

# 电位滴定法测定蜂胶软胶囊酸价

黎汝琴\*, 杨祖伟, 植爱萍, 黄淑玲

(汤臣倍健股份有限公司, 珠海 519040)

**摘要:** **目的** 探索蜂胶软胶囊的酸价测定方法。**方法** 根据蜂胶软胶囊的处方, 取蜂胶粉、白蜂蜡、植物油、抗氧化剂、不含蜂胶粉的混合油脂(内含白蜂蜡、植物油、抗氧化剂)、蜂胶软胶囊, 分别用方法1和方法2测定酸价, 以10 g/L酚酞溶液或电位滴定仪指示终点。**结果** 方法1, 因蜂胶粉的干扰而无法测定蜂胶软胶囊的酸价; 方法2, 以10 g/L酚酞溶液指示终点时, 在滴定过程中会出现黄色, 影响终点的判断, 采用电位滴定仪指示终点, 指示效果明显, 能得到良好的精密度。按方法2测定蜂胶软胶囊酸价, 用电位滴定仪指示终点, 测得不同批次样品重复测定结果的精密度为0.9%~2.6%, 不同批次样品不同时间测定结果的精密度为2.4%~3.7%, 测得回收率为95.6%~105.0%, 平均回收率为100.0%, RSD(%)为3.5%。**结论** 采用方法2, 用电位滴定仪指示终点, 能够很好消除蜂胶软胶囊内容物中蜂胶粉对蜂胶软胶囊酸价测定的干扰, 测定结果精密度良好, 准确度高, 能对蜂胶软胶囊的酸价起到质量控制的目的。

**关键词:** 电位滴定; 蜂胶软胶囊; 酸价

## Determination of acid value of propolis soft capsule by potentiometric titration

LI Ru-Qin\*, YANG Zu-Wei, ZHI Ai-Ping, HUANG Shu-Ling

(By-Health Co., Ltd., Zhuhai 519040, China)

**ABSTRACT: Objective** To explore the determination method of acid value of propolis soft capsule. **Methods** Through analyzing prescription of propolis soft capsule, propolis powder, white beeswax, vegetable oils, antioxidants, mixed oil without propolis powder (including white beeswax, vegetable oils and antioxidants) were determined by method one and method two respectively, and the end-point was indicated by 10 g/L phenolphthalein or potentiometric titrator. **Results** The acid value of propolis soft capsule couldn't be determined by method one, because it was interfered by propolis powder. When indicated the end-point by 10 g/L phenolphthalein, the end-point couldn't be determined by method two because the solution appeared yellow during titration. When indicated the end-point by potentiometric titrator, good precision could be obtained. Determined by method two, and indicated the end-point by potentiometric titrator, the precision of different batches of samples was 0.9%~2.6%, and 2.4%~3.7% at different time points, with the recovery rate of 95.6%~105.0%, the average recovery rate of 100.0%, and RSD of 3.5%. **Conclusions** Acid value of propolis was determined by method two, and indicated the end-point by potentiometric titrator, interfered by propolis powders of propolis soft capsule content could be eliminated. The precision was good, the accuracy was high, and the quality of acid value of propolis soft capsule could be controlled.

**KEY WORDS:** potentiometric titration; propolis soft capsule; acid value

\*通讯作者: 黎汝琴, 生物工程助理工程师, 主要研究方向为保健食品的质量检测。E-mail: 731880063@qq.com

\*Corresponding author: LI Ru-Qin, Biological Engineering, By-Health Co., Ltd, Zhuhai 519040, China. E-mail: 731880063@qq.com

## 1 引言

蜂胶软胶囊是以蜂胶粉为主要原料和植物油作为稀释剂加工而成, 具有辅助降血糖<sup>[1]</sup>、提高免疫力、保护胃黏膜等多种功效。酸价<sup>[2-8]</sup>是评价其卫生质量的重要指标, 酸价过高, 会影响产品的风味、导致人体肠胃不适、腹泻并损害肝脏, 所以控制酸价具有必要的意义。

目前, 国家标准中对酸价测定常用标准为《GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法》<sup>[9]</sup>, 此方法以酚酞指示剂变色为指示终点, 只适用于颜色浅、无颜色干扰的样品, 而蜂胶软胶囊颜色深, 导致终点难以指示。刘瑞兴等<sup>[10]</sup>报道了深色油脂酸价的测定新方法, 采用在深色油脂中添加适量中性饱和食盐水使滴定终点的判断得到改善, 但是有沉淀物存在的情况下, 仍然存在滴定终点难以判断的问题。由于蜂胶软胶囊成分复杂, 蜂胶粉等成份产生沉淀, 影响终点的判断。参考《GB/T 5530-2005 ISO 660-1996 动植物油脂酸值和酸度测定》<sup>[11]</sup>, 采用直接电位滴定法<sup>[12]</sup>, 样品酸价消耗滴定液的体积较大, 难以达到平衡终点, 并且滴定酸价时消耗氢氧化钾滴定液体积产生的不确定度最大<sup>[13]</sup>。李秀梅等<sup>[14]</sup>研究了蜂胶软胶囊酸价测定方法改进, 将蜂胶软胶囊经石油醚提取后溶解, 加饱和氯化钠溶液和酚酞指示液进行滴定, 然而, 终点指示受到颜色干扰, 此方法测得的只是油脂的酸价, 不能代表蜂胶软胶囊的酸价大小。本实验通过研究, 排除蜂胶粉对蜂胶软胶囊酸价测定的干扰, 准确测定蜂胶软胶囊的酸价。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

XA204 分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司), 848 型自动电位滴定液(瑞士万通中国有限公司), 乙醚、95%乙醇、石油醚(30~60℃), 以上试剂均为分析纯, 均由广州化学试剂厂生产, 酚酞(指示剂), 氢氧化钾标准滴定液[c(KOH)=0.05 mol/L], 中性乙醚-乙醇混合液(2:1, V:V)。

### 2.2 试验方法

方法 1: 取混合均匀的内容物, 加 50 mL 中性乙醚-乙醇混合液, 混匀, 用氢氧化钾标准滴定液[c(KOH)=0.05 mol/L]滴定, 以 10 g/L 酚酞溶液或电

位滴定仪指示终点。

计算公式:

$$X = \frac{V \times C \times 56.11}{M}$$

式中:  $X$ —酸价, mgKOH/g;

$V$ —样品消耗氢氧化钾标准溶液的体积, mL;

$M$ —样品的质量, g;

$C$ —氢氧化钾标准溶液的准确浓度, mol/L;

56.11—与 1.0 mL 氢氧化钾滴定液( $C=1.000$  mol/L)相当的氢氧化钾毫克数。

方法 2: 取混合均匀的内容物, 精密加 20 mL 石油醚(30~60℃), 震荡混匀, 8000 r/min 离心 5 min, 倾取上清液, 精密吸取 5 mL 上清液, 加 50 mL 中性乙醚-乙醇混合液, 用氢氧化钾标准滴定液[c(KOH)=0.05 mol/L]滴定, 以 10 g/L 酚酞溶液或电位滴定仪指示终点。

计算公式:

$$X = \frac{V \times C \times V_1 \times 56.11}{M \times V_2}$$

式中:  $X$ —样品的酸价, mg KOH /g;

$C$ —乙醇制氢氧化钾标准滴定液的摩尔浓度, mol/L;

$V$ —乙醇制氢氧化钾标准滴定液消耗的体积, mL;

$V_1$ —精密加 20 mL( $V_1$ )石油醚(沸程 30~60℃)的体积, mL;

$V_2$ —精密吸取 5.0 mL( $V_2$ )上清液的体积, mL;

$M$ —试样的质量, g。

## 3 结果与分析

### 3.1 终点指示方法的选择及样品处理方法的选择

根据蜂胶软胶囊的处方, 取蜂胶粉、白蜂蜡、植物油、抗氧化剂、不含蜂胶粉的混合油脂(内含白蜂蜡、植物油、抗氧化剂)、蜂胶软胶囊, 分别按方法 1 和方法 2 测定酸价, 测定结果见表 1 和表 2

由表 1 可见, 方法 1 测定白蜂蜡、植物油、抗氧化剂、混合油脂的酸价, 采用酚酞为指示剂指示终点和电位滴定仪指示终点, 指示效果明显, 均能得到良好的精密度, 两种指示方法结果差异小; 此方法测定蜂胶粉和蜂胶软胶囊均得不到终点, 表明蜂胶粉严重干扰酸价的检测, 故方法 1 不适合蜂胶软胶囊酸价测定。

表1 方法1 酸价检测结果(mg KOH/g)(n=3)  
Table 1 Test result of acid value by method one (mg KOH/g)(n=3)

	以酚酞为指示剂指示终点	RSD(%)	以电位滴定仪指示终点	RSD(%)
白蜂蜡 1	16.57	2.3	16.75	0.7
白蜂蜡 2	16.22	2.7	16.48	0.5
白蜂蜡 3	16.98	1.8	17.22	0.3
植物油脂 1	0.18	3.2	0.18	1.6
植物油脂 2	0.21	3.5	0.22	1.3
植物油脂 3	0.15	3.5	0.16	1.5
抗氧化剂 1	0.35	3.9	0.37	1.1
抗氧化剂 2	0.42	3.2	0.46	0.9
抗氧化剂 3	0.39	3.1	0.42	1.3
混合油脂 1	1.57	1.5	1.61	0.4
混合油脂 2	1.68	2.1	1.72	0.5
混合油脂 3	1.55	1.3	1.59	0.2
蜂胶粉 1	溶液呈棕色, 无法判断终点	—	无法指示终点	—
蜂胶粉 2	溶液呈棕色, 无法判断终点	—	无法指示终点	—
蜂胶粉 3	溶液呈棕色, 无法判断终点	—	无法指示终点	—
蜂胶软胶囊 1	溶液呈棕色, 无法判断终点	—	无法指示终点	—
蜂胶软胶囊 2	溶液呈棕色, 无法判断终点	—	无法指示终点	—
蜂胶软胶囊 3	溶液呈棕色, 无法判断终点	—	无法指示终点	—

表2 方法2 酸价检测结果(mg KOH/g)(n=3)  
Table 2 Test result of acid value by method two (mg KOH/g)(n=3)

	以酚酞为指示剂指示终点酸价	RSD(%)	以电位滴定仪指示终点酸价	RSD(%)
白蜂蜡 1	16.44	1.5	16.55	0.3
白蜂蜡 2	16.35	1.3	16.57	0.7
白蜂蜡 3	16.77	1.1	16.98	0.2
植物油脂 1	0.19	3.2	0.20	1.1
植物油脂 2	0.20	3.5	0.20	1.2
植物油脂 3	0.14	3.1	0.15	2.0
抗氧化剂 1	0.33	2.5	0.35	1.1
抗氧化剂 2	0.44	3.0	0.46	1.9
抗氧化剂 3	0.37	2.7	0.39	2.3
混合油脂 1	1.62	1.5	1.70	1.7
混合油脂 2	1.55	1.5	1.61	0.9
混合油脂 3	1.60	1.9	1.65	1.5
蜂胶粉 1	有颜色干扰	—	3.25	2.2
蜂胶粉 2	有颜色干扰	—	3.71	1.4
蜂胶粉 3	有颜色干扰	—	3.11	1.5
蜂胶软胶囊 1	有颜色干扰	—	2.57	0.9
蜂胶软胶囊 2	有颜色干扰	—	2.44	2.6
蜂胶软胶囊 3	有颜色干扰	—	2.62	1.7

表 3 不同批次样品不同时间酸价测定结果(mg/g)(n=3)  
Table 3 Test result of acid value of different batches of samples at different time points (mg/g)(n=3)

时间	第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 5 天	第 7 天	平均	RSD(%)
样 1	2.65	2.60	2.74	2.82	2.63	2.69	3.4
样 2	2.77	2.88	2.75	2.76	2.70	2.77	2.4
样 3	2.60	2.67	2.58	2.49	2.74	2.62	3.7

由表 2 可见, 方法 2 测定白蜂蜡、植物油脂、抗氧化剂、混合油脂的酸价, 采用酚酞为指示剂指示终点和电位滴定仪指示终点, 指示效果明显, 均能得到良好的精密度, 两种指示方法结果差异小; 对蜂胶粉和蜂胶软胶囊, 采用酚酞为指示剂指示终点时, 在滴定过程中会出现黄色, 影响终点的判断, 采用电位滴定仪指示终点, 指示效果明显, 能得到良好的精密度。采用方法 2, 用电位滴定仪指示终点, 测定蜂胶软胶囊的酸价可行性好。

由表 1 和表 2 可见, 两种方法测定白蜂蜡、植物油脂、抗氧化剂、混合油脂的酸价差异小, 表明方法 2, 采用电位滴定仪指示终点, 能够用于蜂胶软胶囊的酸价测定。

### 3.2 稳定性实验

采用方法 2, 用电位滴定仪指示终点, 不同批次样品不同时间测定蜂胶软胶囊的酸价, 测定结果见表 3。不同批次样品不同时间测定结果的精密度为 2.4% ~ 3.7%, 表明此方法对蜂胶软胶囊中的酸价测定结果稳定。

### 3.3 准确度测定

用已知酸价的油脂样品混入蜂胶软胶囊内容物, 测得回收率为 95.6% ~ 105.0%, 平均回收率为 100.0%, RSD(%)为 3.5%, 说明此方法具有很好的准确度。

## 4 结 论

采用方法 2, 用电位滴定仪指示终点, 不同批次蜂胶软胶囊的酸价精密度为 0.9% ~ 1.7%, 不同批次样品不同时间段的酸价精密度为 2.4% ~ 3.7%, 回收率为 95.6% ~ 105.0%。此方法能够很好消除蜂胶软胶囊内容物中蜂胶粉对酸价测定的干扰, 测定结果精密度良好, 准确度高, 能对蜂胶软胶囊的酸价起到质量控制的目的。

## 参考文献

- [1] 董捷, 张红城, 胡余明. 蜂胶软胶囊辅助降血脂功能作用研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 600-602.  
Dong J, Zhang HC, Hu YM. Effects of propolis soft capsual on reducing blood lipid of rats [J]. Food Sci, 2008, 29(8): 600-602.
- [2] 国家药典委员会编. 中华人民共和国药典 2010 年版(一部)[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010, 283.  
National Pharmacopoeia Committee. Pharmacopoeia of the People's Republic of China 2010 edition(A volume)[S]. Beijing: Chinese Medical Science and Technology Press, 2010, 283.
- [3] 华永华. 保健食品中酸价测定方法的探讨[J]. 海峡药学, 2014, 3: 81-82.  
Hua YH. Determination method of acid value in health food [J]. Strait Pharm J, 2014, 3: 81-82.
- [4] 王炼, 周宁. 酸价及过氧化值测定中几个问题的探讨[J]. 食品研究与开发, 2002, 23(4): 73-74.  
Wang L, Zhou N. Several problems in the determination of acid value and peroxide value [J]. Food Res Dev, 2002, 23(4): 73-74.
- [5] 赖耀英. 影响油脂酸价检验准确性的因素与对策[J]. 广东科技, 2010, 3(233): 66-67.  
Lai YY. Factors influencing the accuracy of the oil acid value test and countermeasures [J]. Guangdong Sci Technol, 2010, 3(233): 66-67.
- [6] 许颖谭, 晓燕. 两种测定油脂酸价/过氧化值方法的比较分析[J]. 黑龙江粮食, 2007, 3: 35-37.  
Xu YT, Xiao Y. Two methods of detemination of fat acid value/peroxide value of comparative analysis [J]. Heilongjiang Grain, 2007, 3: 35-37.
- [7] 周石洋, 陈玲. 食用油脂中酸价测定的研究[J]. 粮食科技与经济, 2014, 39(4): 37-39.  
Zahou SY, Chen L. The study of the determination of acid value of the edible fat [J]. Grain Sci Technol Eco, 2014, 39(4): 37-39.
- [8] GB/T 5009.56-2003 糕点卫生分析的方法[S].  
GB/T 5009.56-2003 Method for analysis of hygienic standard of pastry [S].
- [9] GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S].  
GB/T 5009.37-2003 Method for analysis of hygienic standard of edible oil [S].

- [10] 刘瑞兴, 吴苏喜. 深色油脂酸价测定新方法的研究[J]. 粮油加工, 2006, 5: 51-53.  
Liu RX, Wu SX. Dark oil acid value measurement research of new methods [J]. Cereals Oil Proc, 2006, 5: 51-53.
- [11] GB/T 5530-2005 ISO660-1996 动植物油脂酸值和酸度测定[S].  
GB/T 5530-2005 ISO660-1996 Animal and vegetable fats and oils--Determination of acid value and acidity [S].
- [12] 吴莉莉, 钟烈铸, 张涛. 库仑滴定测定食品油脂酸价[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(1): 112-114.  
Wu LL, Zhong LC, Zhang T. The coulomb titration determination of food oil acid value [J]. Chem Res App, 2000, 12(1): 112-114.
- [13] 卫祎丽. 食用植物油中酸价测定的不确定度评定[J]. 河南预防医学杂志, 2009, 20(3): 174-176.  
Wei YL. Evaluate uncertainty in determination of acid value of edible oil [J]. Henan J Pre Med, 2009, 20(3): 174-176.
- [14] 李秀梅, 杨堃, 许凯羿, 等. 蜂胶软胶囊酸价测定方法改进[J]. 中国药业, 2014, 23(16): 54-56.  
Li XM, Yang K, Xu KY, *et al.* Propolis soft capsule acid value determination method to improve [J]. China Pharm, 2014, 23(16): 54-56.

(责任编辑: 白洪健)

### 作者简介



黎汝琴, 生物工程助理工程师, 主要研究方向为保健食品的质量检测。  
E-mail: 731880063@qq.com