



中华人民共和国国家标准

GB/T 14454.13—2008

代替 GB/T 14454.13—1993, GB/T 14454.16~14454.17—1993

香料 羰值和羰基化合物含量的测定

Fragrance/Flavor substances—

Determination of carbonyl value and carbonyl compounds content

(ISO 1271:1983, Essential oils—Determination of carbonyl value—

Free hydroxylamine method; ISO 1279:1996, Essential oils—

Determination of carbonyl value—

Potentiometric methods using hydroxylammonium chloride, MOD)

2008-07-15 发布

2008-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

GB/T 14454《香料通用试验方法》由下列部分组成：

- 第1部分：香料 试样制备；
- 第2部分：香料 香气评定法；
- 第4部分：香料 折光指数的测定；
- 第5部分：香料 旋光度的测定；
- 第6部分：香料 蒸发后残留物含量的评估；
- 第7部分：香料 冻点的测定；
- 第11部分：香料 含酚量的测定；
- 第12部分：香料 微量氯测定法；
- 第13部分：香料 羰值和羰基化合物含量的测定；
- 第14部分：香料 标准溶液、试液和指示液的制备；
- 第15部分：黄樟油 黄樟素和异黄樟素含量的测定 填充柱气相色谱法。

本部分为 GB/T 14454 的第 13 部分。

本部分修改采用 ISO 1271:1983《精油 羰值的测定 游离羟胺法》和 ISO 1279:1996《精油 羰值的测定 盐酸羟胺电位法》。本部分与 ISO 1271:1983 和 ISO 1279:1996 相比，主要技术差异如下：

- 删除了 ISO 1271:1983 和 ISO 1279:1996 的取样方法；
- 增加了附录 B。

本部分是对 GB/T 14454.13—1993《香料 羰基化合物含量的测定 中性亚硫酸钠法》、GB/T 14454.16—1993《香料 羰值和羰基化合物含量的测定 盐酸羟胺法》、GB/T 14454.17—1993《香料 羰值和羰基化合物含量的测定 游离羟胺法》的合并与修订。本部分与 GB/T 14454.13—1993、GB/T 14454.16—1993、GB/T 14454.17—1993 相比，主要变化如下：

- 在第一法中增加了试样制备和用盐酸羟胺热法肟化酮类的方法；
- 在第二法中增加了试样制备和附录 A。

本部分的附录 A 是规范性附录，附录 B 是资料性附录。

本部分由中国轻工业联合会提出。

本部分由全国香料香精化妆品标准化技术委员会归口。

本部分由上海香料研究所负责起草。

本部分主要起草人：徐易、倪宪忠、曹怡、金其璋。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14454.13—1993；
- GB/T 14454.16~14454.17—1993。

香料 羰值和羰基化合物含量的测定

1 范围

GB/T 14454 的本部分的第一法规定了用盐酸羟胺法测定精油羰值和单离及合成香料中羰基化合物含量的方法。

本方法中用盐酸羟胺冷法肟化的方法适用于主要成分为易肟化的醛类或酮类的香料(香茅醛除外,香茅醛需要低温来避免环化和缩醛化现象);用盐酸羟胺热法肟化的方法适用于主要成分为一般难于肟化的酮类的香料。

注 1: 测定含香茅醛的精油用游离羟胺法。见第二法。

注 2: 有关含易肟化的醛类或酮类的精油为柠檬草油、柑果子油、芸香油等。

注 3: 有关含难肟化的甲基酮类的精油为香根油、鼠尾草油、白蒿油等。

GB/T 14454 的本部分的第二法规定了用游离羟胺法测定精油羰值和单离及合成香料中羰基化合物含量的方法。

本方法适用于含有采用第一法所规定的方法不易转化为肟化合物的羰基化合物(尤其是酮类,但甲基酮类除外)的香料,不适用于含有大量酯类或对碱敏感组分的香料。

GB/T 14454 的本部分的第三法规定了用中性亚硫酸钠法测定香料中羰基化合物含量的方法,适用于醛类及某些酮类香料羰基化合物含量的测定。

有关香料产品标准中将规定采用本部分的哪种方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 14454 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分。然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 14454.1 香料 试样制备(GB/T 14454.1—2008,ISO 356:1996,MOD)

GB/T 14454.14 香料 标准溶液、试液和指示液的制备

3 术语和定义

下列术语和定义适用于 GB/T 14454 的本部分。

3.1

羰值 carbonyl value

中和 1 g 香料与盐酸羟胺经肟化反应释放出的盐酸时所需的氢氧化钾的毫克数。

注: 肟是羰基化合物和羟胺反应的产物。

第一法 盐酸羟胺法

4 用盐酸羟胺冷法肟化的方法

4.1 原理

羰基化合物与盐酸羟胺反应转化成肟。

用氢氧化钠标准溶液滴定这一反应释放出的盐酸。

4.2 试剂

所用试剂均为分析纯试剂,水为蒸馏水或纯度相当的水。制备方法除特别规定外,应按 GB/T 14454.14 执行。

4.2.1 氢氧化钠标准溶液, $c(\text{KOH}) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。

4.2.2 溴酚蓝指示液。

4.2.3 盐酸羟胺溶液。

4.3 仪器

实验室常用仪器,特别是下列仪器:

4.3.1 高型烧杯,容量为 100 mL。

4.3.2 锥形瓶,容量为 250 mL。

4.3.3 pH 计。

4.3.4 玻璃电极。

4.3.5 滴定管,容量为 50 mL,有 0.1 mL 的刻度。

4.4 操作程序

4.4.1 试样制备

按 GB/T 14454.1 的要求。

4.4.2 试样量

称取 1 g~1.5 g 香料于高型烧杯(4.3.1)或锥形瓶(4.3.2)中,精确至 0.000 2 g。

注:若要增加试样量,将在有关香料产品标准中规定。

4.4.3 测定

将 50 mL 盐酸羟胺溶液(4.2.3)加入到试样(4.4.2)中,摇匀,在室温静置 1 h 或按有关香料产品标准中规定的时间静置。加入 3 滴溴酚蓝指示液(4.2.2),充分混合。用氢氧化钠标准溶液(4.2.1)滴定至与盐酸羟胺溶液(4.2.3)相同的黄绿色。记录所用的氢氧化钠标准溶液(4.2.1)的体积。

注:对于色泽较深的试样或本身的色泽可能会干扰终点判断时,应采用电位滴定法。将 50 mL 盐酸羟胺溶液(4.2.3)加入到试样(4.4.2)中,摇匀,在室温静置 1 h 或按有关香料产品标准中规定的时间静置。加入 3 滴溴酚蓝指示液(4.2.2),充分混合。溶液中插入玻璃电极(4.3.4),用氢氧化钠标准溶液(4.2.1)滴定至溶液的 pH 值小于 4.20。在测定过程中确保 pH 值不超过 4.20。静置 15 min。用氢氧化钠标准溶液(4.2.1)滴定至终点。终点的 pH 值在 3.4 左右。

4.4.4 结果的表述

4.4.4.1 按式(1)计算羰基化合物的含量 A 以质量分数表示,以指定的醛计:

$$A = \frac{M_r \times V \times c}{10m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

M_r ——有关香料产品标准中规定的醛或酮的相对分子质量;

V ——滴定过程中所耗用的氢氧化钠标准溶液(4.2.1)的体积,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

4.4.4.2 按式(2)计算羰值 B ,用每克精油所耗用的氢氧化钾毫克数表示:

$$B = 56.1 \times \frac{V \times c}{m} \dots\dots\dots(2)$$

V 、 c 、 m 的含义同式(1)。

平行试验结果允许差:

羰值 1.0;羰基化合物含量 0.5%。

5 用盐酸羟胺热法脎化的方法

5.1 原理

羰基化合物与盐酸羟胺反应生成脎。

用氢氧化钠溶液滴定这一反应释放出的盐酸。

5.2 试剂

同 4.2。

5.3 仪器

实验室常用仪器,特别是下列仪器:

5.3.1 滴定管,容量为 50 mL,有 0.1 mL 的刻度。

5.3.2 高型烧杯,容量为 100 mL。

5.3.3 皂化瓶,耐碱玻璃制成,有磨砂瓶口,容量为 100 mL~250 mL,装上一根长至少为 1 m,内径为 1 cm~1.5 cm 的带磨砂口的玻璃空气冷凝器。

5.3.4 pH 计。

5.3.5 玻璃电极。

5.3.6 带磁搅拌的加热器。

5.4 操作程序

5.4.1 试样制备

按 GB/T 14454.1 的要求。

5.4.2 试样量

称取 2 g~2.5 g 香料至皂化瓶(5.3.3)中,精确至 0.000 2 g。见 4.4.2 注。

5.4.3 测定

将 50 mL 盐酸羟胺溶液(4.2.3)加入到试样(5.4.2)中。加入 3 滴溴酚蓝指示液(4.2.2),充分混合。用氢氧化钠标准溶液(4.2.1)滴定至与盐酸羟胺溶液(4.2.3)相同的黄绿色。皂化瓶接上回流管。将皂化瓶放在加热器(5.3.6)上加热并搅拌,使温度适当,足以保持恒定的回流。10 min 后,冷却,加入 3 滴溴酚蓝指示液(4.2.2),用氢氧化钠标准溶液(4.2.1)缓慢滴定至与盐酸羟胺溶液(4.2.3)相同的黄绿色。将皂化瓶放到加热器上。每 10 min 重复此操作,直到所加的氢氧化钠标准溶液可保证已到滴定终点。

注 1: 对于色泽较深的试样或本身的色泽可能会干扰终点判断时,应采用电位滴定法。将 50 mL 盐酸羟胺溶液(4.2.3)加入到试样(5.4.2)中,充分混合。溶液中插入玻璃电极(5.3.5)。用氢氧化钠标准溶液(4.2.1)滴定至溶液的 pH 值小于 4.20。皂化瓶接上回流管。将皂化瓶放在加热器(5.3.6)上加热并搅拌,使温度适当,足以保持恒定的回流。10 min 后,冷却,加入 3 滴溴酚蓝指示液(4.2.2),用氢氧化钠标准溶液(4.2.1)缓慢滴定至溶液的 pH 值小于 4.20。在测定过程中确保 pH 值不超过 4.20。当溶液颜色开始改变,停止滴定。将皂化瓶放到加热器上。每 10 min 重复此操作,直到所加的氢氧化钠标准溶液可保证已到滴定终点。

注 2: 测定时间通常为 2 h。但对于某些香料,此时间是不够的。在此情况下,继续测定,直到当量点出现。以滴定过程中所用氢氧化钾标准溶液(4.2.1)的体积为函数,绘出 pH 曲线图: $\text{pH} = f(V)$ 。记录当量点。

5.4.4 结果的表述

按式(1)计算羰基化合物的含量。

按式(2)计算羰值。

6 试验报告

试验报告应包括:

——所用的测试方法;

——所得到的测试结果;

——如果重复性已得到核实,最后所得到的结果。

试验报告还应该说明本方法中未规定的任何操作条件或被认为可选用的操作条件,以及可能影响测试结果的任何事件。

试验报告应包括对样品的完全鉴别所需要的所有详情。

第二法 游离羟胺法

7 原理

羰基化合物通过与盐酸羟胺和氢氧化钾混合物所释放出的游离羟胺反应转化成肟。

用盐酸标准溶液滴定过量的碱。滴定可用比色滴定法或电位滴定法。

8 试剂

所用试剂均为分析纯试剂,水为蒸馏水或纯度相当的水。制备方法除特别规定外,应按 GB/T 14454.14 执行。

8.1 盐酸标准溶液, $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$ 。

8.2 溴酚蓝指示液。

8.3 羟胺溶液。

9 仪器

实验室常用仪器,特别是下列仪器:

9.1 两种操作技术(比色滴定法和电位滴定法)

9.1.1 皂化瓶,耐碱玻璃制成,有磨砂瓶口,容量为 100 mL~250 mL,装上一根长至少为 1 m,内径为 1 cm~1.5 cm 的带磨砂口的玻璃空气冷凝器。

9.1.2 滴定管,容量为 50 mL 和 100 mL,有 0.1 mL 的刻度。

9.1.3 分析天平。

9.2 电位滴定法

9.2.1 电位仪(最好是记录式电位仪),具有复合玻璃电极。

9.2.2 磁力搅拌器。

10 操作程序

10.1 试样制备

按 GB/T 14454.1 的要求。

10.2 试样量

称取试样于皂化瓶(9.1.1)中,精确至 0.000 2 g,称取的试样量将在有关香料产品标准中规定。

10.3 空白试验

进行测定的同时,用同样的操作程序、同样的试剂,但不加试样进行空白试验。

如用电位滴定法(见 10.4.2),为了在同样的温度下进行操作,应立即进行空白试验。

10.4 测定

10.4.1 比色滴定法

用滴定管(9.1.2)准确加入 75 mL 羟胺溶液(8.3)于装有试样(10.2)的皂化瓶(9.1.1)中,混匀。将盛有混合物的皂化瓶在室温下静置或加热沸腾回流。静置或回流的时间在有关香料产品标准中规定。如使用沸腾回流,在除去回流冷凝器前,应快速冷却。

加入 3 滴溴酚蓝指示液(8.2),用盐酸标准溶液(8.1)滴定至溶液呈绿黄色。滴定应在自然光线充

足的地方进行。

注：此法适用于浅色的香料。对于深色的香料，宜使用电位滴定法(10.4.2)。如无电位仪，应按附录 A 中所述，改变操作程序进行测定。

10.4.2 电位滴定法

用滴定管(9.1.2)准确加入 75 mL 羟胺溶液(8.3)于装有试样(10.2)的皂化瓶(9.1.1)中，混匀。将盛有混合物的皂化瓶在室温下静置或加热沸腾回流。静置或回流的时间在有关香料产品标准中规定。如使用沸腾回流，在除去回流冷凝器前，应快速冷却。

在磁力搅拌器(9.2.2)的搅拌下，用盐酸标准溶液(8.1)进行电位滴定。使用记录式电位仪将大大简化此操作。

从滴定曲线的当量点或从 pH 值变化计算所用的盐酸溶液的体积。必须强调，终点的 pH 值与被测香料有关，不总是相同的。

部分羰基化合物的分子量和反应时间参见附录 B。

11 结果的表述

按式(3)计算羰值 C ，用每克精油所耗用的氢氧化钾毫克数表示：

$$C = 56.1 \times \frac{(V_0 - V_1)}{m} \times c \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

c ——盐酸标准溶液(8.1)的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m ——试样的质量(10.2)，单位为克(g)；

V_0 ——空白试验(10.3)中所耗用的盐酸标准溶液(8.1)的体积，单位为毫升(mL)；

V_1 ——测定(10.4)中所耗用的盐酸标准溶液(8.1)的体积，单位为毫升(mL)。

按式(4)计算羰基化合物的含量 D ，以质量分数表示，以指定的醛或酮计：

$$D = \frac{M_r(V_0 - V_1)}{10m} \times c \quad \dots\dots\dots(4)$$

c 、 m 、 V_0 、 V_1 的意义同式(3)。

M_r ——有关香料产品标准中所规定的醛或酮的相对分子质量。

计算结果保留两位有效数字。

平行试验结果允许差：羰值 1.0；羰基化合物含量 0.5%。

12 试验报告

试验报告应包括：

——所用的测试方法；

——所得到的测试结果；

——如果重复性已得到核实，最后所得到的结果。

试验报告还应该说明本方法中未规定的任何操作条件或被认为可选用的操作条件，以及可能影响测试结果的任何事件。

试验报告应包括对样品的完全鉴别所需要的所有详情。

第三法 中性亚硫酸钠法

13 原理

用中性亚硫酸钠溶液与醛或酮在沸水浴中反应释放出氢氧化钠，逐渐用酸中和使反应完全。

14 试剂

所用试剂均为分析纯试剂,水为蒸馏水或纯度相当的水。制备方法除特别规定外,应按 GB/T 14454.14 执行。

14.1 中性亚硫酸钠饱和溶液:以酚酞为指示液,在澄清的亚硫酸钠饱和溶液中加入亚硫酸氢钠溶液(30%)使呈中性。该试剂在使用时应新鲜配制并过滤。

14.2 乙酸水溶液(1:1)。

14.3 酚酞指示液。

15 仪器

实验室常用仪器,特别是下列仪器:

15.1 醛瓶,150 mL,颈部长约 150 mm,具 10 mL 刻度和 0.1 mL 分刻度。刻度的零线应稍高于圆筒形颈部的底处,圆锥形壁和垂直颈部构成的角度约为 30°。

15.2 移液管,10 mL。

15.3 沸水浴。

16 操作程序

16.1 试样制备

按 GB/T 14454.1 的要求。

16.2 测定

用移液管(15.2)吸取干燥并经过滤的试样 10 mL,注入醛瓶(15.1)中。加入 75 mL 中性亚硫酸钠饱和溶液(14.1),振摇使之混合。加入 2 滴酚酞指示液(14.3),随即置于沸水浴中不断振荡。当粉红色显现时,加入数滴乙酸水溶液(14.2),使瓶内混合液的粉红色褪去,重复加热振荡。当粉红色不再显现时,再加入数滴酚酞指示液(14.3),继续加热 15 min。如不再显现粉红色时,取出,冷却至室温。如仍有粉红色呈现,则再加热振荡并滴加乙酸水溶液(14.2)至粉红色褪去。取出,冷却至室温,当油层与溶液完全分开后,加入一定量的中性亚硫酸钠饱和溶液(14.1),使油层全部升至瓶颈刻度处,读取油层的毫升数。

17 结果的表述

按式(5)计算醛或酮含量 x ,以 % 表示:

$$x = \frac{V - V_1}{V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

V ——试样的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——油层的体积,单位为毫升(mL)。

平行试验结果允许差为 1%。

注 1: 如试样中含有金属杂质,则将试样摇匀后取约 50 mL,再加约 0.5 g 酒石酸,搅和静置后过滤备用。

注 2: 如有油滴粘附瓶壁时,可将瓶置于掌心快速旋转或轻敲瓶壁,使油滴全部上升至瓶颈。

注 3: 冷却至室温时,有时会发现少量亚硫酸盐加成物从溶液中沉淀出来,而且往往留存在油层和溶液层之间,这样使读取毫升数时发生困难。可用滴管沿细颈内壁滴加几滴水,以使油层和溶液层分离清晰。

18 试验报告

试验报告应包括:

- 所用的测试方法；
- 所得到的测试结果；
- 如果重复性已得到核实,最后所得到的结果。

试验报告还应该说明本方法中未规定的任何操作条件或被认为可选用的操作条件,以及可能影响测试结果的任何事件。

试验报告应包括对样品的完全鉴别所需要的所有详情。

附录 A

(规范性附录)

深色香料测定的操作程序

当不能使用电位滴定法对深色香料进行测定时,可采用下述的操作程序。

用滴定管(9.1.2)移取 75 mL 羟胺溶液(8.3)于皂化瓶(9.1.1)甲中,混匀。

将此混合物倾入另一盛有试样的皂化瓶(9.1.1)乙中。保留皂化瓶甲不要清洗。将盛有混合物的皂化瓶乙静置或在沸腾状态下回流。静置或回流的时间在各有关香料产品标准中规定。如使用沸腾回流,在除去回流冷凝器前,应快速冷却。

用盐酸标准溶液(8.1)滴定至溶液呈绿黄色。

将皂化瓶乙中的溶液倾出约一半至保留的皂化瓶甲内,中和至溶液呈柠檬黄色,再将此溶液倾入皂化瓶乙中,混匀,再将混合物的一半倾入皂化瓶甲中。

如此重复操作直到滴加两滴盐酸标准溶液(8.1)于两皂化瓶任一之中,对比另一皂化瓶中的溶液的色泽不再有变化为止。

附 录 B

(资料性附录)

部分羰基化合物的分子量和反应时间

B.1 精油部分见表 B.1。

表 B.1

名称	主要羰基化合物		反应时间/ h
	名称	分子量	
山苍子油	柠檬醛	152.24	1(室温)
香茅油	香茅醛	154.25	1(室温)
薄荷油	薄荷酮	154.25	1(加热回流)
柠檬草油	柠檬醛	152.24	1(室温)
柑橘油	癸醛	156.27	1(室温)

B.2 单离及合成香料部分见表 B.2。

表 B.2

名称	分子量	试样量/g	反应时间/h
洋茉莉醛	150.14	1.0	1(室温)
紫罗兰酮	192.30	1.5	1(加热回流)
柠檬醛	152.24	1.0	1(室温)
香茅醛	154.25	1.0	1(室温)
薄荷酮	154.25	1.5	1(加热回流)
癸醛	156.27	1.0	1(室温)
苯甲醛	106.13	1.0	1(室温)
苯乙酮	120.15	1.0	1(加热回流)
庚醛	114.19	1.0	1(室温)
桂醛	132.16	1.0	1(室温)
α -戊基肉桂醛	202.30	1.0	1(加热控制 88℃~90℃微沸回流)
对甲氧基苯乙酮	150.18	1.0	1(加热回流)
对甲基苯乙酮	134.18	1.0	1(加热回流)
羟基香茅醛	172.27	1.0	1(加热回流)
甲基庚烯酮	126.20	1.0	1(加热回流)

注：室温指 20℃~30℃。