



Méthode d'analyse

Détermination de l'indice de peroxyde

1. Domaine d'application

La présente norme décrit la méthode de détermination de l'indice de peroxyde des huiles et corps gras d'origines animale et végétale par détection du point final par titrage, selon une détermination iodométrique (visuelle) ou potentiométrique.

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

La prise d'essai, dissoute dans de l'isooctane et de l'acide acétique glacial, est traitée par une solution d'iodure de potassium. L'iode libéré est dosé par une solution étalonée de thiosulfate de sodium. Le point final du titrage est déterminé par méthode iodométrique (visuelle) ou par voie électrochimique.

4. Réactifs

N'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue, sauf indication contraire. Tous les réactifs doivent être exempts d'oxygène dissous.

4.1 Eau déminéralisée, bouillie puis refroidie.

4.2 Acide acétique glacial, fraction massique de 100 % ; dégazé dans un bain à ultrasons sous vide ou par barbotage à l'aide d'un courant de gaz inerte pur et sec (dioxyde de carbone ou azote).

4.3 Isooctane, dégazé dans un bain à ultrasons sous vide ou par barbotage à l'aide d'un courant de gaz inerte pur et sec (dioxyde de carbone ou azote).

4.4 Solution d'acide acétique glacial/isooctane, préparée en mélangeant 60 ml d'acide acétique glacial (4.2) et 40 ml d'isooctane (4.3) (fraction volumique d'acide acétique glacial : $\phi = 60 \text{ ml}/100 \text{ ml}$, et fraction volumique d'isooctane : $\phi = 40 \text{ ml}/100 \text{ ml}$).

Le mélange est dégazé dans un bain à ultrasons sous vide ou par barbotage à l'aide d'un courant de gaz inerte pur et sec (dioxyde de carbone ou azote).

4.5 Iodure de potassium, exempt d'iode et d'iodates.

4.6 Solution saturée d'iodure de potassium, concentration massique $\rho(\text{KI}) = 175 \text{ g}/100 \text{ ml}$.

Dissoudre environ 14 g d'iodure de potassium (4.5) dans environ 8 g d'eau fraîchement bouillie (4.1), à température ambiante. Veiller à ce que la solution reste saturée (présence de cristaux non dissous). Conserver à l'abri de la lumière et préparer quotidiennement. Vérifier la solution comme suit : ajouter deux gouttes de solution d'amidon (4.9) à 0,5 ml d'iodure de potassium dans 30 ml de solution d'acide acétique glacial/isooctane (4.4). Si une coloration bleue apparaît et si plus d'une goutte de solution étalon de thiosulfate de sodium (4.7) est nécessaire pour la faire disparaître, rejeter la solution d'iodure de potassium.

4.7 Solution étalon de thiosulfate de sodium 0,1 N, $c(\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Utiliser uniquement de l'eau fraîchement bouillie pour la préparation de cette solution, éventuellement dégazée par barbotage à l'azote. Cette solution peut être utilisée pendant un mois et est conservée dans un flacon en verre ambré (5.10).

4.8 Solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01 N, $c(\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$.

À titre d'exemple, prélever à la pipette (5.4) 100 ml de la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,1 N (4.7) dans une fiole jaugée de 1 000 ml (5.8) (dilution au 1/10). Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau (4.1) (les volumes peuvent être adaptés en fonction du nombre d'échantillons à analyser ; d'autres fioles jaugées (5.8) peuvent être utilisées). Après homogénéisation, transférer la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01 N obtenue dans un flacon en verre ambré (5.10).

Préparer la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01 N juste avant utilisation à partir de la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,1 N ou déterminer quotidiennement son facteur (titre). L'expérience montre que la stabilité de cette solution est limitée et dépend du pH et de la teneur en dioxyde de carbone libre. Utiliser uniquement de l'eau fraîchement bouillie (4.1) pour la dilution, éventuellement dégazée par barbotage à l'azote.

La procédure suivante est recommandée pour la détermination du facteur de la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01 N :

Peser, à 0,001 g près, 0,27 g à 0,33 g d'iodate de potassium (4.10) dans une fiole jaugée de 250 ml (5.8) ou 500 ml (5.8), puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau (4.1).

Prélever à la pipette (5.4) 5 ml ou 10 ml de cette solution d'iodate de potassium et les introduire dans un erlenmeyer de 250 ml (5.9). Ajouter 60 ml d'eau fraîchement bouillie (4.1), 5 ml d'acide chlorhydrique (4.11) et 0,5 ml de la solution saturée d'iodure de potassium (4.6).

Doser la solution obtenue avec la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01 N afin de déterminer la molarité exacte de celle-ci.

Calculez le facteur F de la solution de thiosulfate de sodium à 0,01 N à l'aide de la formule suivante :

$$F = \frac{m_{\text{KIO}_3} \cdot V_1 \cdot 6 \cdot 1000 \cdot w_{\text{KIO}_3}}{M_{\text{KIO}_3} \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot c_{\text{thio}} \cdot 100} \quad (1)$$

Où :

- 6 est la masse équivalente pour la détermination du facteur ($1 \text{ mol KIO}_3 \Leftrightarrow 3 \text{ mol I}_2$) ;
- V_1 est le volume de la solution d'iodate de potassium utilisée pour la détermination du facteur (5 ml ou 10 ml) ;
- V_2 est le volume total de solution d'iodate de potassium, en millilitres (250 ml ou 500 ml) ;
- V_3 est le volume de solution de thiosulfate 0,01 N utilisé pour la détermination, en millilitres ;
- m_{KIO_3} est la masse d'iodate de potassium, en grammes ;
- w_{KIO_3} est la pureté de l'iodate de potassium, en g/100 g ;
- M_{KIO_3} est la masse molaire de l'iodate de potassium (214 g/mol) ;
- c_{thio} est la concentration de la solution étalon de thiosulfate de sodium, en moles par litre (0,01 mol/l).

4.9 Solution d'amidon, dispersion aqueuse de concentration massique $\rho = 1 \text{ g/100 ml}$ (10 g/l). Mélanger 0,5 g d'amidon avec une petite quantité d'eau froide. Ajouter ce mélange, sous agitation, à 50 ml d'eau bouillante. Porter à ébullition pendant quelques secondes, puis refroidir immédiatement.

La solution doit être préparée quotidiennement.

Il est recommandé d'utiliser de l'amidon de pomme de terre pour l'iodométrie, celui-ci produisant une coloration bleue plus intense. Des réactifs équivalents peuvent également être utilisés.

4.10 Iodate de potassium (KIO_3) étalon volumétrique, matériau de référence secondaire, traçable au National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD, États-Unis.

4.11 Acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 4 \text{ mol/l}$.

5. Appareillage

Tout l'équipement utilisé doit être exempt de substances réductrices ou oxydantes.

NOTE *Ne pas graisser les surfaces rodées.*

- 5.1 Fiole Erlenmeyer, de capacité 250 ml, à col rodé et bouchon en verre rodé.
- 5.2 Burette, de capacité 5 ml, 10 ml ou 25 ml, graduée au minimum à 0,05 ml, de préférence avec réglage automatique du zéro (titrateurs à pastille).
- 5.3 Dispositif de dosage manuel ou automatique, de capacité 20 ml (d'autres volumes peuvent être acceptés), avec une résolution d'au moins 10 μ l et une précision de $\pm 0,15$ % (par exemple, une burette à piston).
- 5.4 Pipettes, de capacité 0,5 ml, 1 ml, 10 ml, 20 ml et 100 ml, ou autres permettant de réaliser une dilution au 1/10 (ou pipettes automatiques).
- 5.5 Éprouvettes graduées, de capacité 50 ml et 100 ml.
- 5.6 Balance analytique, lisible à 0,000 1 g près.
- 5.7 Agitateur magnétique, avec barreau aimanté et plaque chauffante.
- 5.8 Fioles jaugées, de capacité 1 000 ml, 500 ml, 250 ml, 200 ml et 100 ml (selon le volume préparé).
- 5.9 Erlenmeyer ou bécher, de capacité 250 ml, forme haute.
- 5.10 Flacons en verre ambré, de capacité 1 000 ml (ou autres selon le volume préparé : 100 ml, 200 ml, 250 ml, 500 ml...).
- 5.11 Titrateur automatique avec unité de traitement, dispositif de dosage, agitateur et électrodes.

Si un autre appareillage est utilisé, la procédure doit être optimisée pour l'équipement concerné. L'appareil doit permettre un titrage dynamique (rapide au début, lent à l'approche du point final), afin de minimiser la durée du titrage tout en assurant une approche lente du point final.

5.12 Électrode combinée au platine.

5.13 Four à micro-ondes.

Un four à micro-ondes peut être utilisé pour fondre les échantillons solides de manière simple et rapide. Une utilisation soigneuse et appropriée d'un four à micro-ondes n'entraîne aucune augmentation de l'indice de peroxyde. Les conditions appropriées doivent être testées au préalable.

6. Préparation de l'échantillon

Veiller à ce que l'échantillon soit prélevé et conservé à l'abri de la lumière (lumière du jour ou lumière artificielle), maintenu au froid et contenu dans des récipients en verre complètement remplis, hermétiquement fermés à l'aide de bouchons rodés ou de bouchons en liège.

Homogénéiser l'échantillon d'essai, de préférence sans chauffage et sans aération. Éviter toute exposition directe au rayonnement solaire. Chauffer avec précaution les échantillons solides jusqu'à 10 °C au-dessus de leur point de fusion. Les échantillons d'essai présentant des impuretés visibles doivent être filtrés.

Prélever la prise d'essai destinée à la détermination de l'indice de peroxyde en premier, avant toute autre analyse, et procéder immédiatement à la détermination de l'indice de peroxyde.

7. Mode opératoire

Il est recommandé de rincer la fiole Erlenmeyer ou le bécher avec la solution d'acide acétique glacial/isooctane (4.4) avant utilisation, afin de s'assurer de l'absence de substance oxydantes ou réductrices. Laisser sécher puis purger à l'aide d'azote ou de dioxyde de carbone la fiole Erlenmeyer (5.1) pour la détermination iodométrique, ou le bécher (5.9) pour la détermination potentiométrique. Peser dans la fiole, à 0,1 mg près, les quantités suivantes :

- a) 5,0 g $\pm$ 0,1 g d'échantillon d'essai pour des indices de peroxyde attendus compris entre >1 et 30 ;
- b) 10,0 g $\pm$ 0,1 g d'échantillon d'essai pour des indices de peroxyde attendus compris entre 0 et 1.

L'indice de peroxyde des corps gras ou huiles peut être supérieur à 30 meq d'oxygène actif par kilogramme. Dans ce cas, il convient de choisir une masse d'essai plus faible.

Pour la détermination de l'indice de peroxyde, appliquer la procédure 7.1 pour la détermination iodométrique (visuelle) ou la procédure 7.2 pour la détermination potentiométrique.

7.1. Détermination iodométrique de l'indice de peroxyde

7.1.2 Dissoudre la prise d'essai dans 50 ml de solution d'acide acétique glacial/isooctane par agitation douce.

Dans le cas de graisses à point de fusion élevé (graisses dures et graisses animales), ajouter avec précaution à la graisse fondue 20 ml d'isooctane (4.3) par agitation douce, puis ajouter immédiatement 30 ml d'acide acétique glacial (4.2). Chauffer légèrement l'échantillon d'essai si nécessaire.

7.1.3 Ajouter 0,5 ml de la solution saturée d'iodure de potassium (4.6). Fermer la fiole Erlenmeyer (5.1) et mélanger à l'aide d'un agitateur magnétique (5.7) sans créer de vortex important, ou manuellement sans aération pendant exactement 60 s (utiliser un chronomètre d'une précision de ± 1 s).

7.1.4 Ouvrir la fiole Erlenmeyer (5.1), ajouter immédiatement 100 ml d'eau déminéralisée, rincer le bouchon rodé et agiter par rotation.

7.1.5 Titrer immédiatement l'iode libéré avec la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01 N (4.8) du jaune-orangé au jaune pâle, puis, après addition de 0,5 ml de solution d'amidon (4.9), du violet à l'incolore. Arrêter le titrage dès que la solution reste incolore pendant 30 s.

NOTE 1 La phase titrée est la phase inférieure. Un délai de 15 à 30 secondes dans le changement de coloration peut être observé de la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01 N (4.8).

NOTE 2 Pour des indices de peroxyde inférieurs à 1, la solution d'amidon peut être ajoutée dès le début du titrage.

NOTE 3 La détermination peut entraîner la formation d'une émulsion lors de l'addition d'eau. Afin d'éviter cette émulsion, il est recommandé de procéder à une agitation circulaire modérée (toujours dans le même sens) pendant le titrage.

7.1.6 Lors de l'essai à blanc parallèle, il ne faut pas utiliser plus de 0,1 ml de solution de thiosulfate 0,01 N. Si la consommation est supérieure, remplacer par exemple la solution saturée d'iodure de potassium, celle-ci pouvant être inappropriée, ou l'acide acétique ou l'un des autres réactifs.

7.2. Détermination potentiométrique de l'indice de peroxyde

7.2.1 Dissoudre la prise d'essai dans 50 ml de solution d'acide acétique glacial/isooctane (4.4) par agitation douce.

7.2.2 Ajouter le barreau aimanté (5.7) et 0,5 ml de la solution saturée d'iodure de potassium (4.6). Agiter la prise d'essai sur l'agitateur du titrateur automatique (5.11) pendant exactement 60 s (utiliser un chronomètre d'une précision de ± 1 s) à vitesse moyenne afin d'éviter toute projection.

7.2.3 Ajouter immédiatement 30 ml à 100 ml d'eau (4.1). La quantité exacte dépend de l'appareil utilisé.

NOTE Une plus grande quantité d'eau est nécessaire en raison de l'inversion de phase et dépend de l'appareillage utilisé. La phase titrée est la phase inférieure. Avec des volumes d'eau plus élevés, la différence de potentiel potentiométrique entre le début et le point final du titrage est plus importante (~ 100 mV). Il en résulte une courbe de titrage présentant un point d'inflexion marqué.

7.2.4 Plonger l'électrode combinée au platine (5.12) dans l'échantillon d'essai et démarrer le titrage avec la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01 N (4.8) sous agitation à vitesse élevée.

7.2.5 Lors d'un essai à blanc réalisé en parallèle, il ne faut pas utiliser plus de 0,1 ml de la solution de thiosulfate 0,01 N.

7.2.6 La plupart des équipements de titrage évaluent automatiquement le point d'équivalence ; à défaut, déterminer le point final graphiquement par la méthode du point d'inflexion.

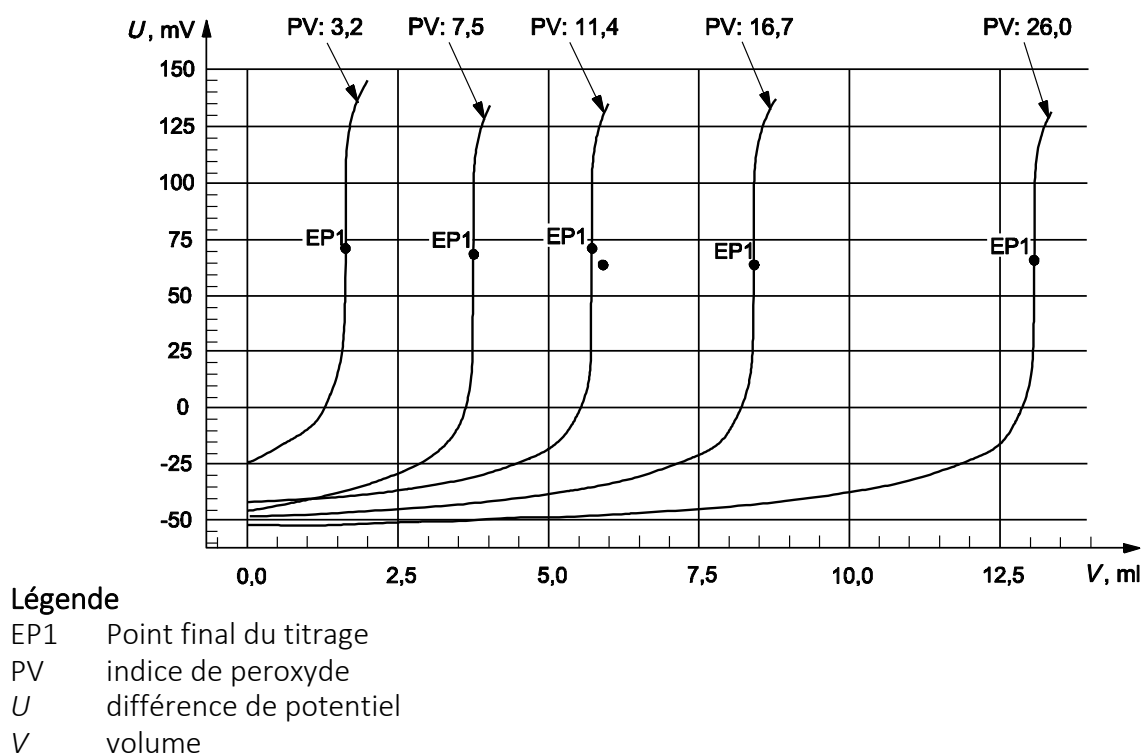


Figure 1 : Courbes de titrage potentiométrique de cinq échantillons présentant des indices de peroxyde différents

8. Calcul et expression des résultats

L'indice de peroxyde (PV), exprimé en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme, est donné par la formule suivante (2) :

$$\frac{(V - V_0) \cdot c_{\text{thio}} \cdot F \cdot 1\,000}{m} \quad (2)$$

Où :

- V est le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour la détermination, en millilitres ;
- V_0 est le volume de la solution étalon de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc, en millilitres ;
- c_{thio} est la concentration de la solution de thiosulfate de sodium, en moles par litre ;
- m est la masse de la prise d'essai, en grammes ;
- F est le facteur de la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N, déterminé conformément au point 4.8.

Le résultat de la détermination doit être rapporté avec une décimale.

Valeurs de précision de la méthode (Données issues des normes ISO 3960 et ISO 27107)

1. Résultats de l'essai interlaboratoires pour la détermination iodométrique (ISO 3960)

Un essai collaboratif international impliquant 23 laboratoires dans neuf pays a été réalisé sur les échantillons suivants.

A :	Huile raffinée de tournesol/colza (1:1)	G :	Suif
B :	Huile d'olive (mélange d'huile d'olive raffinée et vierge)	H :	Saindoux
C :	huile d'olive vierge extra palme	I :	Huile de
D :	huile d'olive vierge extra palme	J :	Stéarine de
E :	Huile de colza vieillie	K :	Huile de coco
F :	Huile d'olive lampante		

L'essai a été organisé par le Deutsches Institut für Normung (DIN) en 2004/2005. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une analyse statistique conformément aux normes ISO 5725-1 et ISO 5725-2 afin d'obtenir les données de précision présentées dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : Indices de peroxyde des huiles liquides à température ambiante

	Échantillon					
	A	B	C	D	E	F
Nombre de laboratoires participants	23	23	21	23	23	23
Nombre de laboratoires après élimination des valeurs aberrantes	21	21	18	22	23	22
Nombre de résultats d'essai des laboratoires retenus	42	42	36	44	46	44
Valeur moyenne, meq/kg	1,63	3,21	8,34	12,04	19,02	26,92
Écart type de répétabilité, s_r , meq/kg	0,10	0,08	0,25	0,26	0,36	0,33
Écart type relatif de répétabilité, %	6,0	2,6	3,0	2,2	1,9	1,2
Limite de répétabilité, r ($= 2,8 s_r$), meq/kg	0,27	0,23	0,69	0,73	1,01	0,92
Écart type de reproductibilité, s_R , meq/kg	0,22	0,46	0,80	1,07	1,71	3,06
Écart type relatif de reproductibilité, %	13,3	14,2	9,6	8,9	9,0	11,4
Limite de reproductibilité, R ($= 2,8 s_R$), meq/kg	0,61	1,28	2,25	3,00	4,78	8,57

Tableau 2 : Indices de peroxyde des huiles solides à température ambiante

	Échantillon					
	G	H	I	J	K (5 g)	K (10 g)
Nombre de laboratoires participants	16	16	16	16	16	16
Nombre de laboratoires après élimination des valeurs aberrantes	15	15	14	12	13	11
Nombre de résultats d'essais des laboratoires retenus	30	30	28	24	26	22
Valeur moyenne, meq/kg	1,60	3,67	2,99	4,77	0,55	0,71
Écart type de répétabilité, s_r , meq/kg	0,07	0,09	0,08	0,17	0,06	0,04
Écart type relatif de répétabilité, %	4,6	2,3	2,7	3,66	11,4	6,0
Limite de répétabilité, r ($= 2,8 s_r$), meq/kg	0,20	0,24	0,22	0,49	0,17	0,12
Écart type de reproductibilité, s_R , meq/kg	0,45	0,48	0,44	0,27	0,19	0,25
Écart type relatif de reproductibilité, %	28,0	13,0	14,7	5,6	34,7	34,8
Limite de reproductibilité, R ($= 2,8 s_R$), meq/kg	1,25	1,33	1,23	0,75	0,53	0,69

2. Résultats de l'essai interlaboratoires pour la détermination potentiométrique (ISO 27107)

Un essai collaboratif international impliquant 12 laboratoires de cinq pays (Canada, France, Allemagne, Iran et Pologne) a été réalisé sur les échantillons répertoriés dans les tableaux 3 et 4.

L'essai a été organisé par le Deutsches Institut für Normung (DIN) en 2006, et les résultats obtenus ont fait l'objet d'une analyse statistique conformément aux normes ISO 5725-1 et ISO 5725-2 afin d'obtenir les données de précision présentées dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 3 : Indices de peroxyde des huiles liquides à température ambiante

Échantillon	Huile raffinée (A)	Huile de tournesol raffinée (B)	Huile d'olive (D)	Huile d'olive vierge extra (F)	Huile d'olive vierge extra (G)	Mélange d'huiles végétales (I)
Nombre de laboratoires participants	12	12	12	12	12	11
Nombre de laboratoires après élimination des valeurs aberrantes	12	12	12	11	11	11
Nombre de résultats d'essais des laboratoires retenus	24	24	24	22	22	22
Valeur moyenne, meq/kg	0,61	1,27	4,02	13,70	13,13	17,92
Écart type de répétabilité, s_r , meq/kg	0,03	0,06	0,14	0,16	0,25	0,36
Coefficient de variation de la répétabilité, $CV(r)$, %	5,5	4,4	3,6	1,2	1,9	2,0
Limite de répétabilité, r ($= 2,8s_r$), meq/kg	0,09	0,16	0,41	0,45	0,71	1,01
Écart type de reproductibilité, s_R , meq/kg	0,11	0,18	0,45	0,82	1,03	1,90
Coefficient de variation de la reproductibilité, $CV(R)$, %	17,8	14,1	11,3	6,0	7,8	10,6
Limite de reproductibilité, R ($= 2,8s_R$), meq/kg	0,30	0,50	1,27	2,30	2,87	5,32

Tableau 4 : Indices de peroxyde des huiles solides à température ambiante

Échantillon	Saïndoux (C)	Huile de palme brute (E)	Stéarine de palme (H)
Nombre de laboratoires participants	12	12	11
Nombre de laboratoires après élimination des valeurs aberrantes	12	10	9
Nombre de résultats d'essais des laboratoires retenus	24	20	18
Valeur moyenne, meq/kg	1,54	7,52	27,31
Écart type de répétabilité, s_r , meq/kg	0,07	0,15	0,44
Coefficient de variation de la répétabilité, $CV(r)$, %	4,8	2,0	1,6
Limite de répétabilité, r ($= 2,8s_r$), meq/kg	0,21	0,41	1,23
Écart type de reproductibilité, s_R , meq/kg	0,31	0,42	1,78
Coefficient de variation de la reproductibilité, $CV(R)$, %	20,1	5,6	6,5
Limite de reproductibilité, R ($= 2,8s_R$), meq/kg	0,87	1,17	5,00

3. 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 précision d'une méthode de mesure normalisée

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

ISO 3960:2017 Corps gras d'origines animale et végétale — Détermination de l'indice de peroxyde — Détermination avec point d'arrêt iodométrique (visuelle)

ISO 27107:2008 Corps gras d'origines animale et végétale — Détermination de l'indice de peroxyde — Détermination avec point d'arrêt potentiométrique