

103 年第一次專門職業及技術人員高等考試建築師、技師、 食品技師考試

等別：高等考試

類科：食品技師

科目：食品分析與檢驗

一、某油脂取 8.4268、7.8149、8.2563g 做酸價測定，以 N/10 KOH 溶液滴定(F=0.982)，滴定值依序為 18.45、17.05、18.15 mL，求此油脂之酸價。(有效數字至小數點以下 2 位) (15 分)

【擬答】

命中特區-食品分析與檢驗 A01：P.153

酸價(acid value；AV)為中和 1 克油脂中游離脂肪酸所需氫氧化鉀的毫克數。藉由酸價可了解油脂中游離脂肪酸之含量；游離脂肪酸含量愈高，油脂氧化反應就愈易進行。方法：精確秤取油脂樣品 5~10 g(小數點以下 4 位)置於 200 ml 三角瓶內，加入中性溶媒(乙醚酒精混合液)100 ml 溶解，並加入酚酞指示劑 2~3 滴。以 0.1N 之 KOH 酒精溶液滴定(已知力價)，滴定至溶液呈淡粉紅色且能保持 30 秒即為滴定終點。計算公式：

$$\text{酸價(AV)} = \frac{(s - b) \times F \times 5.6108}{S}$$

s：樣品的 0.1N KOH 溶液消耗量(ml)

b：空白試驗的 0.1N KOH 溶液消耗量(ml)

5.6108：0.1N 1 ml 氫氧化鉀溶液中所含 KOH 之毫克數

S：油脂樣品稱取量(g)

F：0.1N KOH 溶液的力價

(一)取平均重(8.4268+7.8149+8.2563)/3 = 8.1660 g

與平均滴定(18.45+17.05+18.15)/3 = 17.8833 mL

代入公式：(17.8833-0) x 0.982 x 5.6108 / 8.1660 = 12.06

或(二)個別 3 取樣之 AVs:(1)(18.45-0) x 0.982 x 5.6108 / 8.4268 = 12.06

(2) (17.05-0) x 0.982 x 5.6108 / 7.8149 = 12.02 (3) (18.15-0) x 0.982 x 5.6108 / 8.2563 = 12.11

此油脂之酸價為(12.06 + 12.02 + 12.11)/3 = 12.06。

二、醬油取 10mL 稀釋至 100mL，取 25mL 稀釋液，加蒸餾水 100mL，加 K₂CrO₄ 溶液為指示劑，以以 N/10 AgNO₃ 溶液滴定(F=1.038)，消耗 AgNO₃ 溶液 45.2mL，求醬油之 NaCl 含量?(比重=1.089)(有效數字至小數點以下 2 位) (15 分)

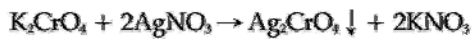
【擬答】

命中特區-食品分析與檢驗 A01：P.20

此法為沉澱滴定的容量分析法：食品中之食鹽(NaCl)濃度，正是利用容量分析之沉澱原理來進行測定。

利用生成溶解度小之物質的反應（沉澱生成反應），以求得測定物質量的方法。

食品中食鹽(NaCl)之測定：反應原理為利用硝酸銀(AgNO₃)為標準溶液，加入鉻酸鉀(K₂CrO₄)指示劑，再滴定至紅褐色之鉻酸銀(Ag₂CrO₄)沉澱生成：



記錄 AgNO₃ 於滴定時所耗去之體積(mL)，進而求得食鹽之含量。

計算公式

$$\text{NaCl (mg/ml)} = \frac{F \times V \times 0.00117^* \times \text{測定樣品稀釋倍數}}{W}$$

F：0.02 N 之 AgNO₃ 溶液的力價

V：0.02 N 之 AgNO₃ 溶液於滴定時所耗去之體積(ml)

W：測定之樣品體積

*：由反應式得知 AgNO₃ ≡ NaCl；滴定時消耗 0.02 N 之 AgNO₃ 溶液 1 mL，相當於作用掉 0.00117 g 之 NaCl (0.02 N × 1 mL × 10⁻³ × 58.5 (NaCl 分子量))

*滴定消耗 0.1N AgNO₃ 溶液 1mL 相當於 0.0058 g 之 NaCl

計算：此醬油分析時稀釋 10x4=40 倍

$$\text{代入公式：NaCl (mg/mL)} = (1.038 \times 45.2 \times 0.0058 \times 40) / 5 \text{ mL} = 2.18 \text{ mg/mL}$$

三、請詳敘以卡耳費雪法(Karl Fisher method)測定水分含量的原理、優缺點及其適用之食品。(15分)

【擬答】

命中特區-食品分析與檢驗 A01 : P.110- P.111

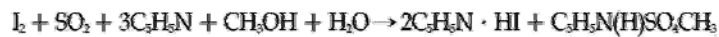
(一)卡耳費雪法測定水分含量的原理:

卡耳費雪法乃利用卡耳費雪試劑可與水分子產生氧化還原反應，而由白金電極測得其電位差判斷滴定終點。樣品之水分含量可由卡耳費雪試劑滴定體積乘以卡耳費雪試劑之水當量計算求出。

卡耳費雪試劑：利用甲醇及吡(pyridine)溶解碘及無水亞硫酸。

卡耳費雪試劑中碘(I)氧化二氧化硫(SO₂)時，需要有定量的水參與反應，其反應式： $SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$

樣品之水分含量則可依照滴定量計算求得。總反應式如下：



由總反應式得知，一莫耳的水需要一莫耳的碘、無水亞硫酸、甲醇及三莫耳吡反應。

若樣品可溶解於卡爾費雪試劑則可直接用於滴定。滴定終點至紅褐色不消失為止。

計算方法：

$$\text{水分(\%)} = \frac{\text{卡爾費雪溶液消耗量(ml)} \times \text{水當量(g)}}{\text{樣品重量(g)}} \times 100$$

(二)優缺點及其適用之食品

1. 優點：適用於測定(1)不需要加熱樣品，且分析迅速又正確(2)測定水分含量少的食品(3)測定含糖量高的食品

2. 缺點：

(1)測定時間長

(2)卡耳費雪溶液的穩定性差並具有吸濕性，使用時須控制環境的濕度。

(3)當滴定接近終點時，需放慢速度，以免過度滴定，影響測定結果。

(4)為增加測量準確度，使用卡爾費雪試劑前需先標準化

(5)操作上比較複雜

3. 卡耳費雪法乃適用之食品：(1)水分含量少(2)含糖量高(3)適用於各類食物樣品，但若樣品中含有維生素 C 時，由於維生素 C 會被卡耳費雪試劑氧化生成去氫抗壞血酸，故其滴定結果除水分外尚須包括維生素 C；此外，有機化合物中的醛基與酮基也會與甲醇反應生成縮醛，並釋放出水而影響測定的準確性；金屬氧化物、氫氧化物、鉻酸鹽、重鉻酸鹽、硼酸鹽、硫化物及碳酸鹽等無機物，也會與卡耳費雪試劑反應，而影響實驗的準確性。

四、試比較乾式灰化法與濕式灰化法(濕式消化法、濕式氧化法)之差異及其優缺點。(15分)

【擬答】

命中特區-食品分析與檢驗 A01：P.174- P.179、P.279

乾式灰化法：藉由樣品在 500-600°C 燃燒，將有機物燃盡，剩餘之絕大部分無機物即為灰分。有機物燃燒成氮氧化物與二氧化碳，礦物質轉化成氧化物、硫酸鹽、磷酸鹽、矽酸鹽與氯化物，鐵、硒、鉛、汞部分揮發。

濕式灰化法：利用酸、氧化物或其混合，在 350°C 下燃燒，氧化有機物的方法。

礦物質在未揮發情況下被溶解，常用硝酸與過氯酸以分析特殊元素。

乾式灰化法與濕式灰化法優缺點：

	乾式灰化法	濕式灰化法
1.處理與分析時間	較長 (2-5h or 24 h)	10 min ~1 h
2.灰化溫度	高 500-600°C	低 100-200°C
3.樣品前處理	簡單	複雜 (硝酸+硫酸, 硫酸+過氧化氫, 含過氧化化合物)
4.操作過程	簡單	複雜
5.應用	一般總灰分測定、決定水溶性與非水溶性灰分、決定酸溶性與非酸溶性灰分	分析微量元素

五、試詳敘油脂之發煙點(smoke point)、閃點(flash point)和燃燒點(fire point)。(15分)

【擬答】

命中特區-食品分析與檢驗 A01：P.128、P.139

(一)發煙點(smoke point)：油脂於加熱過程中，剛起薄煙的溫度稱為發煙點。油脂氧化時，會分解產生許多游離脂肪酸與小分子，導致發煙點降低，發煙點降低是油脂劣變的指標。脂質分解會使油脂中游離脂肪酸增多，發煙點降低，煎炸食品時吸油率增加且縮短保存期限。

(二)閃點(flash point)：當油脂加熱發煙後與空氣混合，點火時能發火，但不能繼續燃燒，此時的溫度稱為引火點或閃點。

(三)燃燒點(fire point)：油脂燃燒時的溫度稱為著火點或燃燒點。

油質變劣，游離脂肪酸變多時，發煙點、閃點與燃燒點三者都下降，因此，在油脂精製過程中，依據此三點提高的程度，作為油脂精製度的指標。

油脂重複使用，此三點也隨次數增加而下降，可用於判斷是否使用回鍋油烹飪的參考。

六、試說明氣相層析法(gas chromatography)中樣品衍生化(derivatization)之時機及理由。(10分)

【擬答】

命中特區-食品分析與檢驗 A01：P.84- P.88、P.201- P.203、P.235

利用氣相層析儀分析的物質（化合物）以具有熱穩定性的揮發或非極性的化合物最適合，如脂肪、固醇類、揮發性風味化合物等，雖然大部分食品（如醣類、胺基酸、食品添加物、維生素等）均可利用氣相層析儀來進行分析，但這些物質需要經化學反應衍生化(derivatization)成熱穩定性的揮發物。

氣相層析法系統裝置較液相層析法複雜，包括有：(1)移動相(2)氣體供應(3)氣壓閥門(4)樣品進料裝置(5)分析管柱(6)可控溫烘箱(分析管柱裝置在內)(7)檢測器。

樣品衍生化(derivation)之時機與理由：

極性的化合物無揮發性無法利用惰性氣體帶動，通常用 HPLC 分離。若要利用 GC 分離時，則在樣品製備時需要先做成具有揮發性或非極性的衍生物，然後在控溫烘箱內的樣品注入器注入，經分析管柱分離與檢測器測定。由注入器注入的熱穩定性的衍生化揮發物，利用惰性氣體帶動，在烘箱內的分析管柱內依其在靜相與移動相的分配係數不同而達到分離的目的。以氣相層析分析移動相氣體，樣品在進入管柱後也應成為氣體，因此在進行分析前對樣品的操作上就要先考慮其加熱揮發性，否則就應進行衍生化處理，如：脂肪酸是高極性物質，沸點極高不易揮發，此時應進行酯化處理(esterification)使其生成烷基酯(alkyl ester)以提高揮發性；另外有些物質在高溫下會產生熱裂解反應，可採取矽烷化試劑(silylating reagent)（通常使用三甲基矽烷化試劑）提高熱安定性。

氣相層析常利用於分析食品的香氣成分、脂肪酸組成、膽固醇等。香氣成分如：酯類、醇類、萜烯類(terpene)；或刺激氣味如：蔥、蒜中含硫化化合物等，非常容易蒸發汽化，可以直接注入氣相層析儀分析。

胺基酸加熱會分解，不可直接分析，可將胺基酸的 carbonyl 基甲基酯化，並將胺基三氟乙醯(trifluoroacetyl)衍生化，才可能使用氣相層析分析。單醣、雙醣、三醣、四醣等可在三甲基矽烷化(trimethylsilane)後利用氣相層析分析。

此外，此種樣品衍生化標準溶液，在 GC 分離中作為內標準曲線或外標準曲線圖的製作。

七、試說明色層分析技術(chromatographic techniques)如何定性和定量地測定分離的物質。(15 分)

【擬答】

命中特區-食品分析與檢驗 A01：P.68- P.88

層析是將欲分析的樣品置於移動相(mobile phase)和固定相(stationary phase)中，因流動相為液體或氣體，固定相為固體或液體，欲分析樣品中的不同成分在流動相和固定相間有不同的分配係數(K)或平衡常數(D)，故成分在兩相之間達到平衡時即可達到分離的目的。

也可根據樣品中之各成分在此二液相間的溶解度不同，而達到分離的目的，進而可做定性及定量分析。

層析之應用技術層面相當廣泛，可定性也可定量。層析方法的應用時，需再深入了解欲分析物質的特性，如：分子大小、極性或非極性、移動相帶動液體的選擇、固定相支撐物質等，均進行要全盤的考量，以便有效分離物質成分。常用層析法有：(1)吸附層析(2)分配層析(3)離子交換層析(4)凝膠層析(5)親和層析(6)濾紙層析(7)薄層層析(8)高效液態層析(9)氣態層析等。

因此，根據試樣混合物中各成分在不互溶的兩相（固定相與流動相）中的吸附能力、分配係數、或其他親和作用之性能的差異，使其流速不同，作為分離的依據。

(一)定性法：在分離後依據比色法、吸收光/放射光法、螢光法、滴定法、分離 Rf 值、化學反應法等，加以定性。

層析法之定性分析可依下列方法之一來進行：(1)對照滯留時間法 (2)標準加入法 (3)Retention index 滯留指數 (4)結合其他儀器來定性分析。

(二)定量法：在分離後依據與已知濃度物質的內/外標準曲線法確知定量。

層析分析法的定量分析：根據層析圖中，各層析峰 (chromatographic peak) 的面積及峰

高，來計算出每成分的含量。利用層析峰的面積作為定量分析的依據。測量峰面積的準確度直接影響定量結果。

層析法的定量計算有下列四種方法：(1)標準化法 (2)內標準法 (3)外標準法 (4)標準加入法。