



中华人民共和国国家标准

GB/T 14455.7—2008

代替 GB/T 14455.7~14455.8—1993, GB/T 14457.6—1993, GB/T 14457.8—1993

香料 乙酰化后酯值的测定和游离醇与 总醇含量的评估

**Fragrance/Flavor substances—Determination of ester value after acetylation and
evaluation of free alcohols and total alcohols content**

[ISO 1241:1996, Essential oils—Determination of ester values, before and after
acetylation, and evaluation of the contents of free and total alcohols;
ISO 3794:1976, Essential oils(containing tertiary alcohols)—Estimation of free
alcohols content by determination of ester value after acetylation, 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 14455《香料通用试验方法》由下列部分组成：

- 第1部分：精油 命名原则；
- 第3部分：香料 乙醇中溶解(混)度的评估；
- 第5部分：香料 酸值或含酸量的测定；
- 第6部分：香料 酯值或含酯量的测定；
- 第7部分：香料 乙酰化后酯值的测定和游离醇与总醇含量的评估。

本部分为 GB/T 14455 的第7部分。

本部分修改采用 ISO 1241:1996《精油 乙酰化前后酯值的测定和游离醇与总醇含量的评估》和 ISO 3794:1976《精油(含叔醇) 用乙酰化后酯值的测定评估游离醇含量》。本部分与 ISO 1241:1996 和 ISO 3794:1976 相比，主要技术差异如下：

- 删除了 ISO 1241:1996 和 ISO 3794:1976 的取样方法；
- 增加了单离及合成香料含醇量的测定方法及附录 A。

本部分是对 GB/T 14455.7—1993《精油 乙酰化后酯值的测定和游离醇与总醇含量的评估》、GB/T 14455.8—1993《精油(含叔醇) 乙酰化后酯值的测定和游离醇含量的评估》、GB/T 14457.6—1993《单离及合成香料 伯醇或仲醇含量的测定 乙酰化法》、GB/T 14457.8—1993《单离及合成香料 叔醇含量的测定 氯乙酰-二甲基苯胺法》的合并与修订。本部分与 GB/T 14455.7~14455.8—1993、GB/T 14457.6—1993、GB/T 14457.8—1993 相比，主要是增加了试验报告的相关内容。

本部分的附录 A 为资料性附录。

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：杜世祥、徐易、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 14455.7~14455.8—1993；
- GB/T 14457.6—1993；
- GB/T 14457.8—1993。

香料 乙酰化后酯值的测定和游离醇与总醇含量的评估

1 范围

GB/T 14455 的本部分的第一法规定了通过测定在乙酸钠存在下,用乙酸酐乙酰化试样前后的酯值来评估精油中游离醇和总醇含量及测定单离及合成香料含醇量的方法。

本方法不适用于含有较多叔醇的精油(如芳樟醇和松油醇)、叔醇,因叔醇不能被完全乙酰化;亦不适用于含有较多酚类、内酯类、醛类和易烯醇化的酮类的精油,因除游离醇外,这些成分也会被乙酰化。

GB/T 14455 的本部分的第二法规定了通过测定在 *N,N*-二甲基苯胺存在下,用乙酰氯和乙酸酐乙酰化试样前后的酯值来评估精油中游离醇含量及测定单离及合成香料含醇量的方法。

本方法适用于含有明显量叔醇的精油(如芳樟醇和松油醇)、叔醇,不适用于含有明显量酚类、邻氨基苯甲酸酯类、内酯类、醛类的精油和伯醇、仲醇。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 14455 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

GB/T 14455.6 香料 酯值或含酯量的测定(GB/T 14455.6—2008,ISO 709:2001,MOD)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于 GB/T 14455 的本部分。

3.1

酯值 ester value

中和 1 g 香料所含的酯在水解后释放出的酸所需的氢氧化钾毫克数。

3.2

乙酰化后酯值 ester value after acetylation

中和 1 g 乙酰化香料中所含的酯在水解后释放出的酸所需的氢氧化钾毫克数。

第一法 乙酰化法

4 原理

4.1 按照 GB/T 14455.6 测定酯值。

4.2 在乙酸钠存在下,用乙酸酐使香料乙酰化。乙酰化后的香料经分离和干燥,按照 GB/T 14455.6 测定酯值。

4.3 从乙酰化前和乙酰化后的酯值计算游离醇、结合醇和总醇的含量。

5 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。

- 5.1 中性分析纯乙醇。
- 5.2 氢氧化钾乙醇溶液, $c(\text{KOH})=0.5 \text{ mol/L}$ 。
- 5.3 盐酸标准溶液, $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$ 。
- 5.4 酚酞指示液,或当精油中含有酚基团时,用酚红指示液。
- 5.5 乙酸酐,含量不低于 98%。
- 5.6 无水乙酸钠,新熔化并经粉碎。
- 5.7 氯化钠,饱和溶液。
- 5.8 碳酸钠-氯化钠溶液,称取 20 g 无水碳酸钠,用饱和氯化钠溶液溶解,再以饱和氯化钠溶液稀释至 1 L,过滤后备用。
- 5.9 无水硫酸镁或无水硫酸钠,新干燥并经粉碎。
- 5.10 石蕊试纸。

6 仪器

实验室常用仪器,特别是下列仪器:

- 6.1 乙酰化装置:包括一个有磨砂瓶口的容量为 100 mL~250 mL 的乙酰化瓶,装有一根长至少为 1 m,内径为 1 cm~1.5 cm 的带磨砂口的玻璃管作为空气冷凝器。
乙酰化瓶和回流冷凝器在使用前应小心干燥。
- 6.2 量筒,容量为 10 mL,刻度为 0.1 mL。
- 6.3 量筒,容量为 50 mL,刻度为 1 mL。
- 6.4 水浴,温度能控制在 40 °C~50 °C。
- 6.5 加热装置,能保持乙酸酐沸腾而不发生局部过热现象。
- 6.6 分液漏斗,容量至少为 250 mL。
- 6.7 皂化装置,包括一个容量为 100 mL~250 mL 的耐碱玻璃烧瓶,装有一根长至少 1 m,内径至少为 10 mm 的回流冷凝器。
- 6.8 滴定管,容量为 50 mL,刻度为 0.1 mL。
- 6.9 分析天平。

7 操作程序

7.1 试样制备

按 GB/T 14454.1 的要求。

7.2 乙酰化前酯值的测定(精油)

按照 GB/T 14455.6 测定乙酰化前的酯值。

7.3 乙酰化

将约 10 mL 试样(7.1)、10 mL 乙酸酐(5.5)和 2 g 无水乙酸钠(5.6)置于乙酰化瓶(6.1)中混合。加入几粒沸石碎片或瓷片并装上回流冷凝器。

将乙酰化瓶置于加热装置(6.5)中加热,平稳地将液体回流 2 h(精油)或 1 h(单离及合成香料),或按照有关香料产品标准中规定的时间回流。

回流结束后,将液体冷却。加入 50 mL 蒸馏水,在水浴(6.4)中加热,温度控制在 40 °C~50 °C,持续 15 min 并不断振摇。冷却至室温后,拆去回流冷凝器,将液体倾入分液漏斗(6.6)中。用水洗涤乙酰

化瓶两次,每次用量 10 mL,洗涤液并入分液漏斗中。待油、水两相完全分开后,排去水相。

用下列物质依次洗涤油相,洗涤时要不断振摇:

- a) 50 mL 氯化钠溶液(5.7);
- b) 50 mL 碳酸钠-氯化钠溶液(5.8);
- c) 50 mL 氯化钠溶液(5.7);
- d) 20 mL 水。

若洗涤完全,洗液对石蕊试纸(5.10)应呈中性。将油相注入一只干燥的锥形瓶中,并加入不少于 3 g 的无水硫酸镁或无水硫酸钠(5.9),至少在 15 min 内振摇数次。过滤。重复操作,再加入约 3 g 无水硫酸镁或无水硫酸钠,直至乙酰化后试样不含水分为止。

注: 10 mL 试样、10 mL 乙酸酐和 2 g 无水乙酸钠的配比适合于分子量为 140 以上的醇;对分子量较低的醇如苧醇、苯乙醇等,应改用 12 mL~15 mL 乙酸酐。相对密度大于水的乙酰化试样,最后应以氯化钠饱和溶液代替蒸馏水进行洗涤。

7.4 乙酰化后酯值的测定

按照 GB/T 14455.6 进行测定。称取乙酰化后试样约 2 g,氢氧化钾乙醇溶液(5.2)的用量为 50 mL,回流时间为 1 h 或按有关香料产品标准中规定的时间。

8 结果的表述

8.1 按式(1)计算乙酰化后酯值 E_2 :

$$E_2 = \frac{56.1}{m}(V'_0 - V'_1) \times c \quad \dots\dots\dots (1)$$

8.2 按式(2)计算游离醇的含量 A ,以%表示,以指定的醇计:

$$A = \frac{M_r(E_2 - E_1)}{561 - 0.42E_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

注:此公式考虑了在乙酰化过程中试样质量的增加。

8.3 按式(3)计算结合醇的含量 B ,以%表示,以指定的醇计:

$$B = \frac{M_r \times E_1}{561} \quad \dots\dots\dots (3)$$

8.4 将 8.2 和 8.3 计算得到的质量分数相加,可得总醇含量的质量分数,以指定的醇计。

8.5 按式(4)计算单离及合成香料含醇量 X ,以%表示:

$$X = \frac{(V'_0 - V'_1) \times c \times M_r}{10[m - (V'_0 - V'_1) \times c \times 0.042]} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m ——乙酰化后试样的质量,单位为克(g);

V'_0 ——空白试验所耗用的盐酸溶液(5.3)的体积,单位为毫升(mL);

V'_1 ——乙酰化后测酯值所耗用的盐酸溶液(5.3)的体积,单位为毫升(mL);

M_r ——醇的相对分子质量,在有关香料产品标准中规定;

E_1 ——按照 GB/T 14455.6 计算得到的乙酰化前(7.2)的酯值;

E_2 ——按照 GB/T 14455.6 计算得到的乙酰化后(7.4)的酯值;

c ——盐酸溶液(5.3)的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.042——与 1.00 mL 盐酸溶液(5.3)相当的以克表示的乙酸酯与醇的质量之差。

平行试验结果允许差为 0.5%。

9 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 乙酰氯-二甲基苯胺法

10 原理

10.1 按照 GB/T 14455.6 测定酯值。

10.2 在 *N,N*-二甲基苯胺存在下，用乙酰氯和乙酸酐使香料乙酰化。乙酰化后的香料经分离和干燥，按照 GB/T 14455.6 测定酯值。

10.3 从乙酰化前和乙酰化后的酯值计算游离醇、结合醇和总醇的含量。

11 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。

- 11.1 乙酰氯，含量不低于 99%。纯度检查法参见附录 A。
- 11.2 *N,N*-二甲基苯胺，新蒸馏且不含单甲基苯胺和苯胺。
- 11.3 乙酸酐，含量不低于 98%。
- 11.4 无水硫酸镁或无水硫酸钠，新干燥并经粉碎。
- 11.5 硫酸钠溶液，100 g/L。
- 11.6 盐酸溶液，5 份盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)用硫酸钠溶液(11.5)稀释至 100 份(以体积计)。
- 11.7 碳酸氢钠溶液，50 g 碳酸氢钠溶于 1 L 硫酸钠溶液(11.5)中。
- 11.8 硫酸溶液，5%。
- 11.9 氯化钠饱和溶液。
- 11.10 碳酸钠溶液，10%。
- 11.11 氢氧化钾乙醇溶液， $c(\text{KOH})=0.5$ mol/L。
- 11.12 盐酸标准溶液， $c(\text{HCl})=0.5$ mol/L。
- 11.13 石蕊试纸。
- 11.14 酚酞指示液。

12 仪器

实验室常用仪器，特别是下列仪器：

12.1 乙酰化装置：包括一个有磨砂瓶口的容量为 100 mL~250 mL 的乙酰化瓶，装有一根长至少为 1 m，内径为 1 cm~1.5 cm 的带磨砂口的玻璃管作为空气冷凝器。

乙酰化瓶和回流冷凝器在使用前应小心干燥。

- 12.2 量筒，容量为 10 mL。
- 12.3 量筒，容量为 50 mL。
- 12.4 冰水浴。
- 12.5 水浴，温度能控制在 $(50\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 。
- 12.6 沸水浴。

12.7 分液漏斗,容量至少为 250 mL。

12.8 皂化装置,包括一个容量为 100 mL~250 mL 的耐碱玻璃烧瓶,装有一根长至少 1 m,内径至少为 10 mm 的回流冷凝器。

12.9 滴定管,容量为 50 mL,刻度为 0.1 mL。

13 操作程序

13.1 试样制备

按 GB/T 14454.1 的要求。

13.2 乙酰化前酯值的测定(精油)

按照 GB/T 14455.6 测定乙酰化前的酯值。

13.3 乙酰化

用量筒(12.2)量取 10 mL 精油,倾入乙酰化瓶(12.1)。加入 20 mL *N,N*-二甲基苯胺(11.2),充分混合并在冰水浴(12.4)中冷却。

保持乙酰化瓶在冰水浴中,加入 8 mL 乙酰氯(11.1)和 5 mL 乙酸酐(11.3)。从冰水浴中取出乙酰化瓶,在室温放置 30 min,然后将乙酰化瓶放入温度为(50±1)℃的水浴(12.5)内,保持 4 h。瓶底离浴底不少于 10 mm,液面应低于水面 20 mm~30 mm。

取出,冷却至室温,将液体倒入分液漏斗(12.7)中。

精油用下法洗涤油相:

- a) 每次用 75 mL 硫酸钠溶液(11.5)洗涤两次;
- b) 每次用 50 mL 盐酸溶液(11.6)洗涤,至少五次,直至洗液中无二甲基苯胺;

注:二甲基苯胺检查法是在 15 mL 盐酸洗涤液中加入 2 滴饱和的高锰酸钾溶液,剧烈振摇,如在少于 15 s 中呈现橘黄色,则表示尚有二甲基苯胺存在。

- c) 每次用 25 mL 碳酸氢钠溶液(11.7)洗涤两次;
- d) 每次用 25 mL 硫酸钠溶液(11.5)洗涤两次。

单离及合成香料用下法洗涤油相:

- a) 每次用 75 mL 冰氯化钠饱和溶液(11.9)洗涤三次;
- b) 每次用 25 mL 硫酸溶液(11.8)洗涤,至少五次,直至洗液中无二甲基苯胺;

注:二甲基苯胺检查法是将洗液加入到重铬酸钾溶液中。如加入洗液后 5 min,重铬酸钾溶液色泽不变(与空白对照),则表示无二甲基苯胺存在。

- c) 用 10 mL 碳酸钠溶液(11.10)洗涤一次;
- d) 每次用 50 mL 氯化钠饱和溶液(11.9)洗涤两次;
- e) 用 50 mL 蒸馏水洗涤数次。

每次在加入洗涤液后,均应强烈振摇 30 s,然后放置直至完全分层。最后一次分层操作,用石蕊试纸(11.13)检查水层,应呈中性。

将油相注入一干燥的锥形瓶中,用无水硫酸镁或无水硫酸钠(11.4)干燥后过滤。

13.4 乙酰化后酯值的测定

按照 GB/T 14455.6 进行测定。称取乙酰化后试样约 2 g,氢氧化钾乙醇溶液(11.11)的用量为 50 mL,回流时间为 1 h 或按有关香料产品标准中规定的时间。

14 结果的表述

14.1 按式(5)计算游离醇的含量 A ,以%表示,以指定的叔醇计:

$$A = \frac{M_r(E_2 - E_1)}{561 - 0.42E_2} \dots\dots\dots (5)$$

14.2 按式(6)计算结合醇的含最 B ,以%表示,以指定的叔醇计:

$$B = \frac{M_r \times E_1}{561} \dots\dots\dots (6)$$

14.3 将 14.1 和 14.2 计算得到的质量分数相加,可得总醇含量的质量分数,以指定的叔醇计。

14.4 按式(7)计算单离及合成香料含醇量 X ,以%表示:

$$X = \frac{(V'_0 - V'_1) \times c \times M_r}{10[m - (V'_0 - V'_1) \times c \times 0.042]} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

M_r ——醇的相对分子质量,在有关香料的产品标准中规定;

E_1 ——按照 GB/T 14455.6 计算得到的乙酰化前(13.2)精油的酯值;

E_2 ——按照 GB/T 14455.6 计算得到的的乙酰化后(13.4)精油的酯值;

m ——乙酰化后试样的质量,单位为克(g);

V'_0 ——空白试验所耗的盐酸溶液(11.12)的体积,单位为毫升(mL);

V'_1 ——滴定过程所耗用的盐酸溶液(11.12)的体积,单位为毫升(mL);

c ——盐酸溶液(11.12)的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

0.042——与 1.00 mL 盐酸溶液(11.12)相当的以克表示的乙酸酯与醇的质量之差。

平行试验结果允许差为 0.5%。

15 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
(资料性附录)
乙酰氯纯度检查法

A.1 仪器

- A.1.1 定碘瓶:100 mL。
A.1.2 滴定管:25 mL,刻度为 0.1 mL。
A.1.3 量筒。
A.1.4 分析天平。

A.2 试剂

- A.2.1 酚酞指示液。
A.2.2 氢氧化钠标准溶液, $c(\text{NaOH})=1.0 \text{ mol/L}$ 。

A.3 操作程序

用量筒量取 25 mL 蒸馏水置于定碘瓶中称量,滴加 1.7 g~1.8 g 乙酰氯混匀,冷却至室温,再称量。加入数滴酚酞指示液(A.2.1),用氢氧化钠标准溶液(A.2.2)滴定至粉红色。

A.4 结果的表述

按式(A.1)计算乙酰氯含量 Y ,以%表示:

$$Y = \frac{V \times c \times 0.3925}{m} \times 100 \quad \text{.....(A.1)}$$

式中:

V ——试验所耗的氢氧化钠标准溶液(A.2.2)的体积,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准溶液(A.2.2)的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——乙酰氯的质量,单位为克(g);

0.039 25——与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液相当的以克表示的乙酰氯的质量。