



MÉTHODE

DÉTERMINATION DE L'INDICE DE PEROXYDE

1. OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme décrit une méthode de détermination de l'indice de peroxyde des corps gras d'origine animale et végétale.

2. DÉFINITION

L'indice de peroxyde est la quantité de substances présentes dans l'échantillon, exprimée en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme, qui oxydent l'iodure de potassium dans les conditions opératoires décrites.

3. PRINCIPE

Traitement de la prise d'essai, en solution dans de l'acide acétique et du chloroforme, par une solution d'iodure de potassium. Titration de l'iode libéré avec une solution étalonée de thiosulfate de sodium.

4. APPAREILLAGE

Tout le matériel utilisé doit être exempt de substances réductrices ou oxydantes.

Note 1 : Ne pas utiliser de graisse sur les surfaces au sol.

4.1. Nacelle en verre de 3 ml.

4.2. Flacons, à col rodé munis de bouchons, d'une capacité d'environ 250 ml, préalablement séchés et remplis d'un gaz inerte pur et sec (azote ou, de préférence, dioxyde de carbone).

4.3. Burette d'une capacité de 5 ml, 10 ml ou 25 ml, graduée en 0,05 ml au moins, de préférence avec réglage automatique du zéro, ou burette automatique équivalente.

4.4. Balance analytique.

5. RÉACTIFS

5.1. Chloroforme, de qualité analytique, privé d'oxygène par barbotage d'un courant de gaz inerte pur et sec.

5.2. Acide acétique glacial, de qualité analytique, privé d'oxygène par barbotage d'un courant de gaz inerte pur et sec.

5.3. Iodure de potassium, solution aqueuse saturée, récemment préparée, exempte d'iode et d'iodates. Dissoudre environ 14 g d'iodure de potassium dans environ 10 ml d'eau à

température ambiante.

- 5.4. Thiosulfate de sodium, 0,01 mol/l (équivalent à 0,01 N) solution aqueuse étalonnée avec précision, immédiatement avant l'emploi.

Préparer quotidiennement la solution de thiosulfate de sodium 0,01 mol/l fraîchement à partir d'une solution étalonnée de thiosulfate de sodium 0,1 mol/l avant utilisation, ou déterminer la molarité exacte. L'expérience montre que la stabilité est limitée et dépend de la valeur du pH et de la teneur en dioxyde de carbone libre. Pour la dilution, n'utilisez que de l'eau fraîchement bouillie, éventuellement purgée à l'azote.

La procédure suivante est recommandée pour déterminer la molarité exacte de la solution de thiosulfate de sodium :

Peser, à 0,001 g près, 0,27 g à 0,33 g d'iodate de potassium (m_{KIO_3}) dans un flacon jaugé (250 ml ou 500 ml) et diluer au trait de jauge avec de l'eau fraîchement bouillie (V_2), refroidie à la température ambiante. À l'aide d'une pipette, transférer 5 ml ou 10 ml de cette solution d'iodate de potassium (V_1) dans un flacon Erlenmeyer de 250 ml. Ajouter 60 ml d'eau fraîchement bouillie, 5 ml d'acide chlorhydrique 4 mol/l et 25 mg à 50 mg d'iodure de potassium ou 0,5 ml de la solution saturée d'iodure de potassium. Titrer cette solution avec la solution de thiosulfate de sodium (V_3) pour déterminer la molarité exacte de la solution de thiosulfate de sodium.

$$T = \frac{m_{KIO_3} \times V_1 \times 6 \times 10 \times w_{KIO_3}}{M_{KIO_3} \times V_2 \times V_3}$$

Où :

m_{KIO_3} est la masse d'iodate de potassium, en grammes

V_1 est le volume de la solution d'iodate de potassium, en millilitres (5 ml ou 10 ml)

V_2 est le volume total de la solution d'iodate de potassium, en millilitres (250 ml ou 500 ml)

V_3 est le volume de la solution de thiosulfate de sodium, en millilitres

w_{KIO_3} est la pureté de l'iodate de potassium en g/100 g

M_{KIO_3} est la masse moléculaire de l'iodate de potassium (214 g/mol)

T est la molarité exacte de la solution de thiosulfate de sodium (mol/l).

- 5.5. Solution d'amidon, dispersion aqueuse de 10 g/l, récemment préparée à partir d'amidon naturel soluble. Des réactifs équivalents peuvent également être utilisés.

6. ÉCHANTILLONNAGE

S'assurer, lors du prélèvement et de la conservation de l'échantillon, que celui-ci est à l'abri de la lumière, maintenu au froid et contenu dans des récipients en verre, munis de bouchons en verre rodés ou de bouchons en liège, complètement remplis et hermétiquement clos.

7. MODE OPÉRATOIRE

L'essai est effectué à la lumière du jour diffuse ou à la lumière artificielle. Peser dans une nacelle en verre (4.1) ou, à défaut, dans un flacon (4.2), à 0,001 g près, une masse de l'échantillon conforme au tableau suivant, selon l'indice de peroxyde présumé :

| Indice de peroxyde préssumé (meqO₂/kg) | Poids de la prise d'essai (g) |
|--|--|
| 0 à 12 | 5,0 à 2,0 |
| 12 à 20 | 2,0 à 1,2 |
| 20 à 30 | 1,2 à 0,8 |
| 30 à 50 | 0,8 à 0,5 |
| 50 à 90 | 0,5 à 0,3 |

Déboucher un flacon (4.2) et introduire la nacelle en verre contenant la prise d'essai. Ajouter 10 ml de chloroforme (5.1). Dissoudre rapidement la prise d'essai en agitant. Ajouter 15 ml de l'acide acétique (5.2), puis 1 ml de la solution d'iodure de potassium (5.3). Boucher aussitôt le flacon, l'agiter pendant une minute et laisser reposer pendant exactement cinq minutes à l'abri de la lumière, à une température comprise entre 15 et 25 °C.

Ajouter environ 75 ml d'eau distillée. Titrer l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium (5.4) en agitant vigoureusement et en utilisant la solution d'amidon (5.5) comme indicateur.

Effectuer deux déterminations sur le même échantillon.

Effectuer simultanément un essai à blanc. Si le résultat de l'essai à blanc dépasse 0,05 ml de la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N (5.4.), remplacer les réactifs impurs.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

L'indice de peroxyde (IP), exprimé en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme, est égal à :

$$PV = \frac{V \times T \times 1000}{m}$$

Où :

V est le nombre de ml de la solution étalonnée de thiosulfate de sodium (5.4) utilisée pour l'essai, corrigé pour tenir compte de l'essai à blanc.

T est la molarité exacte de la solution de thiosulfate de sodium (5.4) utilisée, en mol/l

m est le poids, en grammes, de la prise d'essai.

Prendre comme résultat la moyenne arithmétique des deux déterminations effectuées.

Rapporter le résultat de la détermination à une décimale près.

VALEURS DE PRÉCISION POUR LA DÉTERMINATION DE L'INDICE DE PEROXYDE

1. ANALYSE DES RÉSULTATS DES ESSAIS COLLABORATIFS

Les valeurs de précision de la méthode sont indiquées dans le tableau au verso.

Vingt-et-un laboratoires ont participé à l'essai collaboratif organisé par le Secrétariat exécutif en 2016, certains d'entre eux ayant utilisé une solution de thiosulfate de sodium 0,002 N. Les laboratoires provenaient de sept pays.

Les données de précision ont été calculées en utilisant uniquement les données obtenues avec le thiosulfate de sodium 0,01 N, car certains laboratoires ont signalé que le thiosulfate de sodium 0,002 N était trop dilué pour permettre une bonne évaluation du changement de couleur.

L'essai a été effectué sur cinq échantillons :

- PA0 70 % d'huile d'olive lampante + 30 % d'huile de pépins de raisin
- PA1 90 % d'huile d'olive lampante + 10 % d'oléine de palme
- PA2 Huile d'olive vierge extra
- PA3 Huile d'olive
- PA4 50 % d'huile d'olive vierge extra + 50 % d'huile de tournesol raffinée
- PA5 Huile d'olive vierge extra (fruité mûr)
- PA6 Huile d'olive vierge extra

Les résultats de l'essai collaboratif organisé par le Secrétariat exécutif du COI ont été traités statistiquement selon les règles établies dans les normes internationales ISO 5725 *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure*. Les valeurs aberrantes ont été examinées en appliquant les tests de Cochran et de Grubbs aux résultats de laboratoire pour chaque détermination (répétitions *a* et *b*).

Le tableau énumère :

| | |
|----------------------|---|
| n | nombre de laboratoires ayant participé au test utilisant du thiosulfate de sodium 0,01 N |
| valeurs aberrantes | nombre de laboratoires présentant des valeurs aberrantes |
| moyenne | moyenne des résultats acceptés (meqO ₂ /kg) |
| S _r | écart-type de répétabilité (meqO ₂ /kg) |
| RSD _r (%) | coefficient de variation de la répétabilité (S _r x 100 / moyenne) |
| r | limite de répétabilité (meqO ₂ /kg) : valeur en dessous de laquelle on peut s'attendre à ce que la différence absolue entre deux résultats d'essais indépendants obtenus avec la même méthode, le même appareillage, dans le même laboratoire et réalisés par le même opérateur utilisant le même équipement à de courts intervalles de temps se situe dans une probabilité de 95 % (S _r multiplié par 2,8) |

- S_R écart type de reproductibilité (meqO₂/kg)
- RSD_R (%) coefficient de variation de la reproductibilité ($S_R \times 100 /$ moyenne)
- R limite de reproductibilité (meqO₂/kg) : valeur en dessous de laquelle on peut s'attendre à ce que la différence absolue entre deux résultats d'essais individuels obtenus avec la même méthode, le même appareillage, dans des laboratoires différents et réalisés par des opérateurs différents utilisant des équipements différents se situe dans une probabilité de 95 % (S_R multiplié par 2,8)

| | A | B | C | D | E | F | G |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| n | 16 | 20 | 15 | 14 | 14 | 19 | 15 |
| valeurs aberrantes | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| moyenne | 11,7 | 24 | 7,8 | 2,8 | 4,9 | 14,3 | 8,2 |
| r | 0,26 | 1,31 | 0,41 | 0,27 | 0,19 | 0,52 | 0,33 |
| S_r | 0,09 | 0,47 | 0,15 | 0,1 | 0,07 | 0,18 | 0,12 |
| RSD_r(%) | 0,8 | 1,9 | 1,9 | 3,4 | 1,4 | 1,3 | 1,4 |
| R | 1,86 | 4,00 | 1,55 | 1,09 | 1,19 | 3,18 | 2,81 |
| S_R | 0,66 | 1,43 | 0,55 | 0,39 | 0,43 | 1,14 | 1,0 |
| RSD_R(%) | 5,7 | 5,9 | 7,1 | 13,8 | 8,6 | 8,0 | 12,3 |

2. RÉFÉRENCES

ISO 5725-1:1994 Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 1 : Principes généraux et définitions

ISO 5725-2:1994 Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée

ISO 5725-5:1998 Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 5 : Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée

ISO 5725-6:1994 Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 6 : Utilisation dans la pratique des valeurs d'exactitude