

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.06.026

# 自动电位滴定法测定食用植物油过氧化值、酸值的不确定度评定

王志强, 叶建斌, 李栩欣, 彭焱辉, 吴凌涛

(广东省科学院, 广东省测试分析研究所(中国广州分析测试中心),  
广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州, 510070)

**摘要:** 利用自动电位滴定方法对食用植物油中过氧化值和酸值进行测定, 通过建立不确定度数学模型, 分析和计算试验过程中影响过氧化值和酸值测量结果的不确定度分量和扩展不确定度。测试结果表明: 食用植物油的过氧化值平均值为 1.22 mmol/L, 酸值平均值为 1.43 mg/g, 其过氧化值项目扩展不确定度为 0.016 mmol/L, 酸值扩展不确定度为 0.044 mg/g, 置信因子  $k=2$ , 测量重复性是影响过氧化值和酸值实验结果不确定度的主要因素。

**关键词:** 自动电位滴定法; 植物油; 过氧化值; 酸值; 不确定度

中图分类号: TS227 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)06-0195-05

## Evaluation of Uncertainty in Determination of Peroxide Value and Acid Value of Edible Vegetable Oil by Automatic Potentiometric Titration

WANG Zhi-qiang, YE Jian-bin, LI Xu-xin, PENG Yan-hui, WU Ling-tao

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals,  
Guangdong Institute of Analysis (China National Analytical Center Guangzhou),  
Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510070, China)

**Abstract:** The peroxide value and acid value in edible vegetable oil were determined by automatic potentiometric titration. Through the establishment of uncertainty mathematical model, the uncertainty components and expanded uncertainty affecting the peroxide value and acid value measurement results were analyzed and calculated. The test results showed that the average peroxide value of the edible vegetable oil was 1.22 mmol/l, the average acid value was 1.43 mg/g, the expanded uncertainty of peroxide value was 0.016 mmol/l, the expanded uncertainty of acid value was 0.044 mg/g, the confidence factor  $k = 2$ , and the repeatability of measurement was the main factor affecting the uncertainty of the test results of peroxide value and acid value.

**Key words:** automatic potentiometric titration; vegetable oil; peroxide value; acid value; uncertainty

食用植物油脂是人类膳食的重要组成部分, 同时也是人们日常生活中必不可少的生活必需品, 对人体营养与健康有非常重要的作用<sup>[1-2]</sup>。过

氧化值和酸值是两项衡量食用植物油是否合格的重要指标<sup>[3]</sup>。过氧化值是油脂在氧化酸败过程中生成的不稳定的中间产物, 可分解成较短碳链的醛、酮、酸等, 对过氧化值的测定可衡量油脂氧化酸败的程度<sup>[4-5]</sup>。酸值反映了食用植物油脂的新鲜程度, 酸值的高低反映了油脂中游离脂肪酸含

收稿日期: 2020-05-23

基金项目: 广东省科学院发展专项资金项目(2019GDASYL-0105015)

作者简介: 王志强, 男, 1986年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为食品分析测试。E-mail: w6113141@163.com.

量的多少, 油脂越不新鲜, 油脂产生酸败的可能性越大<sup>[6-7]</sup>。

传统食品中过氧化值和酸值的测定为手工滴定法, 经常会因为终点判定不清、样品搅拌不均匀、滴定体积估算等人为因素造成一定的误差<sup>[8]</sup>。2016 年 8 月国家卫生计生委和食品药品监管总局发布新的食品中过氧化值和酸值的测定国家标准 GB 5009.227—2016 和 GB 5009.229—2016, 并于 2017 年 3 月 1 日正式开始实施。新标准均增加了自动电位滴定方法, 相对于直接滴定法, 自动电位滴定能有效减少人为主观判定结果导致的误差, 同时滴定过程中滴定速度、摇动程度、终点判定及滴定管度数都可能给结果带来一定误差<sup>[9-10]</sup>。电位滴定基于定量化学反应, 依据待测例子的活度与其电极电位之间的关系, 利用电脑程序自动控制滴定过程, 并通过测量滴定过程中溶液电位的变化, 自动判定终点的滴定分析方法, 自动电位滴定操作方便, 加液准确、指示灵敏、搅拌均匀等特点, 能够自动滴定、自动处理数据, 测试误差小, 可大大提高分析效率<sup>[11-14]</sup>。

通过国家标准 GB 5009.227—2016 和 GB 5009.229—2016 中的自动电位滴定方法分别测定食用植物油中过氧化值和酸值, 并根据 JJF1059《测量不确定度评定与标识》的一般要求, 分析电位滴定法测量食用植物油中过氧化值和酸值的过程中引入的不确定度的分量<sup>[15-18]</sup>。相对传统手工滴定法, 自动电位滴定方法能够根据自动化的检定指示系统而进行智能分析搅拌滴定, 同时引入自动电位滴定仪不确定度, 避免了滴定管目视滴定的不确定度; 根据购买的标准溶液, 引入标准物质证书不确定度, 避免配制和标定标准溶液引入的不确定度。最终评定得到过氧化值和酸值测量结果的扩展不确定度, 将为实验室质量控制及检测结果报告的合理性提供科学依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 主要仪器与试剂

OMINS 自动电位滴定仪: 瑞士万通中国有限公司; BSA224S 型电子天平: 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司。

食用植物油(选取一级大豆油): 市购; 0.100 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 (GBW(E)081130)、0.100 mol/L 氢氧化钠标准溶液 (GBW(E)081126): 深圳市博林达科技有限公司; 冰乙酸、碘化钾、异丙醇、乙醚均为分析纯: 广州化学试剂厂; 异辛烷(分析纯): 上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 过氧化值的测定

参照 GB 5009.227—2016 第二法 电位滴定法进行测定。

#### 1.2.2 酸值

参照 GB 5009.229—2016 第二法 冷溶剂自动电位滴定法进行测定。

### 1.3 建立数学模型

根据测定原理, 建立数学模型, 过氧化值按公式(1), 酸值按公式(2)

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_0) \times C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 1000}{2m_1} \quad (1)$$

式中:  $X_1$ —过氧化值, 单位为克每百克 mmol/kg;  $V_1$ —试样消耗的硫代硫酸钠溶液的体积, mL;  $V_0$ —空白试验消耗的硫代硫酸钠溶液的体积, mL;  $c$ —硫代硫酸钠标准溶液, mol/L;  $m_1$ —试验质量, g; 1 000—换算系数。

$$X_2 = \frac{(V_3 - V_2) \times C_{\text{NaOH}} \times 56.1}{m_2} \quad (2)$$

式中:  $X_2$ —酸值, 单位为克每百克 mg/g;  $V_3$ —试样消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;  $V_2$ —空白试验消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;  $c$ —氢氧化钠标准溶液, mol/L;  $m_2$ —试验质量, g; 56.1—氢氧化钾的摩尔质量, g/mol。

### 1.4 不确定度影响因素分析

#### 1.4.1 过氧化值测定分析

食用植物油过氧化值测量不确定度分析来源主要有: 多次测量产生的不确定度为 A 类不确定度用  $u_{rel(r)}$  表示, 称量引入的不确定度分量  $u_{rel(m)}$ , 硫代硫酸钠标准溶液引入的不确定度分量  $u_{rel(c)}$ , 全自动电位滴定仪引入的不确定度分量  $u_{rel(v)}$ 。

### 1.4.2 酸值测定分析

食用植物油酸值测量不确定度分析的来源主要有：多次测量产生的不确定度为 A 类不确定度用  $u_{rel(r2)}$  表示，称量引入的不确定度分量  $u_{rel(m2)}$ ，氢氧化钠标准溶液引入的不确定度分量  $u_{rel(c2)}$ ，全自动电位滴定仪引入的不确定度分量  $u_{rel(v2)}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 多次测量引入的不确定度分量 $u_{rel(r)}$ 评定

多次测量引入的不确定度可以连续测量得到过氧化值测量列，采用 A 类评定方法进行评定。重复测量 8 次，同时进行空白试验进行对照，硫代硫酸钠标准溶液浓度为 0.010 0 mol/L，样品平均质量 5.161 5 g，平均过氧化值 1.22 mmol/kg。测定结果见表 1。

表 1 食用植物油过氧化值重复测试结果

序号 $n$	称样量 $m_1/g$	消耗 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的体积 $v/mL$	过氧化值 $x/(mmol/kg)$
1	5.125 2	1.25	1.22
2	5.203 2	1.29	1.24
3	5.115 1	1.24	1.21
4	5.185 2	1.28	1.23
5	5.132 5	1.24	1.21
6	5.203 2	1.25	1.20
7	5.214 1	1.26	1.21
8	5.113 2	1.28	1.25
平均值	5.161 5	1.26	1.22

根据表 1：

$$\text{标准偏差: } s = \sqrt{\frac{\sum (x_n - \bar{x}_i)^2}{n-1}} = 0.018 \text{ mmol/kg}$$

标准不确定度：

$$u_{r1} = \frac{s}{\sqrt{8}} = \frac{0.018}{\sqrt{8}} = 0.006 4 \text{ mmol/kg}$$

相对不确定度：

$$u_{rel(r1)} = \frac{u_{r1}}{\bar{x}} = \frac{0.006 4}{1.22} = 0.005 2$$

多次测量引入的不确定度可以连续测量得到酸值测量列，采用 A 类评定方法进行评定。重复测量 8 次，同时进行空白试验进行对照，氢氧化钠标准溶液浓度为 0.100 0 mol/L，样品平均质量

10.376 5 g，平均酸值 1.43 mg/g。测定结果见表 2。

表 2 食用植物油酸值重复测试结果

序号 $n$	称样量 $m_2/g$	消耗 NaOH 标准溶液的体积 $v/mL$	酸值 $x/(mg/g)$
1	10.242 5	2.53	1.39
2	10.362 5	2.63	1.42
3	10.825 2	2.93	1.52
4	10.325 2	2.60	1.41
5	10.251 4	2.51	1.37
6	10.982 2	2.98	1.52
7	10.021 0	2.50	1.40
8	10.002 2	2.50	1.40
平均值	10.376 5	2.65	1.43

根据表 2：

$$\text{标准偏差: } s = \sqrt{\frac{\sum (x_n - \bar{x}_i)^2}{n-1}} = 0.058 \text{ mg/g}$$

$$\text{标准不确定度: } u_{r2} = \frac{s}{\sqrt{8}} = \frac{0.058}{\sqrt{8}} = 0.021 \text{ mg/g}$$

$$\text{相对不确定度: } u_{rel(r2)} = \frac{u_{r2}}{\bar{x}} = \frac{0.021}{1.43} = 0.015$$

### 2.2 试样称量时的不确定度 $u_{rel(m)}$ 评定

在检测实验中，由分析仪器及辅助设备的制造水平的限制，不可避免的存在误差而影响实验测量结果，这类采用 B 类不确定度进行评定。根据 GB 5009.227—2016 和 GB 5009.229—2016 标准要求，实际称量使用分辨率 0.000 1 g，最大允许误差为  $\pm 0.001$  g，称量由两次称量完成，认为服从均匀分布，包含因子  $k = \sqrt{3}$ ，换算成标准不确定度为  $\frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.000 58$  g

与上同理，测定过氧化值项目时称量样品的平均质量 5.161 5 g，则计算出相对不确定度

$$u_{rel(m1)} = \frac{\sqrt{0.000 58^2 + 0.000 58^2}}{5.161 5} = 0.000 16$$

测定酸值项目时称量样品的平均质量 10.376 5 g，则计算出相对不确定度

$$u_{rel(m2)} = \frac{\sqrt{0.000 58^2 + 0.000 58^2}}{10.376 5} = 0.000 079$$

### 2.3 标准溶液使用液的不确定度 $u_{rel(c)}$

2.3.1 过氧化值测定项目硫代硫酸钠标准使用溶液不确定度  $u_{rel(c1)}$

2.3.1.1 硫代硫酸钠标准溶液引入的不确定度  $u_{rel(c1a)}$  硫代硫酸钠标准溶液购于深圳市博林达科技有限公司, 根据标准物质证书 GBW(E) 081130, 溶液浓度为 0.100 0 mol/L, 扩展不确定度为 0.3%, 置信概率  $P=95\%$ 。当  $k=2$ , 则相对不确定度  $u_{rel(c1a)} = \frac{0.003}{2} = 0.0015$ 。

2.3.1.2 玻璃量器引入的不确定度分量  $u_{rel(c1b)}$  将 0.100 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液稀释成 0.010 mol/L。用 20 mL 移液管移取 20 mL 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液到 200 mL, 100 mL A 级容量瓶最大允许误差  $\pm 0.080$  mL; 20 mL A 级移液管最大允许误差  $\pm 0.10$  mL。认为服从均匀分布, 包含因子  $k = \sqrt{3}$ , 换算成标准不确定度为

$$u_{rel(\text{容量瓶})} = \frac{0.08}{100 \times \sqrt{3}} = 0.00047$$

$$u_{rel(\text{移液管})} = \frac{0.1}{20 \times \sqrt{3}} = 0.0029$$

因此在移取时玻璃量器引入的不确定度为:

$$u_{rel(c1b)} = \sqrt{u_{rel(\text{容量瓶})}^2 + u_{rel(\text{移液管})}^2} = \sqrt{0.00047^2 + 0.0029^2} = 0.0029$$

2.3.1.3 温度引入的不确定度分量  $u_{rel(c1c)}$  实验室温度有一定波动范围, 通常为  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ , 此时水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , 玻璃的体积膨胀系数  $1.5 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , 忽略玻璃的体积膨胀。服从均匀分布, 其包含因子  $k = \sqrt{3}$ , 20 mL 移液管和 200 mL 容量瓶相对不确定度均为

$$u_{rel(\text{温度})} = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.00061$$

因此在移取时玻璃量器温度引入的不确定度为:

$$u_{rel(c1c)} = \sqrt{0.00061^2 + 0.00061^2} \times 2 = 0.00096$$

不确定度合成

$$u_{rel(c1)} = \sqrt{u_{rel(c1a)}^2 + u_{rel(c1b)}^2 + u_{rel(c1c)}^2} = \sqrt{0.0015^2 + 0.0029^2 + 0.00096^2} = 0.0034$$

2.3.2 酸价测定项目氢氧化钠标准使用溶液不确定度  $u_{rel(c2)}$

酸价测定使用氢氧化钠标准溶液购于深圳市

博林达科技有限公司, 根据标准物质证书 GBW(E) 081126, 溶液浓度为 0.100 0 mol/L, 扩展不确定度为 0.2%, 置信概率  $P=95\%$ 。当  $k=2$ , 则相对不确定度  $u_{rel(c2)} = \frac{0.002}{2} = 0.0010$ 。

### 2.4 全自动电位滴定仪引入的不确定度分量 $u_{rel(v)}$

经检定, 过氧化值检测用全自动电位滴定仪和酸值检测用全自动电位滴定仪的扩展不确定度均为  $U=0.5\%$ ,  $K=2$ , 可得自动点位滴定校准引入的不确定度:

$$u_{rel(va)} = \frac{0.005}{2} = 0.0025$$

参照 1.3, 温度效应  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  对不确定度的影响:

$$u_{rel(vb)} = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.00061$$

不确定度合成

$$u_{rel(v)} = \sqrt{u_{rel(va)}^2 + u_{rel(vb)}^2} = \sqrt{0.0025^2 + 0.00061^2} = 0.0026$$

### 2.5 合成标准不确定度计算

自动电位滴定食用植物油过氧化值和酸价各不确定度分量见表 3 和图 1。

表 3 不确定度分量一览表

不确定度分量	不确定度来源	过氧化值相对不确定度	酸值相对不确定度
$u_{rel(r)}$	测量重复性	0.0052	0.015
$u_{rel(m)}$	称量	0.00016	0.000079
$u_{rel(c)}$	标准溶液	0.0034	0.0010
$u_{rel(v)}$	滴定仪器	0.0026	0.0026

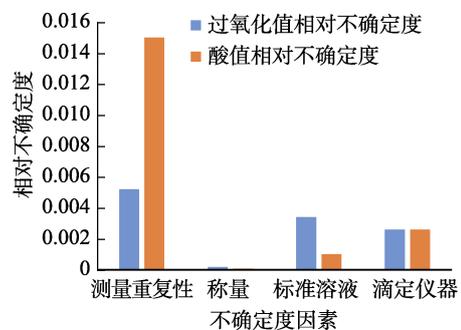


图 1 各分量不确定度的影响

自动电位滴定食用植物油过氧化值和酸价合成标准不确定度, 由表 3 可知, 将不确定度分量

合成为各标准不确定度。

其中自动电位滴定过氧化值的合成相对不确定度为：

$$u_{rel(x1)} = \sqrt{u_{rel(r1)}^2 + u_{rel(m1)}^2 + u_{rel(c1)}^2 + u_{rel(v1)}^2} = \sqrt{0.0052^2 + 0.00016^2 + 0.0034^2 + 0.0026^2} = 0.0067$$

合成标准不确定度为：

$$u_{x1} = \bar{x} \times u_{rel(x1)} = 1.22 \times 0.0067 = 0.0082 \text{ mmol/kg}$$

取包含因子  $k=2$ ，则扩展不确定度：

$$u_1 = k \times u_{x1} = 2 \times 0.0082 = 0.016 \text{ mmol/kg}$$

其中自动电位滴定酸值的合成相对不确定度为：

$$u_{rel(x2)} = \sqrt{u_{rel(r2)}^2 + u_{rel(m2)}^2 + u_{rel(c2)}^2 + u_{rel(v2)}^2} = \sqrt{0.015^2 + 0.000079^2 + 0.0010^2 + 0.0026^2} = 0.015$$

合成标准不确定度为：

$$u_{x2} = \bar{x} \times u_{rel(x2)} = 1.43 \times 0.015 = 0.022 \text{ mg/g}$$

取包含因子  $k=2$ ，则扩展不确定度：

$$u_2 = k \times u_{x2} = 2 \times 0.022 = 0.044 \text{ mg/g}$$

## 2.6 分析与讨论

影响自动电位滴定测定食用植物油中过氧化值和酸值不确定度的因素主要包含 4 个部分：多次测量重复性试验，电子天平称量食用植物油试样，标准溶液使用液自身不确定度（包含购买标准溶液的扩展不确定度和硫代硫酸钠稀释误差），自动电位滴定仪器滴定产生的误差。由图 1 可知，其中对过氧化值测定影响大小为：测量重复性>标准溶液>滴定仪器>称量；对酸值测定影响大小为：测量重复性>滴定仪器>标准溶液>称量。

根据 GB 5009.227—2016 第二法电位滴定法测定食用植物油（大豆油）过氧化值 8 次，测定结果平均值  $\bar{x} = (1.22 \pm 0.016) \text{ mmol/kg}$ ， $u = 0.016 \text{ mmol/kg}$ ， $k=2$ 。

根据 GB 5009.229—2016 第二法冷溶剂自动电位滴定法测定食用植物油（大豆油）酸值 8 次，测定结果平均值  $\bar{x} = (1.43 \pm 0.044) \text{ mg/g}$ ， $u = 0.044 \text{ mg/g}$ ， $k=2$ 。

## 3 结论

自动电位滴定测定食用植物油中过氧化值和酸值实验中测量重复性均远远大于其他因素的影响，也是最主要的 uncertainty 来源，实验过程中应

该加以重视，可考虑增加试验次数，从而有效降低结果的不确定度。过氧化值的测定相比酸值测定，标准溶液所带来的影响更大，原因是测定过氧化值项目的硫代硫酸钠标准溶液进行稀释，引入了稀释所带的不确定度，其次滴定仪器的不确定度也对测定结果有一定影响，针对这些影响可以尽量稳定的温度在一定范围，尽可能减小温度的大幅波动。

## 参考文献：

- [1] 牛哲, 童毛弟, 陈庭强. 基于食用油的食品安全风险认知研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(15): 204-210.
- [2] 岳东阳, 蒋敏. 食用调和油与人体健康的关系及其标准制定[J]. 粮食与食品工业, 2018, 25(4): 19-20.
- [3] 魏决, 肖青, 汪钊平, 等. 市售食用植物油理化指标检测与营养分析[J]. 成都大学学报(自然科学版), 2005(4): 269-272.
- [4] 张欣, 唐月昇, 王秀贞, 等. 花生油过氧化值和酸值近红外分析模型构建[J]. 山东农业科学, 2018, 50(6): 167-170.
- [5] 王思阳. 食用油氧化判别检测方法研究[D]. 西北农林科技大学, 2018.
- [6] 朱宁科. 游离脂肪酸对大豆油、菜籽油品质的影响[D]. 中南林业科技大学, 2015.
- [7] 陈双莉, 张清清, 江元汝. 食用油的碘值、酸值、皂化值的测定及健康评价[J]. 辽宁化工, 2011, 40(5): 529-531+537.
- [8] 王涛. 自动电位滴定法测定保健食品中酸价和过氧化值的应用探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(22): 3335-3337.
- [9] 陈丹丹, 施炎炎, 丁红梅, 等. 食品中酸值国标检测方法的研究[J]. 粮食与食品工业, 2018, 25(1): 76-78.
- [10] 邱清莲, 黄成安, 秦菁, 等. 深色食用油脂中过氧化值的测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(24): 6533-6536.
- [11] 张娟, 秦锦云. 两种测定方法对 7 种食用植物油酸值测定的影响[J]. 食品安全导刊, 2019(23): 72-73.
- [12] 马立利, 王胜楠, 许雯, 等. 电位滴定法在食品安全检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(3): 758-764.
- [13] 宫杰, 张白雪. 颜色指示剂法和电位滴定法测量酸值的比较[J]. 化工管理, 2015(31): 217-218.
- [14] 林杨斌, 胡晓静. 人造奶油酸价和过氧化值影响因素研究[J]. 广州化工, 2019, 47(12): 90-91+126.
- [15] 聂于佳, 滕恒. 自动电位滴定仪示值误差测量不确定度评定[J]. 计量与测试技术, 2020, 47(1): 94-96.
- [16] 王家兴, 张雁玲. 电位滴定法测定原油酸值的不确定度评定[J/OL]. 化学试剂: 1-5[2020-05-21].
- [17] 陶银, 杨瑾. 食用植物油中过氧化值测定不确定度评定[J]. 食品安全导刊, 2018(24): 186-188.
- [18] 罗浩, 陈乐, 黄泽涛. 电位滴定法在食用油中过氧化值的不确定度测评分析[J]. 现代食品, 2020(2): 195-196+201.

备注：本文的彩色图表可从本刊官网（<http://lyspkj.ijournal.cn/ch/index.aspx>）、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。