

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.05.029

# 全自动光度滴定法测定粮食中的脂肪酸值方法适用性研究

李维香, 张继光, 吴万富, 吕世懂

(昆明市粮油饲料产品质量检验中心, 云南 昆明 650118)

**摘要:**以磁力搅拌器作为提取装置,用无水乙醇提取试样中的脂肪酸,百里香酚蓝作为指示剂,用全自动光度滴定仪以氢氧化钾标准滴定溶液中和样液中的游离脂肪酸,以消耗的氢氧化钾标准滴定溶液的体积计算脂肪酸值。仪器自动完成从样液提取、过滤、定量转移、滴定、计算全过程。研究表明,方法滴定精密度高,测定的重复性、准确性、稳定性符合国标方法的要求;仪器台间一致性可以达到国标方法的重复性要求;测定用时稻谷是电位滴定法、手工滴定法的三分之一,玉米是电位滴定法的五分之二、手工滴定法的二分之一,小麦粉是电位滴定法、手工滴定法的二分之一。方法操作简便,适用范围广,测定过程受人为因素干扰小,适用于批量和快速测定;为基层粮食收储企业收购粮食时的储存品质把关检验和粮食检测机构大批量脂肪酸值检测工作提供适用方法。

**关键词:**粮食;脂肪酸值;全自动光度滴定法;适用性

中图分类号: TS210.7 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)05-0200-07

## The Applicability Study for Determination of Fatty Acids in the Grain by Using Automatic Photometric Titration Method

LI Wei-xiang, ZHANG Ji-guang, WU Wan-fu, LV Shi-dong

(Kunming Grain and Oil and Feed Product Quality Inspection center, Kunming, Yunnan 650118, China)

**Abstract:** A fatty acid value determination method in grain was developed by using automatic photometric titrator with KOH as standard titration solution in this paper, in which magnetic stirring apparatus was selected as extraction device, anhydrous ethanol was used as extraction solvent, and thymol blue was used to control directing terminal. Finally, the fatty acid value was calculated by combining the consumed volume of KOH's standard titration solution. The instrument can automatically complete the whole process of extraction, filtration, quantitative transfer, titration and calculation. The results showed that the determination method has high precision, and the repeatability, accuracy and stability can meet the requirements of the national standard method, the consistency between instruments can meet the repeatability requirement of national standard method, the measuring time of paddy and wheat flour were one-third and one-half respectively of those by potentiometric or manual titration, and the measuring time of maize was two-fifths of the potentiometric titration and one-half of the manual titration. With a wide application range, the method was easy to operate and less to be disturbed by human factors, it is very suitable for batch and rapid determination of fatty acid value in grain. In a word, this method provided a suitable method for strict quality control in the grass-roots grain storage companies when purchasing grain and detection of large quantities fatty acid value in grain inspection agency.

**Key words:** grain; fatty acid values; automatically photometric titration method; applicability.

脂肪酸值是衡量游离脂肪酸含量的指标,游

离脂肪酸是粮食及其加工制品中脂肪氧化分解产生的。随着粮食储藏时间、储藏环境温度、湿度以及加工方式的变化,粮食及其加工制品中游离脂肪酸的含量都会发生变化。由于脂肪酸值与储粮品质的相关性,根据脂肪酸值的变化可以判断

收稿日期: 2020-01-22

基金项目: 国家粮食和物资储备局粮食质量安全监测项目专项经费(YN2019)

作者简介: 李维香,女,1962年出生,高级工程师,研究方向为粮油食品分析与检验。

粮食的陈化程度,是衡量粮食劣变过程的主要指标,在粮食储存品质判定中占有重要地位。常用的脂肪酸值测定方法为酸碱滴定方法,主要包括手工滴定法、光度滴定法、电位滴定法,而最为广泛使用的是手工滴定法。为改善手工滴定法终点的判定、提高滴定的精密度、实现检测过程的自动化、降低脂肪酸值测定检验人员劳动强度、减少测定结果过度依赖于操作人员的检验技术和经验等,近年来仪器法测定粮食脂肪酸值逐渐兴起,并写入标准方法中,包括 GB/T 29405—2012《粮油检验 谷物及制品脂肪酸值测定 仪器法》<sup>[1]</sup>, LS/T 6105—2012《粮油检验 谷物及制品脂肪酸值测定 自动滴定分析法》<sup>[2]</sup>,这些方法主要包括电位滴定法、光度滴定法和图像分析滴定法三类,此外,还有色谱法、近红外法等。GB/T 29405—2012、LS/T 6105—2012 所采用的仪器法测定粮食脂肪酸值主要解决用仪器滴定代替手工滴定,即解决手工滴定终点难于判断的问题,不能解决脂肪酸值测定效率的问题。一种新型的全自动脂肪酸值测定仪,滴定方法采用光度滴定,该方法创新样品前处理方法,用磁力搅拌器搅拌提取样品中脂肪酸,缩短提取时间;自动化程度高,从提取、样液过滤、样液定量转移、滴定、计算、清洗等实现一键式自动化操作;一次可同时完成 8 个样品的检测,降低操作人员的劳动强度,缩短操作时间,具有自动化程度高、测定效率高、操作简便等特点。本文通过对该全自动光度测定仪测定粮食脂肪酸值的方法适用性探讨,研究全自动光度滴定法在粮食脂肪酸值测定中的应用。通过方法精密度、稳定性、准确性、设备一致性、适用性、测定效率等 6 项方法评价指标的测试分析,验证方法适用性,并与传统方法相比较,开展适用于稻谷、玉米、小麦粉等粮食的脂肪酸值测定研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

TRI-III-ZF8 通道全自动脂肪酸值测定仪、磁力搅拌器(搅拌速度 1 200 r/min):北京同信天博科技发展有限公司;锤式旋风磨:瑞典波通仪器公司;感量 0.01 g 电子天平:奥豪斯仪器(上海)有限公司;BLH-3280K 型号砬谷机:浙江伯

利恒仪器设备有限公司;Metrohm 916 Ti-Touch 自动电位滴定仪、水相酸碱滴定专用复合 pH 电极(Ag/AgCl 内参比电极):万通中国有限公司;HY-2 型调速多用振荡器:常州国华电器有限公司。

无水乙醇:AR,西陇化工;体积分数为 95% 的乙醇、氢氧化钾、百里香酚蓝、酚酞:AR,天津风船。

百里香酚蓝指示液:0.02 g/L,称取 0.02 g 百里香酚蓝,用少量 95%乙醇溶解,再定容到 1 000 mL,密闭放置 24 h 备用;酚酞指示剂:1.0 g/100 mL,称取 1.0 g 酚酞溶于 100 mL 体积分数为 95%的乙醇中;氢氧化钾标准滴定溶液:0.01 mol/L,用 0.5 mol/L 的氢氧化钾标准储备液稀释而成,标准储备液的制备及稀释方法同 GB/T 20569—2006<sup>[3]</sup>。

### 1.2 样品来源

稻谷、玉米等原粮样品来源于粮食储备库,小麦粉样品来源于市售商品小麦粉。

### 1.3 脂肪酸值测定方法

#### 1.3.1 全自动光度滴定法

1.3.1.1 原理 用无水乙醇提取试样中的脂肪酸,以百里香酚蓝指示液为指示剂,用氢氧化钾标准滴定溶液滴定。运用光度滴定原理,通过光学传感器检测记录透过被测溶液的光能量变化,反映被测溶液的颜色变化,再通过微处理系统,识别和控制滴定过程,到达终点仪器自动停止。

1.3.1.2 测定前准备 (1)清洗。滴定前应对过滤泵、转移泵、指示剂泵、滴定泵及管路进行清洗;在样品连续测定时,对过滤泵、转移泵、滤液接收瓶及管路用待测滤液进行两次清洗,第一次清除残留废液,第二次清洗过滤泵、转移泵、滤液接收瓶及其连接管路,防止样液交叉污染。(2)校正。过滤泵体积校正:过滤泵完成过滤样品提取液,并转移滤液到接收瓶,过滤泵体积校正可以使样品提取液快速、同步、完全的转移至提取液接收瓶,设定泵速,校正体积,校正后与分配体积的误差应在 0.00~0.10 mL 之间;转移泵体积校正:准确移取 25.0 mL 样品提取液到滴定杯,滴定前应当对转移泵进行校正,以确保滴定样液体积的准确性,校正后与分配体积 25 mL 的误差应在 0.00~0.10 mL 之间;指示剂泵体积校正:准

确移取 25.0 mL 指示剂到滴定杯, 滴定前应当对指示剂泵进行校正, 校正后与分配体积 25 mL 的误差应在 0.10 mL 以内。(3) 方法建立。本方法采用无水乙醇作为提取剂, 百里香酚蓝为指示剂, 滴定体系为无水乙醇和 95%乙醇混合滴定体系, 与无水乙醇和水的混合滴定体系不同。为了消除不同滴定体系带来的差异, 选择一定梯度水平脂肪酸值的稻谷样品, 以 GB/T 29405—2012 电位滴定法和全自动光度滴定法分别测定脂肪酸值, 取得两组数据, 采用最小二乘法进行拟合, 建立离散数据数学模型, 内置于滴定系统内, 通过内置处理系统使全自动光度滴定法的脂肪酸值测定结果与国标方法的脂肪酸值测定结果保持一致。

1.3.1.3 样品前处理 (1) 样品制备。稻谷: 取混合均匀的样品, 用实验磨谷机脱壳, 取糙米约 100 g 按照 GB/T 20569—2006 规定的方法用锤式旋风磨粉碎备用; 玉米: 取混合均匀的样品约 100 g, 按照 GB/T 20570—2015<sup>[4]</sup>规定的方法用锤式旋风磨粉碎备用; 小麦粉: 取混合均匀的样品约 100 g 备用。(2) 提取、过滤及滤液转移。称取 10.00 g 制备好的样品于 100 mL 离心管中, 准确加入 50.00 mL 无水乙醇, 加盖放置于磁力搅拌器支架, 启动仪器, 开始搅拌, 仪器自动完成搅拌、静置、过滤及滤液转移。搅拌提取时间稻谷 5 min, 玉米 21 min, 小麦粉 28 min。可以同时处理 1~8 个样品。

1.3.1.4 滴定 把滴定杯放置于滴定架上, 自动转移 25.0 mL 滤液于 100 mL 滴定杯中, 一次可同时转移 8 份滤液。仪器自动加入 25.0 mL 百里香酚蓝指示液, 滴定仪开始搅拌并自动完成滴定, 到达终点滴定仪自动停止, 并记录耗用的氢氧化钾标准滴定溶液体积, 自动完成脂肪酸值的计算。同时做空白实验。

### 1.3.2 电位滴定法

GB/T 29405—2012 第二法 电位滴定法。振荡提取时间稻谷 10 min, 玉米 30 min, 小麦粉 40 min。仪器参数设置: 采用预设终点 pH 滴定模式 (SET-pH) 测定脂肪酸值, 滴定过程以酚酞监测终点。电位滴定仪参数设置为终点 pH: 9.30; 平衡时间: 10 s; 信号漂移: 20  $\mu$ L/min; 最大滴定速度: 10 mL/min; 最小滴定速度: 10  $\mu$ L/min;

动态范围: 2.0; 停止判据: 漂移; 停止漂移: 20  $\mu$ L/min; 搅拌速度: 8。

## 1.4 数据处理方法

参照 LS/T 6402—2017<sup>[5]</sup>执行。

### 1.4.1 方法精密度

重复性: 选取 1 份样品独立重复测定 8 次, 检测结果采用  $\chi^2$  分布检验, 考察全自动光度滴定法测定脂肪酸值结果重复性与国标法比较是否存在显著性差异。国标规定, 在重复性条件下进行两次测定, 脂肪酸值的绝对误差应不超过 2 mg/100 g, 即重复性限  $r=2$  mg/100 g, 则该方法的重复性标准差  $s_r=r/2.8\approx 0.714$ , 8 次重复测定的重复性临界极差  $CrR_{95}(8)=f(8)\times s_r=4.3\times 2/2.8\approx 3.071$ 。

批量样品双平行实验: 通过与国标法规定的平行实验误差 2 mg/100 g 比较进行评价。

### 1.4.2 方法稳定性

通过稳定性实验考察方法的长期稳定性。选择 1 份样品混合均匀, 分成 8 份, 置于冷藏箱中, 每天取 1 份进行脂肪酸值测定, 连续测定 8 d, 取得 8 组数据。参照 1.4.1 重复性实验评价方法进行评价, 把 8 个不同时间测定的脂肪酸值当作 8 次重复性实验结果, 考察不同时间测定的脂肪酸值与国标法重复性要求比较是否存在显著性差异。国标法的重复性标准差  $s_r\approx 0.714$ , 8 次重复测定的重复性临界极差  $CrR_{95}(8)\approx 3.071$ 。

### 1.4.3 方法准确性

采用配对 T 检验, 考察全自动光度滴定法与电位滴定法的测定结果之间是否存在显著性差异。

### 1.4.4 设备一致性

用 15 台全自动光度滴定仪进行设备一致性考察实验。把一台全自动光度滴定仪的最小二乘数学模型拟合曲线, 转移到其他 14 台全自动光度滴定仪内, 为其他 14 台设备建立方法。参照 1.4.1 所述的重复性实验评价方法评价设备一致性考察实验结果, 把 15 台设备对同一样品的脂肪酸值测定结果当作 15 次重复测定的值, 考察不同设备的测定值与国标法重复性要求比较是否存在显著性差异。国标法的重复性标准差  $s_r\approx 0.714$ , 15 次测定的重复性临界极差  $CrR_{95}(15)=f(15)\times s_r=4.8\times 2/2.8\approx 3.429$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 方法精密度

以同一稻谷样品的多次重复性实验、批量样品的双平行实验两个角度来考察方法精密度。

#### 2.1.1 稻谷样品重复性实验

对 8 次重复测定的稻谷脂肪酸值实施  $\chi^2$  分布检验, 测定结果及分析见表 1。

表 1 稻谷脂肪酸值测定精密度实验结果表

测定次数	测定值/ (mg/100 g)	平均值/ (mg/100 g)	标准偏差 s	$\chi^2$	$\chi^2_{0.95}(7)$	极差
1	26.28					
2	25.40					
3	25.08					
4	25.90					
5	24.71	25.50	0.538	3.974	14.067 1	1.57
6	25.53					
7	26.02					
8	25.08					

表 1 显示,  $\chi^2$  计算值 3.974, 远小于在 95% 置信概率下的查表值  $\chi^2_{0.95}(7)=14.067 1$ ; 8 次重复测定的极差 1.57, 远小于标准规定的重复性临界极差 3.071。表明, 全自动光度滴定法测定稻谷脂肪酸值的重复性符合国标法规定的重复性要求。

#### 2.1.2 批量稻谷样品双平行实验

对 160 份稻谷样品进行集中检测, 选择样品的脂肪酸值涵盖范围广泛, 从 6.1~35.4 mg/100 g, 以考察全自动光度滴定法的线性宽度, 结果见表 2。

表 2 稻谷脂肪酸值平行实验结果分析表

样本量	最大误差	最小误差	平行误差分析			
			项目	误差在 1.0	误差在 1.0~2.0	误差大于 2.0
160	1.91	0.00	样品/份	129	31	0
			占比/%	80.6	19.4	0.0

表 2 显示, 平行实验误差在 0.0~1.91 mg KOH/100 g, 符合国标方法平行实验误差不大于 2.0 mg/100 g 的要求。其中: 129 份样品误差在 1.0 mg KOH/100 g 以内, 占比 80.6%; 31 份样品误差在 1.0~2.0 mg KOH/100 g, 占比 19.4%。该结果表明, 该方法测定脂肪酸值, 重复性好, 测定范围宽。

### 2.2 方法稳定性

对同一样品 8 次不同时间测定的稻谷脂肪酸

值实施  $\chi^2$  分布检验, 测定结果及分析见表 3。

表 3 稻谷脂肪酸值测定方法稳定性实验分析表

测定次数	测定值/ (mg/100 g)	平均值/ (mg/100 g)	标准偏差 s	$\chi^2$	$\chi^2_{0.95}(7)$	极差
1	23.42					
2	22.71					
3	23.36					
4	22.11					
5	22.99	23.11	0.588	4.747	14.067 1	2.00
6	23.31					
7	24.11					
8	22.89					

表 3 显示,  $\chi^2$  计算值 4.747, 远小于在 95% 置信概率下的查表值  $\chi^2_{0.95}(7)=14.067 1$ ; 8 次测定的极差 2.00, 远小于标准规定的重复性临界极差 3.071。因此, 该方法测定稻谷脂肪酸值的方法稳定性符合国标法规定的重复性要求, 即同一样品的长期稳定性实验, 其测定偏差符合方法的重复性要求, 表明方法稳定性较高。

### 2.3 方法准确性

测定 101 份稻谷样品的脂肪酸值, 脂肪酸值涵盖范围 6.8~35.0 mg/100 g, 与电位滴定法测定结果进行比较, 方法差从 0.0~2.6 mg/100 g, 其中: 方法差 2.0 mg/100 g 以内 95 份, 占比 94.1%; 方法差 1.0 mg/100 g 以内 67 份, 占比 66.3%。脂肪酸值测定值及配对 T 检验结果见表 4。

表 4 显示, 在 95% 置信概率下, 配对 T 检验的计算值  $t_d=1.532$ , 小于查表值  $t_{0.05,100}=1.984$ 。表明, 全自动光度滴定法与电位滴定法的测定结果之间不存在显著性差异, 全自动光度滴定法能满足国家标准方法的准确性要求。

### 2.4 设备一致性考察

选择 4 个稻谷样品, 用 15 台全自动光度测定仪分别进行脂肪酸值测定, 对测定结果分别实施  $\chi^2$  分布检验, 测定结果及分析见表 5。

表 5 显示, 测定样品的  $\chi^2$  计算值分别为 19.179、15.985、13.710、17.445, 远小于在 95% 置信概率下的查表值  $\chi^2_{0.95}(14)=23.684 8$ ; 极差分别为 2.9、2.5、2.7、2.8, 远小于标准规定的 15 次测定的重复性临界极差 3.429。即, 全自动光度滴定法的设备一致性符合国家标准规定的重复性

表 4 全自动光度滴定法与电位滴定法

测定脂肪酸值结果比较				mg/100 g			
序 号	电位滴 定法	全自动光度 滴定法	方法差 d <sub>i</sub>	序 号	电位滴 定法	全自动光度 滴定法	方法差 d <sub>i</sub>
1	27.8	28.9	-1.1	54	17.4	18.3	-0.9
2	28.1	28.6	-0.5	55	20.6	20.4	0.2
3	28.4	28.9	-0.5	56	21.4	20.7	0.7
4	35.0	35.4	-0.4	57	23.9	22.3	1.6
5	24.9	24.0	0.9	58	18.9	18.5	0.4
6	24.5	22.6	1.9	59	15.4	16.3	-0.9
7	24.6	23.0	1.6	60	10.9	12.3	-1.4
8	25.1	25.2	-0.1	61	17.7	17.4	0.3
9	23.7	25.2	-1.5	62	22.7	21.9	0.8
10	34.2	32.3	1.9	63	20.7	21.1	-0.4
11	35.0	32.7	2.3	64	17.6	18.9	-1.3
12	32.2	33.6	-1.4	65	18.0	19.7	-1.7
13	27.7	28.4	-0.7	66	17.6	18.2	-0.6
14	26.3	27.2	-0.9	67	18.5	20.3	-1.8
15	26.7	27.6	-0.9	68	19.6	19.1	0.5
16	28.7	31.0	-2.3	69	22.2	21.8	0.4
17	29.8	30.9	-1.1	70	20.1	20.6	-0.5
18	11.1	9.5	1.6	71	18.5	19.3	-0.8
19	10.0	9.3	0.7	72	19.9	21.3	-1.4
20	9.7	9.5	0.2	73	10.9	9.9	1.0
21	27.5	27.5	0.0	74	22.6	23.0	-0.4
22	24.5	23.9	0.6	75	30.6	29.6	1.0
23	28.1	27.3	0.8	76	24.8	23.6	1.2
24	10.3	10.8	-0.5	77	10.8	10.7	0.1
25	11.8	10.5	1.3	78	11.5	10.9	0.6
26	10.8	9.4	1.4	79	11.7	10.7	1.0
27	11.3	9.5	1.8	80	9.1	8.7	0.4
28	10.7	10.5	0.2	81	14.5	13.8	0.7
29	16.0	14.5	1.5	82	25.2	24.1	1.1
30	9.7	11.5	-1.8	83	25.6	25.5	0.1
31	10.9	11.0	-0.1	84	12.2	11.8	0.4
32	19.8	20.1	-0.3	85	16.3	15.4	0.9
33	24.2	22.0	2.2	86	8.4	7.9	0.5
34	16.5	16.1	0.4	87	12.8	12.8	0.0
35	15.5	15.4	0.1	88	8.4	8.4	0.0
36	16.4	16.6	-0.2	89	11.8	14.0	-2.2
37	19.7	18.6	1.1	90	18.4	17.2	1.2
38	23.8	21.5	2.3	91	9.1	8.2	0.9
39	16.3	16.8	-0.5	92	22.1	22.6	-0.5
40	20.9	19.7	1.2	93	19.3	18.6	0.7
41	17.0	16.8	0.2	94	15.5	15.3	0.2
42	10.1	9.4	0.7	95	15.3	15.7	-0.4
43	10.4	9.2	1.2	96	21.4	21.2	0.2
44	9.9	9.2	0.7	97	22.4	21.2	1.2
45	15.9	17.5	-1.6	98	22.5	21.6	0.9
46	13.8	16.4	-2.6	99	19.8	20.4	-0.6
47	15.3	15.9	-0.6	100	8.9	7.9	1.0
48	11.7	12.1	-0.4	101	6.8	6.1	0.7
49	11.9	11.9	0.0		平均值 $\bar{d}$		0.16
50	12.6	11.9	0.7		标准偏差 $s_d$		1.069
51	15.0	13.1	1.9		$t_d$		1.532
52	10.4	10.9	-0.5		$t_{0.05,100}$		1.984
53	11.8	11.3	0.5				

表 5 设备一致性考察实验稻谷脂肪酸值

测定值及分析表					mg/100 g
设备编号	1 号样	2 号样	3 号样	4 号样	
1	17.0	22.1	25.7	37.3	
2	18.0	22.8	25.5	38.0	
3	16.6	21.5	24.9	37.0	
4	18.4	23.1	26.6	38.8	
5	15.6	22.7	25.5	37.4	
6	16.0	23.5	23.9	36.3	
7	18.2	23.4	26.0	38.5	
8	17.9	21.1	26.2	38.6	
9	17.8	22.8	25.9	38.2	
10	17.6	21.8	25.4	38.0	
11	17.3	23.6	26.6	38.1	
12	18.5	23.2	26.5	39.1	
13	17.6	23.0	25.9	37.4	
14	17.5	23.4	25.8	38.1	
15	17.7	22.9	25.2	36.7	
极差	2.9	2.5	2.7	2.8	
平均值	17.4	22.7	25.7	37.8	
标准偏差 $s$	0.836	0.763	0.707	0.797	
$\chi^2$	19.179	15.985	13.710	17.445	
$\chi^2_{0.95}(14)$	23.684 8	23.684 8	23.684 8	23.684 8	

要求,不同设备测定值间的极差不超过标准规定的重复性临界极差。

### 2.5 方法适用性

以玉米、小麦粉的重复性和准确性实验结果来分析方法的广泛适用性,并进行玉米样品的设备一致性考察实验。

#### 2.5.1 重复性实验

分别选择 1 份玉米样品、1 份小麦粉样品进行 8 次重复测定,对测定结果实施  $\chi^2$  分布检验,测定结果及分析见表 6、表 7。

表 6 玉米脂肪酸值测定重复性实验结果分析表

测定 次数	测定值/ (mg/100 g)	平均值/ (mg/100 g)	标准偏差 $s$	$\chi^2$	$\chi^2_{0.95}(7)$	极差
1	31.95					
2	33.19					
3	33.42					
4	32.24					
5	32.17	32.53	0.628	5.415	14.067 1	1.52
6	31.90					
7	33.19					
8	32.14					

表 7 小麦粉脂肪酸值测定重复性实验结果分析表

测定次数	测定值/ (mg/100 g)	平均值/ (mg/100 g)	标准偏差 <i>s</i>	$\chi^2$	$\chi^2_{0.95}(7)$	极差
1	39.17					
2	39.17					
3	37.82					
4	39.52					
5	39.15	39.24	0.625	5.364	14.067 1	1.97
6	39.55					
7	39.79					
8	39.71					

表 6、表 7 显示，玉米、小麦粉的计算  $\chi^2$  值分别为 5.415、5.364，远小于在 95%置信概率下的查表值  $\chi^2_{0.95}(7)=14.067 1$ ；极差分别为 1.52、1.97，远小于标准规定的 8 次重复测定的重复性临界极差 3.071。表明，全自动光度滴定法测定玉米、小麦粉的脂肪酸值的重复性符合现行玉米、小麦粉国家标准的重复性要求。

2.5.2 准确性实验

分别选择 12 份玉米样品和小麦粉样品，以全自动光度滴定法和电位滴定法各测得 12 组脂肪酸值，采用配对 T 检验，考察全自动光度滴定法和电位滴定法的测定结果之间是否存在显著性差异。脂肪酸值测定值及配对 T 检验结果见表 8、表 9。

表 8、表 9 显示，在 95%置信概率下，玉米、小麦粉配对 T 检验的计算值  $t_d$  分别为 0.561、0.079 1，远小于查表值  $t_{0.05,11}=2.201 0$ 。表明，全自动光度滴定法测定玉米、小麦粉的脂肪酸值与电位滴定法测定结果之间不存在显著性差异，全自动光度滴定法能满足标准方法的准确性要求。

表 8 玉米全自动光度滴定法与电位滴定法的测定结果比较

mg/100 g							
样品编号	电位滴定法	全自动光度滴定法	差值 $d_i$	平均值 $d$	标准偏差 $s_d$	$t_d$	$t_{0.05,11}$
1	31.39	31.38	0.01				
2	47.94	49.65	-1.71				
3	41.89	41.41	0.49				
4	38.79	40.05	-1.26				
5	65.34	68.65	-3.30				
6	40.63	41.80	-1.16				
7	48.70	49.93	-1.24	-0.36	2.223	0.561	2.201 0
8	63.26	62.62	0.63				
9	33.07	32.22	0.86				
10	50.97	46.48	4.49				
11	34.19	37.88	-3.70				
12	40.08	38.53	1.55				

表 9 小麦粉全自动光度滴定法与电位滴定法的测定结果比较

mg/100 g							
编号	电位滴定法	全自动光度滴定法	差值 $d_i$	平均值 $d$	标准偏差 $s_d$	$t_d$	$t_{0.05,11}$
1	16.50	15.69	0.81				
2	18.71	18.24	0.47				
3	27.79	27.51	0.27				
4	32.05	31.36	0.69				
5	39.84	40.14	-0.30				
6	58.30	57.83	0.47				
7	103.85	105.31	-1.46	0.016	0.701	0.079	12.201 0
8	28.24	28.32	-0.08				
9	24.00	23.60	0.39				
10	56.60	57.57	-0.97				
11	57.65	58.29	-0.64				
12	23.17	23.03	0.14				

2.5.3 设备一致性考察

选择 4 个玉米样品，用 15 台全自动光度滴定仪分别进行脂肪酸值测定，对测定结果分别实施  $\chi^2$  分布检验，测定结果及分析见表 10。

表 10 设备一致性考察玉米脂肪酸值测定值及分析表

设备编号	1 号样	2 号样	3 号样	4 号样
1	36.5	41.2	53.9	66.5
2	35.8	43.5	54.1	65.3
3	36.1	43.1	54.0	66.2
4	37.1	43.2	54.0	65.4
5	37.7	42.9	53.8	67.9
6	37.7	42.5	55.4	66.6
7	36.5	42.1	54.0	65.3
8	37.0	43.6	54.0	66.3
9	36.9	43.0	54.3	66.7
10	37.5	44.2	55.7	67.4
11	36.8	43.8	56.1	68.0
12	37.5	43.6	54.7	67.4
13	37.1	43.2	55.3	66.3
14	36.9	44.0	55.1	67.2
15	36.7	43.5	54.9	66.4
极差	1.9	3.0	2.3	2.7
平均值	36.9	43.2	54.6	66.6
标准偏差 <i>s</i>	0.554	0.771	0.749	0.866
$\chi^2$	8.443	16.312	15.387	20.615
$\chi^2_{0.95}(14)$	23.684 8	23.684 8	23.684 8	23.684 8

表 10 显示，测定样品的  $\chi^2$  计算值分别为 8.443、16.312、15.387、20.615，远小于在 95%置信概率下的查表值  $\chi^2_{0.95}(14)=23.684 8$ ；极差分

别为 1.9、3.0、2.3、2.7，远小于标准规定的 15 次测定的重复性临界极差 3.429。表明，全自动光度滴定法的设备一致性符合国家标准规定的重复性要求，不同设备测定值间的极差不超过标准规定的重复性临界极差。

以上实验结果表明，全自动光度滴定法不仅适用于稻谷的脂肪酸值测定，也适用于玉米、小

麦粉等粮食的脂肪酸值测定。

### 2.6 测定效率

考察 8 个稻谷、玉米、小麦粉样品从脂肪酸提取到滴定完成用时，以比较全自动光度滴定法与经典手工滴定法、电位滴定法的测定效率。为保证滴定时考察的真实性，不同测定方法使用相同的样品进行实验，详见表 11。

表 11 完成 8 个样品不同测定方法测定效率比较

min

粮食品种	测定方法	测定用时					合计
		提取	清洗	过滤	转移	滴定	
稻谷	全自动光度滴定法	5.00	1.00	2.08	0.50	10.95	20
	电位滴定法	10.00	/	7.20	12.77	38.85	69
	手工滴定法	10.00	/	7.20	12.77	30.63	61
玉米	全自动光度滴定法	21.00	1.00	2.63	0.50	15.17	40
	电位滴定法	30.00	/	9.67	12.77	52.83	105
	手工滴定法	30.00	/	9.67	12.77	32.10	85
小麦粉	全自动光度滴定法	28.00	1.00	4.33	0.50	14.23	48
	电位滴定法	40.00	/	13.33	12.77	36.85	103
	手工滴定法	40.00	/	13.33	12.77	29.90	96

表中数据显示，全自动光度滴定法测定效率最高，测定用时稻谷是电位滴定法、手工滴定法的 1/3，玉米是电位滴定法的 2/5、手工滴定法的 1/2，小麦粉是电位滴定法、手工滴定法的 1/2。

## 3 结论

从方法精密度、稳定性、准确性、设备一致性、适用性等 5 项方法评价指标的测试分析及测定效率的比较表明：

### 3.1 方法准确性和稳定性

该全自动光度滴定法与国家标准方法不存在显著性差异，精密度符合国家标准方法要求；设备一致性考察和稳定性实验结果符合国家标准方法重复性要求，说明该仪器法台间没有显著性差异，仪器稳定可靠，能满足稻谷、玉米、小麦粉等粮食的脂肪酸值测定要求。

### 3.2 自动化和易用性

该全自动光度滴定法实现从脂肪酸的提取、过滤、定量转移、加指示液、搅拌、滴定、终点判定、数据处理、结果显示、废液排放、仪器清

洗等操作过程的全自动化。对于一般操作人员而言，测定方法建立后，操作一键完成，简单、易学、易用，消除不同操作人员之间的经验性误差。

### 3.3 方法适用性和测定效率

该全自动光度滴定法适用于稻谷、玉米、小麦粉等粮食的脂肪酸值测定，可同时完成 8 个样品的脂肪酸提取、过滤、转移、滴定等全过程操作，测定效率高，是一种准确、高效、快速的测定方法，尤其适用于粮食收购入库时快速判断粮食储存品质以及粮食检测机构大批量脂肪酸值检测工作。

### 参考文献：

- [1] 粮油检验 谷物及制品脂肪酸值测定 仪器法: GB/T 29405—2012 [S].
- [2] 粮油检验 谷物及制品脂肪酸值测定 自动滴定分析法: LS/T 6105—2012 [S].
- [3] 稻谷储存品质判定规则: GB/T 20569—2006 [S].
- [4] 玉米储存品质判定规则: GB/T 20570—2015 [S].
- [5] 粮油检验 设备和方法标准适用性验证及结果评价一般原则: LS/T 6402—2017 [S].
- [6] 石恒, 郭道林, 董德良, 等. 全自动脂肪酸值测定仪在稻谷和玉米脂肪酸值测定中的应用[J]. 粮食储藏, 2019, 48(1): 32-38. ㊞