

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.01.016

自动电位模拟手工滴定法测定 粮食脂肪酸值方法研究

李维香, 吕世懂, 张继光

(昆明市粮油饲料产品质量检验中心, 云南 昆明 650118)

摘要: 通过建立与手工滴定法相关联的自动电位滴定法, 研究更为稳定、可靠的脂肪酸值测定方法。按照 GB/T 20569—2006《稻谷储存品质判定规则》的规定进行样品前处理, 以自动电位滴定代替手工滴定, 用氢氧化钾标准溶液滴定样液中的游离脂肪酸, 同时测定滴定过程中待测溶液 pH 的变化, 绘制相应的 pH-滴定体积实时变化曲线, 到达设定的终点 pH 值即停止滴定, 滴定过程以酚酞指示剂监测终点。结果表明, 该法滴定过程不受人为因素干扰, 准确性与手工滴定法无显著性差异, 测定结果具有更好的重复性、再现性和稳定性, 适用范围更为广泛。

关键词: 脂肪酸值; 自动电位滴定; 粮食; 适用性

中图分类号: TS210.7 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)01-0087-07

Study on automatically potentiometric titration simulating manual titration method for determination of fatty acid value of grain

LI Wei-xiang, LU Shi-dong, ZHANG Ji-guang

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

Abstract: A more stable and reliable method of the fatty acid values determination in grain was studied based on the establishment of manual titration method associated with the automatic potentiometric titration. The GB/T 20569—2006 *Guidelines for evaluation of paddy storage character* for the sample pre-treatment was used, and the manual titration was replaced by automatic potentiometric titration to determine the free fatty acid in grain with KOH as the standard titration solution. At the same time, the change of pH values in test solution were determined during titration, following by the corresponding real time change curves of pH-titration volume which will be stopped at the set terminal PH values, and phenolphthalein indicator was used as the finish monitoring in the process of the titration. The results showed that the titration processes were not affected by man-made factors, and the accuracy has no significant difference compared with manual titration method, thus ensuring the determination results has better repeatability, reproducibility and stability, and with the wider application scope.

Key words: fatty acid values; automatically potentiometric titration method; grain; applicability

粮食脂肪酸值测定在粮食质量检验工作中非常重要, 尤其是储备粮储存品质的检验, 是稻谷、玉米储存品质检验的关键性指标, 在保障储备粮

质量安全工作中占有举足轻重的地位。现行脂肪酸值测定方法包括 GB/T 20569—2006《稻谷储存品质判定规则》^[1]、GB/T 20570—2015《玉米储存品质判定规则》^[2]、GB/T 15684—2015《谷物研磨制品脂肪酸值的测定》、GB/T 5510—2011《粮油检验粮食、油料脂肪酸值测定》、GB/T 29405

收稿日期: 2019-11-09

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

—2012《粮油检验 谷物及制品脂肪酸值测定仪器法》^[3]、LS/T 6105—2012《粮油检验 谷物及制品脂肪酸值的测定自动滴定分析法》、NY/T 2333—2013《粮食、油料检验脂肪酸值测定》。这些方法分为3类,手工滴定法、光度滴定法和电位滴定法,提取溶剂主要包括苯、无水乙醇、95%乙醇等,滴定体系包括乙醇滴定体系、苯-乙醇混合滴定体系、乙醇-水混合滴定体系,由于滴定方法、提取溶剂、滴定体系的不同,方法之间的相关性、使用习惯、试剂毒性、技术壁垒等原因,大多数方法并没有得到广泛使用。最为广泛使用的脂肪酸值测定方法是 GB/T 20569 和 GB/T 20570 脂肪酸值手工滴定方法。但手工滴定方法难于解决的问题是不同操作者、不同实验室对同一样品的检测结果往往差异很大,这是因为样品提取溶液带有颜色,且不同种类的样液颜色、澄清度有很大不同,通过酚酞颜色变化判断滴定终点受环境光线、样液颜色、滴定过程、不同人对颜色的识别等影响,且脂肪酸值为有机弱酸,终点突变不明显。为了消除脂肪酸值测定与操作者操作经验的差异,使测定结果不受操作者的影响,通过多年的研究和实践,建立了一套行之有效的脂肪酸值测定方法。该法兼顾方法的延续性和传承性,既消除了不同操作者之间的人为差异,测定结果与手工滴定法相同,但结果更加稳定,精密度、准确性更优异。同时,由于该法终点的判定不受颜色干扰,适用于一切“有色”粮食的脂肪酸值测定,适用范围更广泛。

1 材料与方法

1.1 仪器

自动电位测定仪:具备 pH 电极校正功能, pH 预设终点滴定模式,滴定精度 0.01 mL/滴,电信号测量精度 0.1 mV,配备 10 mL 滴定液加液管,采用 Metrohm 916 Ti-Touch 自动电位测定仪; 3100 型锤式旋风磨:瑞典波通; HY-2 型调速多用振荡器:常州国华; 百分之一电子天平:普利赛斯; 水相酸碱滴定专用复合 pH 电极: Ag/AgCl 内参比电极,具有电磁屏蔽功能,内参比液为 2 mol/L 氯化钾水溶液,采用 Metrohm 280 pH 水

相电极。

1.2 试剂

无水乙醇 (GR): 西陇化工; 酚酞指示剂: 称取 1.0 g 酚酞溶于 100 mL 体积分数为 95% 的乙醇中; 0.01 mol/L 氢氧化钾标准滴定溶液: 用 0.5 mol/L 的氢氧化钾标准储备液稀释而成,按 GB/T 20569—2006 配制稀释。

1.3 样品

原粮样品,包括粳稻、籼稻、红谷、黄玉米、红玉米主要来源于粮食储备库,少部分来源于田间和农户; 小麦粉样品来源于市售的商品小麦粉。

1.4 脂肪酸值测定

1.4.1 样品前处理

按照 GB/T 20569—2006 规定的方法进行样品前处理,收集提取液,稻谷、玉米、小麦粉脂肪酸的振荡提取时间分别为 10、30、40 min。

1.4.2 滴定前准备

分别采用 pH 缓冲溶液 4.0、7.0、9.0 校正电极,校正后的电极斜率应在 97%~105% 之间方可使用。

滴定管准备,使整个滴定管路充满溶液且无气泡。

1.4.3 滴定

1.4.3.1 滴定参数条件设置 终点 pH: 9.30; 平衡时间: 10 s; 信号漂移: 20 μ L/min; 最大滴定速度: 10 mL/min; 最小滴定速度: 10 μ L/min; 动态范围: 2.0; 停止判据: 漂移; 停止漂移: 20 μ L/min; 搅拌速度: 8。

1.4.3.2 试样滴定 准确移取 25.0 mL 滤液于 100 mL 滴定杯中,加 50 mL 不含二氧化碳的蒸馏水,滴加 3~4 滴酚酞指示剂,将滴定杯放在滴定台上,将已连接在自动电位测定仪上的电极和滴定管插入滤液,同时打开电极上部的密封塞。启动自动电位测定仪,用氢氧化钾标准溶液进行滴定,到达终点 pH 时自动电位测定仪即停止,并记录耗用的氢氧化钾标准溶液体积 (V_1)。应注意观察终点颜色是否为微红色,可增加辅助手段,若出现偏差应适时修正滴定参数条件。同时做空白实验。

1.4.4 数据处理方法

参照 GB/T 20569—2006^[1]、LS/T 6402—2017^[4]标准进行数据处理。

2 结果与分析

2.1 仪器滴定模式的选择和参数设置

待测液中的酸为有机弱酸，通过大量实验证明，动态滴定模式不适用于粮食脂肪酸值的测定，采用预设终点 pH 滴定模式（SET-pH）测定粮食中的脂肪酸值。仪器参数设置原则为兼顾滴定速度和滴定精密性，以终点酚酞变色作为参数设置的依据，同时，滴定过程以酚酞监测终点，所以本方法是一种模拟手工滴定的自动电位滴定法。以酚酞监测滴定终点，有两个作用，一是作为不同品牌、不同型号的电位滴定仪设置参数的参照，有利于实现不同设备之间、与手工滴定法之间的检测结果保持一致；二是在滴定过程中起辅助监测仪器不良变化、电极性能变化的作用，适时调整参数设置或更换电极。

研究表明，滴定速度越慢，滴定控制范围越宽，滴定过程就越精密，相应的测定值也越高，反之，提高滴定速度，降低滴定控制范围，滴定效率提高，测定值则下降，要兼顾滴定的精密性和滴定效率，合理设置滴定速度和动态控制范围；终点 pH 设置越大，测定值越高，要依据滴定终点指示剂的变色情况合理的设置终点 pH 值。在大量实验的基础上给出如下参数设置推荐值：终点 pH 为 9.15~9.35（可根据滴定时测试液变色情况调整到最佳值）；平衡时间为 5.0~10 s（或称滞后时间）；信号漂移为 20 μL/min；最大滴定速度为 3~20 mL/min；最小滴定速度为 25~10 μL/min；动态范围为 2.0~4.0（或称控制区，不同厂家的设备设置略有区别）；停止判据为漂移；停止漂移为 20 μL/min；搅拌速度为 8~10（不同厂家的设备设置方法略有不同，大约 1 000~1 300 r/min，能快速搅拌均匀，漩涡较小，不影响电极玻璃泡和滴定管防扩散头完全浸没在试液中，既可使用机械搅拌，也可使用磁力搅拌）。

2.2 方法精密度

从空白重复性实验、同一稻谷样品的多次重复性实验、批量样品的双平行实验、比对实验等

四个角度来评价方法精密度。

2.2.1 空白精密度实验

用空白液做 8 个平行重复性实验，空白实验极差为 0.04 mL，标准偏差为 0.015，相对标准偏差为 4.3%，空白实验结果显示，数据离散性小，表现出良好的集中度。表明该法的滴定精密度高。详见表 1。

表 1 脂肪酸值测定空白精密度实验结果

滴定体积 /mL	平均体积 /mL	极差 /mL	标准偏差	相对标准偏差/%
0.330				
0.346				
0.366				
0.354	0.347	0.04	0.015	4.3
0.370				
0.344				
0.336				
0.332				

2.2.2 稻谷样品重复性实验

选取 1 份稻谷样品独立重复测定 8 次，检测结果采用 χ^2 分布检验，考察自动电位滴定法测定稻谷脂肪酸值结果重复性与 GB/T 20569—2006 比较是否存在显著性差异，结果见表 2。按照 GB/T 20569—2006 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 mgKOH/100 g，即重复性限 $r=2$ mgKOH/100 g，重复性标准差 $s_r=r/2.8=0.714$ ，则 8 次重复测定的重复性临界极差 $CrR_{95}(8)=f(8) \times s_r=4.3 \times 0.714=3.071$ 。实施 χ^2 分布检验， $\chi^2=(n-1)s^2/s_r^2=1.532$ ，远小于在 95%置信概率下的 $\chi_{0.95}^2(7)=14.0671$ ；8 次重复测定的极差也远小于标准规定的临界极差。因此，自动电位模拟手工滴定法测定稻谷脂肪酸值的重

表 2 8 次重复测定稻谷脂肪酸值结果

测定次数/n	测定值 / (mgKOH/100g)	平均值	标准偏差 s	χ^2	$\chi_{0.95}^2(7)$	极差
1	11.98					
2	12.12					
3	12.41					
4	12.06					
5	11.95	12.07	0.334	1.532	14.0671	1.04
6	11.77					
7	11.61					
8	12.65					

复性符合 GB/T 20569—2006 规定的重复性要求。

2.2.3 批量稻谷样品双平行实验

选择 170 份稻谷样品,脂肪酸值涵盖范围 6.8~36.0 mgKOH/100g,考察方法的线性宽度,结果见表 3,平行实验误差 0.0~1.71 mgKOH/100g,符合 GB/T 20569—2006 规定的平行实验误差不大

于 2.0 mgKOH/100g 的要求,其中:153 份样品误差在 1.0 mgKOH/100g 以内,占 90%;17 份样品误差在 1.0~2.0 mgKOH/100g,占 10%。该批量重复性实验结果表明,自动电位模拟手工滴定法测定脂肪酸值,重复性好,测定范围宽,可全范围覆盖从宜存到重度不宜存的稻谷脂肪酸值范围。

表 3 稻谷脂肪酸值平行实验结果

mgKOH/100g

编号	测定值	平均值	绝对误差	编号	测定值	平均值	绝对误差	编号	测定值	平均值	绝对误差	编号	测定值	平均值	绝对误差
1	27.78	27.81	0.06	23	27.74	27.49	0.51	45	30.60	30.71	0.22	67	11.58	11.22	0.72
	27.84				27.23				30.82				10.86		
2	28.24	28.12	0.24	24	24.40	24.45	0.10	46	25.55	25.67	0.24	68	10.81	10.94	0.26
	28.00				24.50				25.79				11.07		
3	27.74	28.41	1.33	25	28.24	28.12	0.24	47	36.20	36.00	0.40	69	11.54	11.53	0.03
	29.07				28.00				35.80				11.51		
4	34.63	34.98	0.70	26	10.09	10.34	0.49	48	29.63	29.71	0.16	70	11.00	11.03	0.06
	35.33				10.58				29.79				11.06		
5	24.57	24.93	0.72	27	11.66	11.84	0.35	49	26.09	26.35	0.51	71	11.06	11.03	0.06
	25.29				12.01				26.60				11.00		
6	24.40	24.45	0.10	28	11.01	10.85	0.32	50	28.81	29.21	0.80	72	29.15	29.29	0.27
	24.50				10.69				29.61				29.42		
7	24.52	24.56	0.08	29	11.49	11.33	0.32	51	27.19	26.83	0.72	73	24.24	24.44	0.40
	24.60				11.17				26.47				24.64		
8	25.07	25.15	0.16	30	11.14	10.66	0.96	52	27.48	27.75	0.53	74	23.89	24.13	0.47
	25.23				10.18				28.01				24.36		
9	23.41	23.75	0.67	31	15.14	16.00	1.71	53	28.51	28.56	0.10	75	30.17	30.26	0.18
	24.08				16.85				28.61				30.35		
10	34.13	34.16	0.05	32	8.95	9.74	1.57	54	28.75	28.77	0.03	76	29.56	29.52	0.08
	34.18				10.52				28.78				29.48		
11	35.59	34.98	1.22	33	10.67	10.94	0.54	55	32.01	32.08	0.13	77	27.05	27.47	0.83
	34.37				11.21				32.14				27.88		
12	31.98	32.18	0.40	34	11.81	11.76	0.11	56	29.00	29.26	0.51	78	33.97	33.85	0.24
	32.38				11.70				29.51				33.73		
13	33.73	34.24	1.01	35	24.55	24.87	0.64	57	33.61	33.61	0.00	79	32.30	32.19	0.22
	34.74				25.19				33.61				32.08		
14	27.20	27.73	1.05	36	24.95	25.26	0.61	58	11.63	12.38	1.50	80	30.35	30.36	0.02
	28.25				25.56				13.13				30.37		
15	26.03	26.26	0.46	37	24.20	24.47	0.54	59	26.48	26.67	0.37	81	12.63	12.19	0.88
	26.49				24.74				26.85				11.75		
16	26.78	26.70	0.16	38	22.17	22.40	0.46	60	27.77	27.75	0.05	82	32.65	32.63	0.05
	26.62				22.63				27.72				32.60		
17	28.60	28.74	0.27	39	24.01	24.47	0.91	61	30.04	30.06	0.03	83	18.49	19.02	1.05
	28.87				24.92				30.07				19.54		
18	29.61	29.77	0.32	40	29.60	29.91	0.61	62	29.40	28.84	1.12	84	17.36	17.24	0.24
	29.93				30.21				28.28				17.12		
19	10.14	10.37	0.45	41	29.83	29.98	0.29	63	11.98	11.90	0.16	85	16.22	16.63	0.81
	10.59				30.12				11.82				17.03		
20	11.11	11.14	0.06	42	27.90	27.56	0.69	64	11.11	10.95	0.32	86	17.92	17.82	0.21
	11.17				27.21				10.79				17.71		
21	10.39	10.01	0.77	43	28.24	28.12	0.24	65	10.60	10.62	0.03	87	16.91	17.11	0.40
	9.62				28.00				10.63				17.31		
22	10.34	9.69	1.31	44	24.83	25.48	1.30	66	10.35	10.57	0.43	88	18.83	18.81	0.05
	9.03				26.13				10.78				18.78		

续表 3

编号	测定值	平均值	绝对误差	编号	测定值	平均值	绝对误差	编号	测定值	平均值	绝对误差	编号	测定值	平均值	绝对误差
89	18.14	18.08	0.13	110	10.22	10.41	0.38	131	17.39	17.59	0.40	152	16.49	15.96	1.07
	18.01				10.60				17.79				15.42		
90	16.88	17.00	0.24	111	9.58	9.90	0.64	132	17.34	18.00	1.31	153	16.42	16.35	0.14
	17.12				10.22				18.65				16.28		
91	18.34	18.50	0.32	112	15.54	15.93	0.78	133	16.88	17.59	1.41	154	8.49	8.43	0.13
	18.66				16.32				18.29				8.36		
92	16.67	16.63	0.08	113	13.86	13.84	0.05	134	18.50	18.54	0.08	155	13.31	12.86	0.91
	16.59				13.81				18.58				12.40		
93	18.36	18.33	0.06	114	15.31	15.32	0.02	135	19.69	19.59	0.21	156	8.28	8.42	0.27
	18.30				15.33				19.48				8.55		
94	20.12	20.10	0.05	115	11.62	11.72	0.19	136	22.19	22.18	0.03	157	11.10	11.78	1.35
	20.07				11.81				22.16				12.45		
95	17.96	18.44	0.96	116	11.82	11.86	0.08	137	20.10	20.08	0.05	158	18.47	18.37	0.21
	18.92				11.90				20.05				18.26		
96	22.44	22.20	0.48	117	12.60	12.59	0.02	138	18.46	18.53	0.14	159	8.31	9.11	1.60
	21.96				12.58				18.60				9.91		
97	19.42	19.84	0.83	118	15.42	15.19	0.47	139	19.64	19.91	0.53	160	22.06	22.10	0.08
	20.25				14.95				20.17				22.14		
98	15.58	15.76	0.35	119	10.40	10.44	0.08	140	11.29	10.86	0.86	161	18.86	19.27	0.82
	15.93				10.48				10.43				19.68		
99	23.88	24.16	0.56	120	11.73	11.84	0.21	141	23.27	22.60	1.34	162	15.54	15.54	0.00
	24.44				11.94				21.93				15.54		
100	16.51	16.53	0.03	121	17.32	17.43	0.21	142	30.34	30.60	0.51	163	14.91	15.31	0.80
	16.54				17.53				30.85				15.71		
101	15.66	15.53	0.26	122	20.64	20.58	0.13	143	24.71	24.81	0.19	164	21.63	21.43	0.40
	15.40				20.51				24.90				21.23		
102	21.48	21.56	0.16	123	21.45	21.44	0.02	144	10.99	10.78	0.43	165	22.62	22.37	0.51
	21.64				21.43				10.56				22.11		
103	16.31	16.42	0.22	124	24.31	23.90	0.83	145	11.63	11.49	0.29	166	22.54	22.50	0.08
	16.53				23.48				11.34				22.46		
104	19.80	19.75	0.11	125	18.88	18.95	0.13	146	11.51	11.67	0.32	167	13.91	13.81	0.21
	19.69				19.01				11.83				13.70		
105	23.72	23.77	0.10	126	15.64	15.39	0.51	147	8.75	9.08	0.65	168	20.01	19.84	0.35
	23.82				15.13				9.40				19.66		
106	16.20	16.31	0.21	127	10.96	10.89	0.14	148	14.72	14.54	0.37	169	8.73	8.92	0.37
	16.41				10.82				14.35				9.10		
107	20.84	20.87	0.05	128	18.06	17.71	0.70	149	25.61	25.24	0.75	170	6.89	6.85	0.08
	20.89				17.36				24.86				6.81		
108	17.14	17.05	0.19	129	22.39	22.67	0.56	150	25.66	25.61	0.10				
	16.95				22.95				25.56						
109	10.44	10.07	0.75	130	20.29	20.67	0.75	151	12.08	12.24	0.32				
	9.69				21.04				12.40						

2.2.4 方法再现性

通过比对实验考察自动电位“模拟”手工滴定法测定稻谷脂肪酸值的再现性。6家实验室用不同品牌、不同型号的自动电位滴定仪对3个梯

度的稻谷样品进行了比对实验，比对结果及分析详见表4。参照3.2.2所述的重复性实验评价方法评价比对实验，6次重复测定的重复性临界极差 $CrR_{95}(6)=f(6) \times s_r=4.0 \times 0.714=2.856$ 。进行 χ^2 分布

表 4 脂肪酸值测定比对实验结果

实验室编号	脂肪酸值/(mgKOH/100g)		
	1 号样	2 号样	3 号样
1	28.0	19.5	11.6
2	28.6	21.0	12.0
3	28.8	19.7	12.2
4	27.1	18.7	11.0
5	27.2	18.2	10.0
6	27.7	19.3	10.2
平均值	27.9	19.4	11.2
极差	1.7	2.8	2.2
标准偏差 s	0.704	0.959	0.924
χ^2	4.865	9.023	4.273
$\chi_{0.95}^2(5)$	11.070 5	11.070 5	11.070 5

检验, 3 个样品的 χ^2 分别为 4.865、9.023、4.273, 远小于在 95%置信概率下的 $\chi_{0.95}^2(5)=11.0705$; 六家实验室测定结果的极差分别为 1.7、2.8、2.2, 均小于标准规定的重复性临界极差。因此, 自动电位模拟手工滴定法测定稻谷脂肪酸值的方法再现性达到了 GB/T 20569—2006 规定的重复性要求, 即使用不同品牌、不同型号的测定仪器、不同的测定单位、不同的操作人员检测同一样品, 其测定偏差符合方法的重复性要求, 表明该法再现性极好, 测定受特定仪器、实验室环境及人为因素干扰非常小。

2.3 方法稳定性

通过稳定性实验考察方法的长期测定稳定性。取 3 份不同水平脂肪酸值含量的稻谷样品分别混合均匀, 各分成 5 份, 置于冷藏箱中, 每次各取 1 份进行脂肪酸值测定, 测定时间历时 7 d, 测定结果及分析见表 5。参照 3.2.2 所述的重复性

表 5 脂肪酸值测定稳定性实验结果

序号	脂肪酸值/(mgKOH/100g)		
	1 号样	2 号样	3 号样
1	12.1	35	22.6
2	11	36.1	22.4
3	12.1	35.1	22.6
4	11.2	36.6	23.8
5	11.6	35.3	22.3
平均值	11.6	35.6	22.7
极差	1.1	1.6	1.5
标准偏差 s	0.505	0.698	0.607
χ^2	2.001	3.821	2.887
$\chi_{0.95}^2(4)$	9.487 7	9.487 7	9.487 7

实验评价方法评价稳定性实验, 5 次重复测定的重复性临界极差 $CrR_{95}(5)=f(5) \times s_r=3.9 \times 0.714=2.785$ 。实施 χ^2 分布检验, 3 个样品的 χ^2 分别为 2.001、3.821、2.887, 远小于在 95%置信概率下的 $\chi_{0.95}^2(4)=9.487 7$; 5 次测定结果的极差分别为 1.1、1.6、1.5, 远小于标准规定的重复性临界极差。因此, 自动电位模拟手工滴定法测定稻谷脂肪酸值的方法重复性符合 GB/T 20569—2006 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, 表明该法的稳定性很高, 非常适用于定期监测粮食储存品质的变化。

2.4 方法准确性

选择脂肪酸值水平大约在 10~45 mgKOH/100g 的稻谷样品 12 份, 按照 GB/T 20569—2006 规定的方法处理样品、提取样液, 分别以人工和自动电位仪作为滴定终端, 测定出两组脂肪酸值, 采用配对 T 检验, 考察自动电位模拟手工滴定法的测定结果与手工滴定法的测定结果之间是否存在显著性差异, 结果见表 6。

表 6 自动电位模拟手工滴定法与手工滴定法的测定结果比较

样品编号	手工滴定法/(mgKOH/100g)	电位滴定法/(mgKOH/100g)	差值 d_i	平均值 d	标准偏差 s_d	t_d	$t_{0.05,11}$
1	29.50	27.74	1.76				
2	14.52	14.06	0.46				
3	15.00	15.26	-0.26				
4	10.89	11.46	-0.57				
5	16.13	16.11	0.02				
6	28.20	26.80	1.40	0.40	1.048	1.322	2.201
7	19.73	18.86	0.87				
8	26.74	26.28	0.46				
9	44.74	42.28	2.46				
10	36.50	36.79	-0.29				
11	32.62	33.35	-0.73				
12	27.72	28.54	-0.82				

表 6 显示, 在 95%置信概率下, 配对 T 检验的计算值 $t_d=1.322 < t_{0.05,11}=2.201$, 表明自动电位模拟手工滴定法与手工滴定法的测定结果之间不存在显著性差异, 自动电位模拟手工滴定法能满足

国家标准方法的准确性要求。

2.5 方法适用性

用同样的方法对玉米、小麦粉及其他“有色”粮食进行了脂肪酸值测定,表明自动电位模拟手工滴定法测定脂肪酸值适用范围广泛,既适用于常见粮食品种稻谷、玉米、小麦粉等的脂肪酸值测定,由于终点的判定不依赖于颜色的变化,所以也适用于其他“有色”粮食的脂肪酸值测定,适用范围比手工滴定法宽。以玉米、小麦粉的精密密度实验结果来分析方法的广泛适用性。同样采用 χ^2 分布检验,结果分析详见表7、表8。

表7 玉米脂肪酸值测定精密密度实验结果

测定次数/n	测定值/(mgKOH/100g)	平均值/(mgKOH/100g)	标准偏差 s	χ^2	$\chi_{0.95}^2(7)$	极差
1	50.79					
2	50.35					
3	50.4					
4	49.95					
5	51.16	50.52	0.351	1.695	14.067 1	1.21
6	50.42					
7	50.58					
8	50.53					

表8 小麦粉脂肪酸值测定精密密度实验结果

测定次数/n	测定值/(mgKOH/100g)	平均值/(mgKOH/100g)	标准偏差 s	χ^2	$\chi_{0.95}^2(7)$	极差
1	27.02					
2	27.73					
3	26.83					
4	26.49					
5	27.63	26.93	0.511	3.591	14.067 1	1.35
6	26.51					
7	26.38					
8	26.83					

3 结论

自动电位模拟手工滴定法测定粮食脂肪酸值,该法来源于经典手工滴定法,不破坏粮食质量和储存品质原有的评价体系,却优于手工滴定法,方法具有更高的精密性、稳定性、准确性,适用范围更加广泛。

3.1 该法与经典手工滴定法测定结果一致,精密性、准确性更高

该法从仪器滴定条件设置、滴定过程全过程采用酚酞指示剂进行监测,仪器仅作为滴定终端,确保了测定结果与手工滴定法“一致”;不论测定样液颜色有何不同,样液滴定终点都能和空白实验滴定终点保持一致,因而检测结果准确性更高。空白精密密度实验相对标准偏差4.3%,离散性非常小,同一样品重复性实验和批量样品的双平行实验结果 χ^2 分布值远小于95%置信概率下的查表值、极差也远小于标准规定的临界极差,表明该法滴定精密度高,重复性与国标方法无显著性差异;测定范围宽,可全范围覆盖粮食脂肪酸值从宜存到重度不宜存的数值范围;测定结果具有稳定的重复性。

3.2 该法稳定性好,尤其适用于粮食储存品质定期监测

方法稳定性实验表明,测定结果的稳定性很高,在储备粮连续定期抽检中可以确保检测数据良好的相关性。

3.3 该法适用范围更为广泛

由于方法的终点不受样液颜色的影响,该法既适用于常见的稻谷、玉米、小麦粉脂肪酸值测定,也适用于红米、黑米等一切“有色”粮食脂肪酸值测定,消除了手工滴定方法由于样液混浊或原有颜色较深对滴定终点判定的影响,方法的适用范围更为广泛。

3.4 该法可推广性强

该法再现性实验结果表明,测定受特定仪器、特定实验室以及人为因素干扰非常小,可使粮食质检系统原有电位测定仪资源得到有效利用,避免资源的重复配置和资源浪费,方法的可推广性强。

参考文献:

- [1] 稻谷储存品质判定规则: GB/T 20569—2006[S].
- [2] 玉米储存品质判定规则: GB/T 20570—2015[S].
- [3] 粮油检验 谷物及制品脂肪酸值测定仪器法: GB/T 29405—2012[S].
- [4] 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].
- [5] 黄少华. 电位滴定仪法连续自动测定玉米脂肪酸值标准适用性研究[J]. 粮食科技与经济, 2019, 44(1): 44-46. 