

# 大豆油中酸价的测量不确定度评估

张文海

安井食品集团股份有限公司

DOI:10.12238/as.v7i6.2536

**[摘要]** 依据食品安全国家标准GB 5009.229-2016 第一法冷溶剂指示剂滴定法对大豆油的酸价进行测定,建立相应的数学模型,利用鱼骨图对不确定度来源进行全面分析,并分类评定,计算出各分量的相对标准不确定度,合成不确定度,得到扩展不确定度为 $U=0.03\text{mg/g}(k=2)$ 。确定大豆油酸价测定中测量不确定度的主要来源及其占比排序为滴定体积>标准溶液的浓度>修约引入的不确定度>测量重复性>样品称量。该评估可为检测过程中的注意事项提供指导依据。

**[关键词]** 测量不确定度; 酸价; 大豆油; 评估

中图分类号: S565.1 文献标识码: A

## Evaluation of Measurement Uncertainty of Acid Value in Soybean Oil

Wenhai Zhang

Anjing Food Group Co., Ltd.

**[Abstract]** The acid value in soybean oil was determined using the first method cold solvent indicator titration in GB 5009.229-2016, a corresponding mathematical model was established, the sources of uncertainty was comprehensively analyzed by fishbone diagram, classified and evaluated. The relative standard uncertainty is calculated and ultimately synthesized into uncertainty, obtain the extended uncertainty  $U=0.03\text{mg/g}(k=2)$ . The main sources and proportions of measurement uncertainty in the determination of soybean oil acidity were ranked as titration volume > concentration of standard solution > uncertainty introduced by rounding > measurement repeatability > sample weighing. This evaluation can provide guidance for precautions during the testing process.

**[Key words]** Measurement of uncertainty; acid price; soybean oil; evaluation

### 引言

不确定度是利用可获得的信息,表征赋予被测量量值分散性的非负参数<sup>[1]</sup>。是判定测量结果可靠程度的重要依据。通常用于对观测列的统计分析进行评定得出的标准不确定度称为A类标准不确定度,用不同于对观测列的统计分析来评定的标准不确定度称为B类标准不确定度。不确定度常用来表示实测值与真实值的偏离程度,值越小越接近,值越大越远离<sup>[2-3]</sup>,增强了测量结果之间的可比性<sup>[4]</sup>,最终影响到判定检验的样品是否合格。测量不确定度是评定食品检验检测结果可信程度的最重要依据,有助于提升食品检验检测过程的准确性和稳定性。

大豆油酸价大小是决定大豆油的质量优劣的重要指标之一,其测量结果的质量直接影响大豆油的等级。大豆油标准GB/T 1535-2017中对不同等级的大豆油酸价有不同要求<sup>[5]</sup>,是评价大豆油食品安全性的重要指标,在食品安全检验中,为保证结果的准确性,应充分考虑测量不确定度的影响<sup>[6]</sup>。本文对影响大豆油酸价测定的各项不确定度的因素展开全面分析,并进行各项占比汇总对比分析,明确了引起测量不确定度的重要因素,并明确

了各注意事项,对大豆油酸价测定的准确性有极大帮助,能助力大豆油酸价检测人员,准确测量酸价值,并进一步甄别出大豆油的安全性,为大豆油以及以大豆油为原料的食品的安全提供有力的技术支持。

### 1 材料与方法

1.1 无水乙醚(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 异丙醇(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 氢氧化钾(AR, 西陇科学股份有限公司); 酚酞(AR, 西陇科学股份有限公司); 一级大豆油(中纺粮油(福建)有限公司); 0.1mol/L氢氧化钾溶液:按照GB/T 601标准要求配制和标定<sup>[7]</sup>; 乙醚与异丙醇混合液(体积比: 1:1):将1份乙醚溶液与1份异丙醇溶液混合,用氢氧化钾标准滴定溶液中和,当溶液初现微红色,且15s内无明显褪色即混合液呈中性。

1.2 仪器与设备:微量滴定管:10mL,最小刻度为:0.05mL;精密电子天平:CP213,精确度为:0.01g;量筒:100mL,精确度:1mL;滴定管:50mL,最小刻度为:0.1mL;电子分析天平:XPE205,精确度为0.0001g。

1.3 方法及数学模型。

1.3.1实验方法。参照GB 5009.229-2016《食品中酸价的测定》<sup>[8]</sup>。

1.3.2实验原理。用有机溶剂将油脂试样溶解成样品溶液,再用氢氧化钾或氢氧化钠标准滴定溶液中和滴定样品溶液中的游离脂肪酸,以指示剂相应的颜色变化来判定滴定终点,最后通过滴定终点消耗的标准滴定溶液的体积计算油脂试样的酸价。

1.3.3实验过程。称取20g混匀的一级豆油样品(精确至0.001g)至250mL锥形瓶中,加入100mL中和过的乙醚-异丙醇混合溶剂和3~4滴酚酞指示剂,充分振摇使油溶解,然后用氢氧化钾标准溶液边滴定边摇动,直到指示剂变色(酚酞指示剂变为粉红色,且15s无明显褪色)为滴定终点,记录下此滴定所消耗的标准滴定溶液的毫升数,结果计算。

1.3.4数学模型。

$$X = \frac{V \times c \times 56.1}{m} + \Delta + R \quad \text{式(1)}$$

其中公式中:X—样品的酸价(以氢氧化钾计),单位为毫克每克(mg/g);

V—样品所消耗氢氧化钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c—氢氧化钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m—样品的质量,单位为克(g);

56.1—氢氧化钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

Δ—为各种因素造成的重复性影响修正值;

R—为数字修约。

1.3.5测量不确定度来源分析。由实验方法建立的数学模型及其检验过程有关信息分析,分析出不确定来源的树状图见图1。

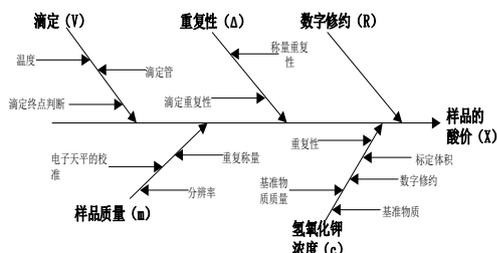


图1 不确定度来源分析树状图

图中显示影响测定过程不确定度主要来源于样品称量过程、样品的滴定过程、样品测量重复性分析、标准溶液浓度的标定过程、数字修约等引入的不确定度。

(a)测量过程中重复性引入的不确定度分量 $\mu(\Delta)$ ,适用A类不确定度评定方法;(b)样品称量过程引入的不确定度分量 $\mu(m)$ ,包括天平的准确性、分辨率,适用B类不确定度评定方法;(c)滴定管滴定过程中引入的不确定度分量 $\mu(V)$ ,适用B类不确定度评定方法;(d)氢氧化钾标准溶液引入的不确定度 $\mu(c)$ ,主要有基准物质邻苯二甲酸氢钾标定时产生。(e)数字修约引入的不确定度 $\mu(R)$ ,结果计算时要求酸价 $\leq 1\text{mg/g}$ ,计算结果保留2位小数; $1\text{mg/g} < \text{酸价} \leq 100\text{mg/g}$ ,计算结果保留1位小数;酸价 $> 100\text{mg/g}$ ,计算结果保留至整数位。

## 2 结果与讨论

2.1测量重复性引起的测量不确定度。重复测量产生的不确定度属于A类评定。对同一个一级豆油样品的酸价含量连续进行10次测量,其结果见表1。

表1 大豆油酸价重复性测量结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	均值
样品量(g)	20.516	20.126	20.035	20.164	20.147	20.086	20.416	20.116	20.293	20.167	20.207
滴定体积(mL)	0.82	0.79	0.8	0.83	0.78	0.79	0.81	0.79	0.8	0.82	0.8
结果(mg/g)	0.217	0.213	0.216	0.223	0.21	0.213	0.215	0.213	0.214	0.22	0.2154

根据贝塞尔公式计算标准偏差为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.003806 \text{ mg / g}$$

由测量重复性引起的测量不确定度分量为:

$$\mu(\Delta) = \frac{s}{\sqrt{10}} = \frac{0.003806}{\sqrt{10}} = 0.001204 \text{ mg / g}$$

由测量重复性引起的相对测量不确定度为:

$$\mu(\Delta)_{rel} = \frac{\mu(\Delta)}{X} = \frac{0.001204}{0.215} \times 100\% = 0.55896\%$$

2.2称量引入的测量不确定度分量 $\mu(m)$ 。称量过程的不确定度主要来自测量的重复性、天平读数的分辨率和天平校准的不确定度,其中称量过程的重复性引入的不确定度分量已包含在各种因素造成的重复性影响修正值不确定度分量 $\mu(\Delta)$ 中。

从天平校准证书上查得扩展不确定度 $U=6\text{mg}$ , $k=2$ ;分度值是0.001g,按照平均分布,各质量不确定度分量计算结果如下:

$$\mu_2(m) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0.001/2}{\sqrt{3}} = 0.00029 \text{ mg / g}$$

$$\mu_1(m) = \frac{U}{k} = \frac{0.0060}{2} = 0.0030 \text{ mg / g}$$

则标准不确定度为:

$$\mu(m) = \sqrt{\mu_1^2(m) + \mu_2^2(m)} = 0.00301 \text{ mg / g}$$

相对标准不确定度为:

$$\mu(m)_{rel} = \frac{\mu(m)}{m} = \frac{0.00301}{20.207} \times 100\% = 0.01490\%$$

2.3滴定过程引入的不确定度分量 $\mu(V)$ 。滴定过程的不确定度包括:滴定管准确性引入的不确定度,滴定终点判断引入的不确定度、温度变化引入和读数的重复性引入的不确定度,其中读数的重复性引入的不确定度分量已包含在各种因素造成的重复性影响修正值不确定度分量 $\mu(\Delta)$ 中。因滴定体积均在1mL以内,数值较小,且环境温度控制在20左右对滴定体积影响较小,故温度变化引入的不确定度可不考虑。

2.3.1滴定管引入的不确定度。从滴定管校准证书上查得滴

定管扩展不确定度 $U=0.008\text{mL}$ ,  $k=2$ ; 按照平均分布为:

$$\mu(V_d) = \frac{0.008}{2} = 0.004 \text{ mL}$$

则相对标准不确定度为:

$$\mu(V)_{rel} = \frac{\mu(V_d)}{V} = \frac{0.004}{0.80} \times 100\% = 0.5\%$$

2.3.2 滴定终点判断引入的不确定度。手动滴定使用指示剂人工判断终点(本实验使用酚酞试剂), 当试剂的颜色由透明向粉红转变15s不褪色时, pH介于8.2至9.8之间, 这会额外增加滴定量, 从而引入不确定度, 研究表明[9]肉眼判断滴定终点的标准不确定度 $\mu(V_0)$ 约为0.03mL, 滴定消耗的标准溶液体积为0.8mL, 则:

$$\mu(V_0)_{rel} = \frac{\mu(V_0)}{V} = \frac{0.03}{0.80} \times 100\% = 3.75\%$$

$$\begin{aligned} \mu(V)_{rel} &= \sqrt{\mu^2(V_d)_{rel} + \mu^2(V_0)_{rel}} \\ &= \sqrt{0.005^2 + 0.0375^2} = 3.7832\% \end{aligned}$$

2.4 氢氧化钾标准溶液引入的不确定度 $\mu(c)$ 。测定用KOH标准溶液是根据GB/T 601-2016配制和标定的, 其浓度由式(2)计算而得。因此, KOH标准溶液的浓度产生的不确定度是由重复标定产生的不确定度、邻苯二甲酸氢钾称量产生的不确定度、标定消耗KOH标准溶液用量产生的不确定度、邻苯二甲酸氢钾基准物质产生的不确定度合成得到。

$$c = \frac{m_1 \times 1000}{(V_1 - V_0) \times M} \quad \text{式(2)}$$

其中 $m_1$ ——邻苯二甲酸氢钾质量, 单位为克(g);

$V_1$ ——氢氧化钾溶液体积, 单位为毫升(mL);

$V_0$ ——空白试验消耗氢氧化钾溶液体积, 单位为毫升(mL);

$M$ ——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol) [ $M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=204.22$ ]。

2.4.1 重复标定引入的不确定度。按照GB/T 601-2016标准要求, 需要按照两人八平行重复标定, 结果见表2, 重复标定产生的不确定度属于A类评定。

表2 标定KOH标准溶液浓度测量结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	均值
基准物质重量(g)	0.7517	0.7552	0.7529	0.7518	0.7515	0.7523	0.7518	0.7521	0.7524
滴定体积(mL)	38.1	38.3	38.18	38.12	38.1	38.16	38.11	38.13	38.15
结果(mol/L)	0.09661	0.096553	0.096561	0.096572	0.096584	0.096535	0.096597	0.09659	0.09657

由测量重复性引起的标准偏差为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.0000244 \text{ mg/g}$$

由测量重复性引起的测量不确定度分量为:

$$\mu(\Delta') = \frac{s}{\sqrt{10}} = \frac{0.0000244}{\sqrt{10}} = 0.00000773 \text{ mg/g}$$

由测量重复性引起的测量不确定度为:

$$\mu(\Delta')_{rel} = \frac{\mu(\Delta')}{\bar{X}} = \frac{0.00000773}{0.096575} \times 100\% = 0.00800\%$$

2.4.2 称量引入的测量不确定度分量 $\mu(m')$ 。从天平校准证书上查得扩展不确定度 $U=0.06\text{mg}$ ,  $k=2$ ; 分度值是0.00001g, 各质量不确定度分量计算结果如下:

$$\mu_1(m') = \frac{U}{k} = \frac{0.000060}{2} = 0.000030 \text{ mg/g};$$

$$\mu_2(m') = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0.00001/2}{\sqrt{3}} = 0.0000029 \text{ mg/g}$$

则标准不确定度为:

$$\mu(m') = \sqrt{\mu_1^2(m') + \mu_2^2(m')} = 0.0000301 \text{ mg/g}$$

相对标准不确定度为:

$$\mu(m')_{rel} = \frac{\mu(m')}{m'} = \frac{0.0000301}{0.75241} \times 100\% = 0.004004\%$$

2.4.3 滴定管滴定过程引入的不确定度分量 $\mu(V')$ 。从滴定管校准证书上查得滴定管扩展不确定度 $U=0.001\text{mL}$ ,  $k=2$ ; 则

$$\mu(V') = \frac{0.001}{2} = 0.0005 \text{ mL}$$

则相对标准不确定度

$$\mu(V')_{rel} = \frac{\mu(V')}{V'} = \frac{0.0005}{38.17} \times 100\% = 0.0013\%$$

$$\mu(V_0)_{rel} = \frac{\mu(V')}{V_0} = \frac{0.0005}{0.02} \times 100\% = 2.5\%$$

滴定终点判断引入的不确定度, 由于滴定终点的颜色由两部分组成, 一是样品的滴定终点, 一是空白的滴定终点, 要求两者颜色一致, 因此引入的不确定度可忽略。

$$\mu(V')_{rel} = \sqrt{\mu^2(V_0)_{rel} + \mu^2(V')_{rel}} =$$

$$\sqrt{0.025^2 + 0.000013^2} = 2.5000\%$$

2.4.4 标定标准氢氧化钾溶液的不确定分量 $\mu(c)$ 。标定标准氢氧化钾溶液的标准物质是邻苯二甲酸氢钾, 从邻苯二甲酸氢钾标准物质证书查得:  $U_{rel}=0.02\%$ ,  $k=2$ , 则其相对标准不确定度为

$$\mu_{rel}(B) = \frac{U_{rel}}{k} = \frac{0.02\%}{2} \times 100\% = 0.01\%$$

由于以上各变量之间不相关, 所以标准物质引入不确定度为:

$$\begin{aligned} \mu(c)_{rel} &= \sqrt{\mu^2(B)_{rel} + \mu^2(m')_{rel} + \mu^2(V')_{rel} + \mu^2(\Delta')_{rel}} \\ &= \sqrt{0.0001^2 + 0.00004004^2 + 0.025^2 + 0.0000800^2} = 2.5000\% \end{aligned}$$

2.5 数字修约带入的不确定度 $\mu(R)$ 。考虑到数值修约原则, 结果计算时要求酸价 $\leq 1\text{mg/g}$ , 计算结果保留2位小数, 修约间隔

为0.01, 故修约引入的不确定度为:

$$\mu(R) = \frac{0.01}{2} / \sqrt{3} = 0.00289 \text{ mg / g}$$

则相对标准不确定度为:

$$\mu(R)_{rel} = \frac{\mu(R)}{X} = \frac{0.00289}{0.215} \times 100 \% = 1.3442 \%$$

GB/T1535-2017中规定一级大豆油标准限值为0.5mg/g, 因此合格的一级大豆油的检测结果均小于1mg/g, 修约需参照以上方式计算, 综上检测结果值较小时, 修约带来的不确定度则越大。

若酸价在1-100mg/g, 计算结果保留1位小数, 则标准不确定度为0.0289mg/g, 相对不确定度根据酸价的大小会在2.89-0.0289%, 若酸价>100mg/g时, 则相对不确定度会≤0.289%。

2.6合成标准不确定度及扩展不确定度。

表3 不确定度分量汇总

分量来源	不确定度类型	不确定度分量(%)	
测量重复性	A	0.55896	
样品称量	B	0.0149	
滴定体积	滴定管	B	3.7832
	滴定终点判断	B	
KOH标准溶液浓度	称量	B	2.5
	滴定	B	
	标准物质	B	
	重复标定	A	
数字修约	B	1.3442	

从以上不确定度分量表中可以看出, 滴定体积引入的不确定最大, 尤其是滴定终点的判断, 其次KOH标准溶液浓度, 标定的过程中需要空白及试样双人八平行滴定, 需要特别注意空白的滴定, 另外空白及试样的滴定终点颜色需要一致才可消掉滴定终点判断引入的不确定度。数字修约部分占比排序第三也是不可忽略的因素, 测量重复性排第四, 人员操作熟练的情况下, 此项未起到决定性作用。样品称量带来的不确定度最小, 几乎可以忽略。

2.7合成标准测量不确定度  $\mu(X)$ 。由于各变量之间不相关, 所以合成相对标准不确定度为:

$$\mu(X)_{rel} = \sqrt{\mu^2(\Delta)_{rel} + \mu^2(m)_{rel} + \mu^2(V)_{rel} + \mu^2(c)_{rel} + \mu^2(R)_{rel}}$$

$$= \sqrt{0.0055896^2 + 0.000149^2 + 0.037832^2 + 0.025000^2 + 0.0013442^2} = 4.763\%$$

则标准不确定度

$$\mu(X) = \mu(X)_{rel} \times \bar{X} = 0.04763 \times 0.22 = 0.0105 \text{ mg / g}$$

2.8扩展测量不确定度U。根据测量不确定度评定指南对一般检测实验室要求, 在置信概率P=95%时, 取k=2, 则该大豆油样品中酸价含量测定的扩展不确定度为:

$$U = \mu(X) \times k = 0.0105 \times 2 = 0.021 \text{ mg/g}$$

2.9该大豆油样品中酸价含量测定的分析结果报告表述为:

$$X = (0.22 \pm 0.03) \text{ mg/g}, k=2$$

### 3 结论

测量结果的不确定度主要来源于滴定体积、标准溶液的浓度及数字修约三方面。滴定体积的影响最大, 在一级大豆油酸价普遍较低的情况下, 增加样品称样量可以相应的增加滴定体积, 所以需要严格按照标准要求按照酸价的预估值进行称样。手动滴定使用指示剂人工判断滴定终点颜色会因为人员波动等因素产生更大的不确定度, 如有条件可以使用自动电位滴定法, 利用等当点的电势变化判断终点会显著降低此类不确定度。标准溶液的浓度对于测量不确定度也起到重要影响, 有条件建议使用有证标准溶液, 如使用基准物质标定, 标定的过程中需要注意空白的滴定, 终点颜色需要样品与空白一致, 双人八平行的相对极差需要满足GB/T 601的要求。修约引入的不确定度也应引起重视, 由于一级大豆油的酸价值均较低范围, 是不可忽略的影响因素, 需按照四舍六入五成双的修约原则。综上所述, 在实际工作中, 根据实验室具体情况, 可选择自动电位滴定代替手工滴定, 选择有证标准溶液代替自行标定标准滴定液, 需严格按照标准要求的具体内容, 控制好实验的关键步骤, 提高油脂样品检测的准确度。

### 【参考文献】

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局中国国家标准化管理委员会. 测量不确定度评估与表示GB/T27418-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

[2] MG Cox, BRL Siebert. The use of a Monte Carlo method for evaluating uncertainty and expanded uncertainty[J]. Metrologia, 2006, 43(4): S178.

[3] 王振华. 糕点中酸价检测的不确定度评定[J]. 现代食品, 2020(07): 175-179.

[4] 赵建勇, 米晓丽. 冷溶剂指示剂滴定法测定葵花籽油中酸价不确定度评价[J]. 广州化工, 2017, 45(16): 131-133.

[5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局中国国家标准化管理委员会. 大豆油GB/T 1535-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

[6] 翟洪稳, 范素芳, 王娟. 测量不确定度在食品检验中的应用及进展[J]. 食品科学, 2021, 40(5): 314-319.

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局中国国家标准化管理委员会. 化学试剂标准滴定溶液的制备GB/T601-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

[8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会食品安全国家标准食品中酸价的测定GB 5009.229-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[9] 陈丹萍, 陈彩彦, 杨富春. 食用植物油中酸价测量结果的不确定度评估[J]. 广州化工, 2011, 39(9): 126-127.

### 作者简介:

张文海(1987--), 男, 汉族, 四川盐亭人, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 食品科学。