



中华人民共和国国家标准

GB/T 26626—2025/ISO 8534:2017

代替 GB/T 26626—2011

动植物油脂 水分含量测定 卡尔费休法(无吡啶)

Animal and vegetable fats and oils—Determination of water content—
Karl Fischer method (pyridine free)

(ISO 8534:2017, IDT)

2025-12-31 发布

2026-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 26626—2011《动植物油脂 水分含量测定 卡尔费休法(无吡啶)》，与 GB/T 26626—2011 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了不适用范围(见第1章)；
- 更改了满足滴定的水的质量范围(见 9.3.5, 2011 年版的 9.3.5.3)。

本文件等同采用 ISO 8534:2017《动植物油脂 水分含量测定 卡尔费休法(无吡啶)》。

本文件做了下列最小限度的编辑性改动：

- 删除了 ISO、IEC 术语数据网址；
- 删除了公式中量的符号的下标；
- 更改了试验报告详细信息的参考文献年代号。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由国家粮食和物资储备局提出。

本文件由全国粮油标准化技术委员会(SAC/TC 270)归口。

本文件起草单位：山东省粮油检测中心、南京财经大学、北京市食品检验研究院(北京市食品安全监控和风险评估中心)、广西壮族自治区粮油质量检验中心、新疆维吾尔自治区粮油产品质量监督检验站、大漠天宇有限公司、梅特勒托利多科技(中国)有限公司。

本文件主要起草人：任凌云、袁建、江媛媛、杨琳琳、李光磊、董斌、李振华、李维克、刘文哲、王雪艳、由志强、张军辉、刘佳盟、陆秀青、刘征、赵琪琪、周启朝、祁昂、袁春伟、郝赫。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2011 年首次发布为 GB/T 26626—2011；
- 本次为第一次修订。

引 言

卡尔费休法测定动植物油脂中的水分有两种不同的方法。本文件详述了卡尔费休容量法,它适用于测定含水量较高(1 mg~100 mg)的样品。

附录 B 详述了库仑滴定法,它比容量法灵敏度更高,适用于测定含水量较低(10 μg~10 mg)的样品。

动植物油脂 水分含量测定

卡尔费休法(无吡啶)

1 范围

本文件描述了动植物油脂中水分含量的卡尔费休(无吡啶)测定方法。

本文件适用于动植物油脂水分含量的测定。

本文件不适用于乳及乳制品(或从乳及乳制品中提炼的油脂)水分含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 661 动植物油脂 试样的制备(Animal and vegetable fats and oils—Preparation of test sample)

注: GB/T 15687—2008 动植物油脂 试样的制备(ISO 661:2003, IDT)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

水分含量 water content

在本文件规定条件下,所测定的 100 g 样品中所含水的克数。

注: 水分含量以质量分数来表示。

4 原理

溶解的油脂被碘滴定,二氧化硫(SO₂)在有水存在的条件下被碘氧化,反应方程式如下:



醇与二氧化硫和含氮氨碱(RN)反应形成一种中间体甲基亚硫酸盐,随后被碘氧化成甲基硫酸盐,氧化反应同时消耗样品中的水,终点以电位来监测。

5 试剂

警告:应遵照当地对有害物质处理的规定。应遵照相关技术、组织以及人身安全的规定。

5.1 卡尔费休试剂

5.1.1 容量法卡尔费休试剂分为单组分试剂和双组分试剂。可使用预先配制好的卡尔费休试剂,卡尔

费休试剂的滴定度应满足每毫升卡尔费休试剂滴定 1 mg~2 mg 水。

5.1.2 单组分试剂

滴定液含有所需的所有反应物,即碘、二氧化硫和咪唑,均溶解在适当的醇溶液中。甲醇通常作为工作溶剂加入到滴定池中。

可选无水甲醇作为溶剂,当测定的油脂不易被无水甲醇溶解时,应使用无水甲醇和无水三氯甲烷混合溶液(甲醇含量应至少占体积的 25%,最好占体积的 50%)。

5.1.3 双组分试剂

滴定所需的所有反应物存在于两种不同溶液中。滴定液只含有碘和甲醇,滴定池中的工作溶剂含有其他的卡尔费休的组分。

5.2 水标准溶液

经国家认证并授予标准物质证书的水标准溶液,推荐浓度为 10.0 mg/g(质量分数 1.0%),也可使用其他浓度的水标准溶液。

6 仪器设备

实验室常规仪器,以及下列特殊的仪器。

6.1 卡尔费休测定仪

按照仪器说明书的要求进行安装及日常维护。仪器使用密闭的反应池,不能放在湿度大的环境中,也不能把仪器或待测样品放在靠近水龙头、水池及洗衣机附近。

6.2 分析天平

感量为 0.1 mg。

6.3 注射器(1 mL、2 mL、5 mL、10 mL 和 20 mL)

为了使水标准溶液测定结果准确和可重复,应使用玻璃气密性注射器。水标准溶液浓度为 10.0 mg/g 时,使用 10 mL 的注射器;水标准溶液浓度为 1.00 mg/g 或 0.10 mg/g 时,使用 5 mL 的注射器。除了适合的注射器外,应选择足够长的针头,以便通过仪器密封垫注射到溶液。

7 扦样

实验室收到的样品应具有代表性,并且在运输和储存过程中不应受损和变质。

扦样不是本文件规定的内容,推荐采用 ISO 5555。

8 试样制备

试样制备按 ISO 661 执行。

所取试样的质量根据样品的水分含量来调整,卡尔费休容量法(正文)应使样品含水量在 1 mg~100 mg 之间;卡尔费休库仑法(见附录 B)使样品含水量在 10 μg~10 mg 之间,所使用的卡尔费休仪器和试剂应用水标准溶液在相应的范围内加以验证。若采用容量法测定,滴定所消耗的卡尔费休试剂不

应少于 0.5 mL。

9 操作步骤

9.1 滴定度

9.1.1 应每天测定每瓶卡尔费休试剂的滴定度。

9.1.2 按照说明书的要求对仪器进行校正。

9.1.3 向滴定池中加入 20 mL~40 mL 工作溶剂(5.1)至浸过铂电极。

9.1.4 滴定至终点。

注意:不要过度滴定。

9.1.5 用注射器(6.3)吸取水标准溶液(5.2)测定滴定液的滴定度,水标准溶液的质量以减量法称量。

打开安瓿瓶,吸取少量水标准溶液(1 mL~2 mL)润洗注射器并弃去,然后立刻用注射器吸取约 1 g 的水标准溶液(精确到 0.1 mg),排出气泡,放在分析天平(6.2)上称量。当天平读数稳定后,将天平调零。将水标准溶液注射到密闭的滴定池中。将注射器放回天平,记录注入水的质量(精确到 0.1 mg),此质量值的绝对值为样品质量。将样品质量输入仪器。

9.1.6 开始滴定,到达终点时记录滴定度。有些仪器需根据显示的水分计算出滴定度。

9.1.7 滴定度测定至少做三次平行试验,计算其算术平均值。

9.1.8 将新测定的卡尔费休试剂的滴定度重新输入仪器。

滴定度 ρ ,单位为毫克每毫升(mg/mL),按式(2)计算:

$$\rho = \frac{m \times w}{V} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m ——水标准溶液的质量,单位为克(g);

w ——水标准溶液的浓度,单位为毫克每克(mg/g);

V ——消耗的滴定液的体积,单位为毫升(mL)。

9.1.9 同一瓶卡尔费休试剂每天的滴定度不会发生显著变化,如果变化超过 10%则可能存在问题。滴定度测定应在仪器准备好 12 h 内进行,否则要冲洗滴定管并重新装满滴定池。按照说明书的要求更换试剂瓶的干燥剂,可使滴定度的漂移降到最低。

9.2 试样测试

9.2.1 按表 1 所示称样量,用注射器吸取样品注入仪器。滴定所用卡尔费休试剂不应少于 0.5 mL。

表 1 容量法称样量

试样水分含量(质量分数) %	最少称样量 ^a g	试样含水量 mg
0.001	20	0.2
0.01	20	2
0.1	5	5
1	1	10
5	0.2	10

表 1 容量法称样量 (续)

试样水分含量(质量分数) %	最少称样量 ^a g	试样含水量 mg
10	0.1	10
20	0.05	10
^a 准确的称样量取决于所需要的精确度和所用滴定管。但是试样质量不应超过溶剂质量,试样质量与溶剂质量之比最大为 1:1。		

9.2.2 用减量法进行称样。用合适的注射器吸取试样,并置于天平上。天平读数稳定后,将天平调零。立刻将试样注入滴定池。将注射器放回天平,天平读数稳定后,记录其质量(精确到 0.1 mg)。

9.3 测定

9.3.1 向滴定池中加入 20 mL~40 mL 工作溶剂(5.1)至浸过铂电极。

9.3.2 滴定至终点。

注意:不要过度滴定。

9.3.3 按 9.2 的步骤,称量试样并注入滴定池。

9.3.4 滴定至终点,记录试样的水分含量。

9.3.5 工作溶剂最多进行 6 次试样的滴定就要重新更换并进行预滴定(9.1.3~9.1.4 的步骤)。如果出现沉淀,说明试样没有完全溶解,应更换工作溶剂。如果滴定池中的工作溶剂测定两次试样的间隔超过 10 min,要预滴定工作溶剂。在双组分溶剂体系中,加到滴定池的工作溶剂的量决定了被滴定的最大水量,工作溶剂的量应能满足滴定 60 mg~100 mg 的水。更换和预滴定工作溶剂之前,所能滴定的试样数目取决于样品的溶解性、双组分试剂体积和滴定池的容量。在应用双组分试剂时,加入工作溶剂的原始体积决定了能被滴定的水的最大量。由于水分含量、滴定液滴定度以及样品溶解性的不同而加入工作溶剂的体积有所变化,选择 6 次测试只是给出一个参考。

10 结果表示

仪器按式(3)自动完成结果计算。

$$w = \frac{V \times \rho \times 100}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

w ——试样的水分含量,单位为克每百克(g/100 g);

V ——滴定液消耗的体积,单位为毫升(mL);

ρ ——滴定度(每毫升试剂相当的水量),单位为毫克每毫升(mg/mL);

m ——试样质量,单位为克(g)。

11 精密度

11.1 联合实验室测试

附录 A 汇集了本方法联合实验室试验数据的精密度。对于其他浓度范围和测试对象来说,这些试验数据可能不适用。

11.2 重复性

在同一个实验室,由同一操作者使用相同的设备,按相同的测定方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值大于表 A.1 中重复性限 r 的情况不应超过 5%。

11.3 再现性

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按相同的测定方法,对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值大于表 A.1 中再现性限 R 的情况不应超过 5%。

12 试验报告

试验报告应至少包括以下信息:

- 测试样品所需的有关信息;
- 如果知道扦样方法,则注明;
- 涉及本文件的检验方法;
- 获得的测定结果;
- 如检验了重复性,列出最终结果;
- 本文件中没有具体说明的,或者认为是可选择的,以及所有可能影响结果的操作步骤。

关于试验报告的详细信息,见 ISO/IEC 17025:2017 中 5.10。

附 录 A

(资料性)

容量法联合实验室测试结果

5 个国家 22 个实验室进行了以下样品的国际联合测试：

- A 水分含量 3 %的中碳链甘油三酯
- E 蓖麻油/植物
- B 样品 A/植物油(1+1)
- F 特级初榨橄榄
- C 样品 A/植物油(1+3)
- G 植物油
- D 蓖麻油
- H 植物油

2006 年德国标准化协会 (DIN) 组织了容量法的国际联合测试, 所得结果按照 ISO 5725-1 和 ISO 5725-2 的要求进行了统计计算以给出精密度数据。结果见表 A.1。

表 A.1 容量法统计结果

样品	A	B	C	D	E	F	G	H
实验室数量 n_p	10	12	12	14	14	14	14	13
剔除离群值后实验室数量 n_p	9	10	10	14	12	12	12	11
可接受结果的数量 n_i	18	20	20	28	24	24	24	22
平均水分含量 $\bar{w}/(\text{g}/100 \text{ g})$	2.939	1.439	0.728	0.295	0.181	0.075	0.044	0.010 4
重复性标准偏差 $S_r/(\text{g}/100 \text{ g})$	0.025	0.015	0.015	0.008	0.003	0.003	0.002	0.001 0
重复性变异系数 $CV(r)/\%$	0.8	1.1	2.1	2.7	1.6	4.4	4.8	10.1
重复性限 $r/(\text{g}/100 \text{ g})$	0.070	0.043	0.043	0.022	0.008	0.009	0.006	0.002 9
再现性标准偏差 $S_R/(\text{g}/100 \text{ g})$	0.144	0.024	0.021	0.022	0.008	0.005	0.005	0.002 7
再现性变异系数 $CV(R)/\%$	4.9	1.7	2.9	7.5	4.2	6.9	10.4	26.4
再现性限 $R/(\text{g}/100 \text{ g})$	0.403	0.068	0.060	0.062	0.021	0.015	0.013	0.007 6

附录 B

(资料性)

库仑法有关信息和数据精密度

本文件(正文)的规定中,容量法用于测定水分含量较高(高水分)的样品,库仑法适用于测定含水量为 $10\ \mu\text{g}$ ~ $10\ \text{mg}$ (低水分)样品。但是,只要样品量合适,两种方法均适用于高水分和低水分样品的测定。卡尔费休库仑法,是通过测定滴定过程中产生的电量(C)来测定水分含量的。电量的计算方法是电流(A)乘以滴定时间(s)。根据法拉第定律,在卡尔费休库仑法中,每生成 $1\ \text{mol}$ 碘,需消耗 $2 \times 96\ 485\ \text{C}$ 电量,同时生成等量水分子。

在卡尔费休库仑法测定水分含量时,与水反应所需的碘是由碘化物在阳极被氧化产生的。替代卡尔费休容量法的试剂,库仑法所需试剂实际上是由仪器内部的反应池产生的。电流通过阳极的试剂就会有碘生成。生成的碘与消耗的电量成比例关系。利用这个原理制成的仪器是非常精密的,通常能实现完全自动化和电脑化。这种仪器包括两个池,阳极池和阴极池,被一个隔膜分开,有铂电极浸入电解液中。反应发生在阳极池。仪器的其余部分便于反应、测定消耗的电量,换算成水分。根据法拉第定律电量和物质的量的换算关系,可准确测定碘的生成量。由于 1 分子水与 1 分子碘反应,可换算出样品的水分含量。

库仑法比容量法更灵敏,可测定低水分含量的样品(见表 B.1),对大气湿度和化学副反应也很灵敏。

表 B.1 库仑法试样称样量

试样水分含量(质量分数) %	最少称样量 g	试样含水量 mg
0.0001	10	0.01
0.001	10	0.1
0.01	5	0.5
0.1	2	2
1	0.2	2

5 个国家 22 个实验室进行了以下样品的国际联合测试:

- | | |
|--------------------|-----------|
| A 水分含量 3% 的中碳链甘油三酯 | E 蓖麻油/植物油 |
| B 样品 A/植物油(1+1) | F 特级初榨橄榄油 |
| C 样品 A/植物油(1+3) | G 植物油 |
| D 蓖麻油 | H 植物油 |

2006 年德国标准化协会(DIN)组织了库仑法的国际联合测试,所得结果按照 ISO 5725-1 和 ISO 5725-2 的要求进行了统计计算以给出精密度数据。结果见表 B.2。

表 B.2 库仑法统计结果

样品	A	B	C	D	E	F	G	H
实验室数量 n_p	11	14	13	14	14	15	15	15

表 B.2 库仑法统计结果 (续)

样品	A	B	C	D	E	F	G	H
剔除离群值后实验室数量 n_p	11	14	10	13	11	12	11	12
可接受结果的数量 n_t	22	28	20	26	22	24	22	24
平均水分含量 $\bar{w}/(\text{g}/100 \text{ g})$	2.994	1.436	0.708	0.284	0.178	0.075 3	0.043 8	0.007 1
重复性标准偏差 $S_r/(\text{g}/100 \text{ g})$	0.041	0.037	0.010	0.006	0.003	0.000 7	0.000 6	0.000 4
重复性变异系数 $CV(r)/\%$	1.4	2.6	1.4	2.3	1.5	0.9	1.3	5.1
重复性限 $r/(\text{g}/100 \text{ g})$	0.116	0.103	0.027	0.018	0.007	0.001 9	0.001 6	0.001 0
再现性标准偏差 $S_R/(\text{g}/100 \text{ g})$	0.214	0.079	0.030	0.013	0.007	0.002 1	0.001 0	0.001 5
再现性变异系数 $CV(R)/\%$	7.1	5.5	4.2	4.6	3.8	2.8	2.3	21.1
再现性限 $R/(\text{g}/100 \text{ g})$	0.599	0.220	0.084	0.036	0.019	0.005 8	0.002 8	0.004 2

参 考 文 献

- [1] ISO 5555 Animal and vegetable fats and oils—Sampling
 - [2] ISO 5725-1 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—
Part 1: General principles and definitions
 - [3] ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—
Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measure-
ment method
 - [4] ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration
laboratories
 - [5] RIEDEL-DE HAEN. Hydranal manual, 2000 edition. Riedel de Haën, Seelze, Germany.
 - [6] DIETRICH A. Karl Fischer titration: II—Standardization, equipment validation, and con-
trol techniques. Am. Lab. 1994, 26 p. 33.
-