



中华人民共和国国家标准

GB/T 13892—2020
代替 GB/T 13892—2012

表面活性剂 碘值的测定

Surface active agents—Determination of iodine value

(ISO 3961:2009, Animal and vegetable fats and oils—Determination of
iodine value, NEQ)

2020-12-14 发布

2021-07-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 13892—2012《表面活性剂 碘值的测定》，与 GB/T 13892—2012 相比，主要变化如下：

- 规范性引用文件中增加了“GB/T 29858”，删除了“GB/T 675、GB/T 682、GB/T 688”（见第 2 章，2012 年版的第 2 章）；
- 增加了“建模样品集”“校正”“校正模型”“预测”“异常值”“马氏距离”和“验证样品集”七个术语和定义（见第 3 章）；
- 增加了近红外光谱法检测碘值（见第 5 章）；
- 增加了“试验报告”中的试验日期（见第 7 章）；
- 增加了资料性附录 A（见附录 A）。

本标准使用重新起草法参考 ISO 3961:2009《动植物油脂 碘值的测定》编制，与 ISO 3961:2009 的一致性程度为非等效。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位：浙江皇马科技股份有限公司、扬州晨化新材料股份有限公司、辽宁奥克化学股份有限公司、联泓新材料科技股份有限公司、绍兴市质量技术监督检测院、浙江绿科安化学有限公司。

本标准主要起草人：沈忠昀、郑凯瑾、赵兴军、马定连、于子洲、董晓红、毕继辉、董振鹏、刘卫琴、吴炳谋、张晨辉、刘星星、张月江。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 13892—1992、GB/T 13892—2012。

表面活性剂 碘值的测定

1 范围

本标准规定采用韦氏(Wijs)法和近红外光谱法测定表面活性剂的碘值。

本标准适用于具有不饱和度的脂肪酸类、醇类、胺类、动植物油脂类以及它们制成的表面活性剂的碘值测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 601—2016 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 622 化学试剂 盐酸

GB/T 651 化学试剂 碘酸钾

GB/T 1272 化学试剂 碘化钾

GB/T 6372 表面活性剂和洗涤剂 样品分样法

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

碘值 iodine value

在本标准规定的操作下,每 100 克样品所吸收的碘的质量(克),(以 I_2 计)g/100 g 表示。

3.2

建模样品集 modeling samples

用来建立校正模型而选用的一系列具有代表性的样品。

3.3

验证样品集 validation samples

用来验证校正模型而选用的一系列具有代表性的样品。

3.4

校正 calibration

将一组样品的成分浓度或者性质与其光谱进行关联,建立模型的过程。

3.5

校正模型 calibration model

表达一组样品的成分和浓度或性质与其光谱之间关联关系的数学表达式。

3.6

预测 estimate

用校正模型和样品的光谱计算样品成分浓度或性质的过程。

3.7

异常值 abnormal value

模型预测值与参考值具有显著性差异的样品对应的数据点。

3.8

马氏距离 mahalanobis distance

表示数据的协方差距离,是有效的计算两个样品光谱的相似度的方法。

4 方法 A——韦氏法(仲裁法)

4.1 原理

试样在溶剂中溶解后,加入韦氏试剂。经一特定的反应时间,再加入碘化钾溶液和水,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出的碘。

4.2 试剂和材料

4.2.1 总则

本标准所用试剂和水,均为分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。

4.2.2 碘化钾溶液(KI)

符合 GB/T 1272 的技术要求。150 g 碘化钾溶解于 1 L 水中,备用。碘化钾溶液中不含碘酸盐或游离碘。

4.2.3 淀粉溶液

将 5 g 可溶性淀粉在 30 mL 水中混合,加入 1 000 mL 沸水中,并煮沸 3 min,冷却、备用。淀粉溶液需要每天配置。

4.2.4 硫代硫酸钠标准滴定溶液

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$,按 GB/T 601—2016 中 4.6 的规定配制、标定。

4.2.5 碘酸钾溶液

符合 GB/T 651 的技术要求。 $c(\text{KIO}_3)=0.04\text{ mol/L}$,将碘酸钾在 105 ℃~110 ℃干燥 1 h,然后称取 2.140 g 碘酸钾,精确至 0.000 2 g,并溶解于水中,稀释至 1 L。

4.2.6 盐酸溶液

符合 GB/T 622 的规定配置。将浓盐酸用等当量水稀释(1+1 溶液)。

4.2.7 韦氏试剂

含一氯化碘的乙酸溶液。韦氏试剂的 I/Cl 之比应控制在 1.00~1.20 的范围内。可以使用市售韦氏试剂。

韦氏试剂的制备:将 19 g 一氯化碘溶解在 1 000 mL 冰乙酸中,搅均匀后置于棕色小口玻璃瓶内,在 25 ℃以下保存。

4.2.8 韦氏试剂中碘-氯比率的测定方法

4.2.8.1 操作方法

取 50 mL 盐酸溶液和 50 mL 四氯化碳,放入 500 mL 碘量瓶中,用干燥的移液管吸取 25 mL 韦氏试剂,加到碘量瓶中,摇匀。用碘酸钾溶液滴定紫色四氯化碳层中的游离碘,到无色为终点。

取另一 500 mL 碘量瓶,吸取 25 mL 韦氏试剂放入其中,并立即加入 150 mL 水和 15 mL 碘化钾溶液。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,用淀粉溶液作指示剂。

4.2.8.2 计算

碘-氯比率 $X(I/Cl)$ 应大于 1,否则要加一定量的纯的升华碘与韦氏试剂中,重测碘-氯比率。

碘-氯比率按式(1)计算:

$$X(I/Cl) = \frac{V_1 c_1 + V_2 c_2}{V_1 c_1 - V_2 c_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$X(I/Cl)$ ——碘-氯比率;

V_1 ——测定一氯化碘中碘量时所用硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——测定游离碘时所用的碘酸钾溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_2 ——碘酸钾溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

4.3 安全防护措施

4.3.1 一氯化碘

具有腐蚀性,会灼伤皮肤和眼睛,万一接触时,立即用冷水冲洗,至少 15 min。

4.3.2 冰乙酸

对皮肤和组织有强刺激性,有中等毒性,不要误食或吸入,操作应在通风橱中进行。

4.4 仪器

4.4.1 碘量瓶

容量为 250 mL、500 mL。

4.4.2 单刻度移液管

容量为 10 mL、25 mL。

4.4.3 容量瓶

容量为 1 000 mL。

4.4.4 滴定管

容量为 50 mL。

4.5 采样

按 GB/T 6372 中的规定采样、制备和储存试样。

4.6 测试步骤

4.6.1 试样的称量

根据样品的预计碘值,称取试样的质量,见表 1。

表 1 称取试样的质量

预计的碘值 w_1 (以 I_2 计)g/100 g	试样质量 g	
	表面活性剂、脂肪醇、醇、 动植物油脂	脂肪酸
$w_1 < 5$	3.00	1.50
$5 \leq w_1 < 20$	1.00	0.85~1.06
$20 \leq w_1 < 50$	0.40	0.64~0.79
$50 \leq w_1 < 100$	0.20	0.25~0.53
$100 \leq w_1 < 150$	0.13	0.18~0.32
$150 \leq w_1 < 200$	0.10	0.13~0.20

4.6.2 测定

称取的试样(精确至 0.000 2 g)放入干燥的 250 mL 碘量瓶中,加入 30 mL 三氯甲烷,使试样完全溶解。用移液管准确吸取 10 mL 韦氏试剂加入瓶中,盖紧瓶塞,使瓶中溶液充分混合,并在室温下置于暗处。对于碘值低于 150 的试样,放置 1 h;对于碘值高于 150 的以及聚合物和已经氧化的物质,放置 2 h。

到达规定的反应时间后,加 15 mL 碘化钾溶液和 50 mL 水,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至碘的黄色接近消失。加 2 mL 淀粉溶液,继续滴定,并剧烈摇动,直到蓝色刚好消失。

对同一试样进行两次测定。

同时做一空白试验。

4.7 结果计算

4.7.1 碘值

碘值以 w_1 表示,取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。碘值按式(2)计算:

$$w_1 = \frac{c(V_0 - V) \times 0.1269}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_1 ——试样的碘值,单位为每 100 g 样品所吸收的碘的质量,(以 I_2 计)g/100 g;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_0 ——空白试验所耗用的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——测定试样所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.126 9——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的,以克表示

的碘的质量；
 m ——试样的质量，单位为克(g)。

4.7.2 测定结果的取值要求

测定结果的取值要求见表 2。

表 2 测定结果的取值要求

w_1 (以 I ₂ 计)g/100 g	结果取值到
$w_1 < 20$	0.1
$20 \leq w_1 < 60$	0.5
$w_1 \geq 60$	1.0

4.8 精密度

4.8.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过表 3 中规定的重复性限值(r)。

4.8.2 再现性

在不同的实验室，由不同的操作者使用相同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差不超过表 3 中规定的再现性限值(R)。

表 3 重复性和再现性限度

w_1 (以 I ₂ 计)g/100 g	r	R
$w_1 < 20$	0.2	0.7
$20 \leq w_1 < 60$	1.3	3.0
$50 \leq w_1 < 100$	2.0	3.0
$100 \leq w_1 < 135$	3.5	5.0

5 方法 B——近红外光谱法

5.1 原理

近红外光谱主要是由于分子振动的非谐性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生的，它是分子基频的倍频和合频吸收峰，其中因为含氢基团(X-H)伸缩振动的非谐性常数高，其伸缩振动出现红外的高频区，且吸收最强，其倍频及其与弯曲振动的合频吸收恰好落入近红外光谱区，所以近红外区域最常观察的谱带是含氢基团(X-H)，含氢基团(X-H)的浓度与其吸光度呈线性关系，以碘值为例，使用化学计量法将已知表面活性剂样品碘值与其吸光度进行关联，确定两者之间的定量关系(校正模型)，然后测定未知样品光谱的吸光度，可通过校正模型预测未知样品的碘值。

该检测方法以方法 A 的检测数据为基础,其准确度依赖于方法 A 的准确度,在排除了样品种类、化学组成、物理特性等干扰影响后,检测结果仅对参与校正样品化学组成和碘值范围有效。

5.2 仪器和设备

5.2.1 近红外光谱仪

符合 GB/T 29858 中对仪器的要求,配置透射采集附件,随机软件具有近红外光谱的采集、预处理、计算和建模功能。

5.2.2 恒温加热器

控温范围:20℃~100℃。

5.2.3 近红外样品管

专用石英玻璃管。

5.3 操作步骤

5.3.1 仪器准备

测定前,按照近红外分析仪说明书的要求进行仪器预热和自检测试。

5.3.2 建模样品集的选择

建模样品需要具有代表性,其需要包括待测样品中存在的化学组成,各建模样品间的碘值含量需要分布均匀,涵盖待分析的样品特征,且需要有足够的数量以能统计确定光谱变量和碘值之间的数学关系,每个建模样品集在去除异常值后至少需要包括 30 个样品。

5.3.3 化学法数据的测定

按照方法 A 规定的操作方法,对建模样品集中的样品进行碘值测定,作为标准碘值数据用于模型的建立。

5.3.4 样品谱图采集

5.3.4.1 光谱条件设置

根据产品性质选择合适的光谱扫描范围,光谱分辨率、恒温温度、扫描次数、恒温时间等测试光谱条件,检查仪器信号,设置所测样品信息。

5.3.4.2 光谱测量方式的确定

表面活性剂在一定温度下均为均匀且流动性好的透明液体,选择透射的光谱测量方式,建模过程中的光谱采集温度需与后续检测温度一致。

5.3.4.3 光谱采集

将已知碘值的建模样品集样品放入洁净干燥的样品管并进行准确编号,于恒温加热器中恒温不少于 2 min,按照选定的光谱条件对空白进行采集,采集样品光谱,每个样品采集 3 张~4 张谱图,准确记录样品信息并保存。

5.3.5 校正模型建立

利用化学计量学原理建立校正模型,采用建模软件中提供数据预处理方式对光谱进行预处理,优化随碘值变化相关度高的波长或频率,通过校正光谱的交叉验证得出模型的 R^2 和 RMSECV,来评价模型的检测准确度,最终形成校正模型(参见附录 A)。

5.3.6 校正模型的验证

5.3.6.1 验证样品集的选择

模型的验证是通过对验证样品集中验证样品的近红外碘值预测值和化学法标准碘值进行准确性、重复性和稳健性判断的过程,按照选择校正样品集相同的条件来选择验证样品集,且需遵循以下条件:

- 验证样品集需要有足够数量以反映模型的可行性,其碘值范围至少需覆盖校正样品集碘值范围的 95%,且均匀分布;
- 验证样品集化学组成需在校正样品集之内。

5.3.6.2 模型的验证与优化

通过验证样品的验证,可以评估该模型与 4.8 中精密度要求,必要时可以比较多个不同条件下优化的模型,选择精度最高,重复性最好,最稳健的模型,最终形成可用于检测的校正模型。

5.3.7 模型的更新与维护

在使用过程中为了保证校正模型的准确性,增强模型的适用性,需不断地对模型进行准确性、重复性检测,并对现有模型增加校正样品以增加模型的使用范围。

5.4 碘值的测定

按照确定的光谱条件,将待测样品倒入样品管,放入恒温加热器加热至设定温度,利用软件先进行空白扫描(每次分析之前都需要进行空白测试以扣除空白值)再进行样品测量,仪器会自动给出待测表面活性剂碘值检测结果。

5.5 结果的处理与表示

结果的处理与表示应符合以下三个要求:

- 为了得到有效的结果,测定结果应在仪器使用的校正模型所覆盖的碘值含量范围之内,该结果的马氏距离应在仪器使用的校正模型限值之内;
- 同一个样品平行测试(需重新装样),以算术平均值报告结果,精确至 0.1;
- 对于仪器报警的异常数据,或与仲裁法有明显差距的异常数据,不作为有效测定结果。

6 仲裁法

方法 A 为仲裁法,当仲裁法与方法 B 检测数据有差异时,以仲裁法的检测结果为准。

7 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 完成样品鉴定所需要的所有资料(比如生产商、生产型号、批号、生产日期等);

- 所有的参考方法(本标准的引用)；
- 所使用的方法；
- 未在本标准中说明的所有操作过程；
- 测试结果；
- 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)
校正模型建立示例

A.1 烯丙醇聚醚校正模型建立示例

A.1.1 仪器型号及实验条件

傅里叶变换近红外光谱仪,透射扫描方式,扫描分辨率 8 cm^{-1} ,扫描次数为 16,光谱范围 $12\,000\text{ cm}^{-1}\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

A.1.2 样品的选择与制备

建模样品集为:烯丙醇聚醚 31 个,用于建立校正模型,建模样品集碘值检测值需均匀分布,尽可能保证建模样品集样品代表性分布广泛。

验证样品集为:烯丙醇聚醚 5 个,用于验证所建立的校正模型的准确性,验证集所使用的样品没有参与过校正模型的建模。

A.1.3 化学法数据的检测

按照方法 A 规定的操作方法,对建模样品集的 31 个样品进行碘值检测,得到标准碘值数据备用(见表 A.1)。

表 A.1 烯丙醇聚醚建模样品集明细表

单位为(以 I_2 计)g/100 g

编号	样品名称	碘值
1	烯丙醇聚醚-1	5.8
2	烯丙醇聚醚-2	6.0
3	烯丙醇聚醚-3	8.1
4	烯丙醇聚醚-4	8.5
5	烯丙醇聚醚-5	9.6
6	烯丙醇聚醚-6	9.7
7	烯丙醇聚醚-7	9.8
8	烯丙醇聚醚-8	10.4
9	烯丙醇聚醚-9	10.6
10	烯丙醇聚醚-10	10.8
11	烯丙醇聚醚-11	14.0
12	烯丙醇聚醚-12	14.5
13	烯丙醇聚醚-13	16.0
14	烯丙醇聚醚-14	16.3
15	烯丙醇聚醚-15	16.5
16	烯丙醇聚醚-16	16.7
17	烯丙醇聚醚-17	17.8

表 A.1 (续)

单位为(以 I_0 计)g/100 g

编号	样品名称	碘值
18	烯丙醇聚醚-18	18.3
19	烯丙醇聚醚-19	32.6
20	烯丙醇聚醚-20	33.0
21	烯丙醇聚醚-21	43.1
22	烯丙醇聚醚-22	44.9
23	烯丙醇聚醚-23	45.0
24	烯丙醇聚醚-24	45.1
25	烯丙醇聚醚-25	59.8
26	烯丙醇聚醚-26	60.9
27	烯丙醇聚醚-27	61.0
28	烯丙醇聚醚-28	61.3
29	烯丙醇聚醚-29	66.1
30	烯丙醇聚醚-30	77.0
31	烯丙醇聚醚-31	77.0

A.1.4 样品近红外光谱的采集

将建模样品集样品放入样品管中,于恒温加热器上恒温 2 min 以上,保证样品为均匀的透明液体,利用软件先进行空白扫描,随后采集建模样品集模型,每个样品采集 4 次(见图 A.1),准确记录样品信息并保存,完成光谱和对应标准碘值数据的校正数据阵。

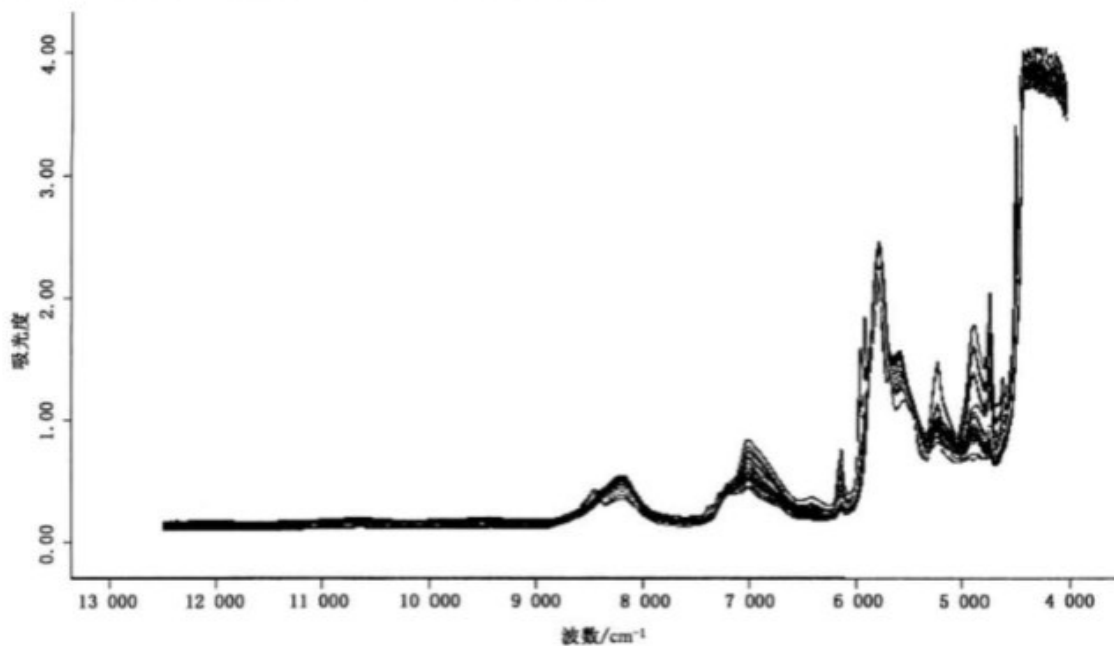


图 A.1 烯丙醇聚醚样品的近红外光谱图

A.1.5 建立校正模型

采用一阶导数和矢量归一化对光谱进行预处理,并选择全波段分析对该系列光谱进行优化,通过 R2 和 RMSECV 评价模型的优化结果,在该过程中需不断剔除异常值,直到得到满足该系列产品碘值检测精度要求的校正模型(见图 A.2)。

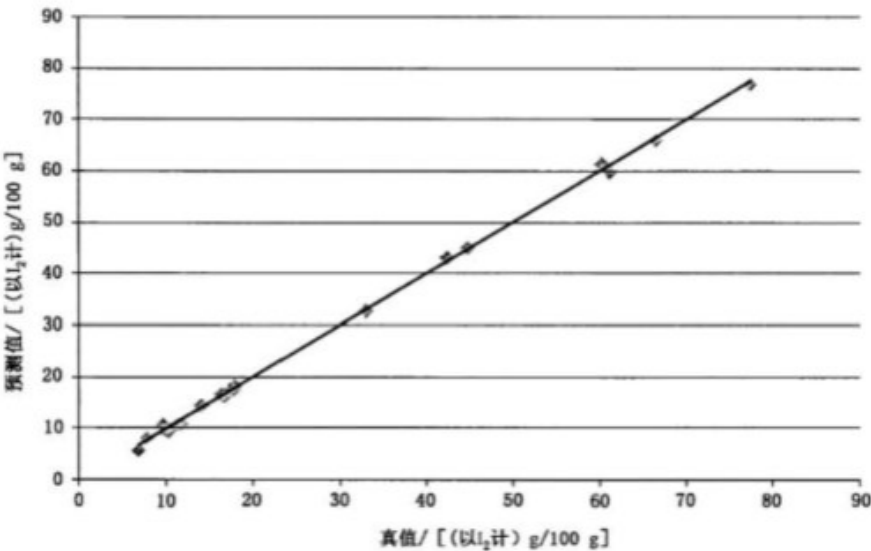


图 A.2 烯丙醇聚醚样品的校正模型

A.1.6 校正模型的验证

使用验证样品集样品对校正模型进行验证,每个样品分别用 3 支样品管装样品于恒温加热器恒温 2 min,使用校正模型进行检测,对结果进行重复性和再现性评价(见表 A.2、表 A.3、表 A.4)。

表 A.2 验证样品碘值测量结果 单位为(以 I₂计)g/100 g

样品编号	方法 A 测量值	序号	A	B	C	D	平均值
验证样品-1	6.01	1# 样品管	6.05	6.07	6.01	5.99	6.03
		2# 样品管	5.98	6.00	6.01	6.05	6.01
		3# 样品管	6.05	6.02	6.07	5.99	6.03
验证样品-2	11.85	1# 样品管	11.86	11.80	11.79	11.82	11.82
		2# 样品管	11.84	11.86	11.80	11.87	11.84
		3# 样品管	11.79	11.88	11.81	11.78	11.82
验证样品-3	32.52	1# 样品管	32.50	32.47	32.58	32.44	32.50
		2# 样品管	32.48	32.55	32.67	32.58	32.57
		3# 样品管	32.57	32.62	32.51	32.49	32.61

表 A.2 (续)

单位为(以 I₂ 计)g/100 g

样品编号	方法 A 测量值	序号	A	B	C	D	平均值
验证样品-4	45.00	1# 样品管	45.01	45.12	44.95	44.98	45.02
		2# 样品管	45.12	45.08	44.95	45.07	45.06
		3# 样品管	44.96	44.98	45.12	45.07	45.03
验证样品-5	76.50	1# 样品管	76.49	76.51	76.42	76.67	76.52
		2# 样品管	76.55	76.49	76.38	76.40	76.45
		3# 样品管	76.51	76.48	76.45	76.53	76.49

表 A.3 方法重复性评价

样品编号	标准方法测量值 (以 I ₂ 计)g/100 g	平均值 X (以 I ₂ 计)g/100 g	与化学测量值的 相对偏差 %	相对偏差 %	重复性标准 偏差 s _r %	重复性相对标 准偏差 RSD %
验证样品-1	6.01	6.03	0.334	0.498	0.037	0.606
		6.01	0.000	0.333	0.029	0.490
		6.03	0.334	0.456	0.035	0.580
验证样品-2	11.85	11.82	0.253	0.190	0.031	0.262
		11.84	0.084	0.190	0.031	0.261
		11.82	0.253	0.275	0.045	0.382
验证样品-3	32.52	32.50	0.062	0.131	0.060	0.185
		32.57	0.154	0.169	0.079	0.242
		32.61	0.277	0.107	0.045	0.139
验证样品-4	45.00	45.02	0.045	0.117	0.074	0.165
		45.06	0.133	0.117	0.073	0.163
		45.03	0.067	0.139	0.075	0.168
验证样品-5	76.50	76.52	0.026	0.096	0.106	0.138
		76.46	0.052	0.085	0.079	0.104
		76.49	0.126	0.036	0.035	0.046

表 A.4 方法再现性评价

样品编号	标准方法测量值 (以 I ₂ 计)g/100 g	平均值 X (以 I ₂ 计)g/100 g	再现性与化学测 量值的相对偏差 %	再现性 相对偏差 %	再现性标准 偏差 s _R %	再现性相对标 准偏差 RSD %
验证样品-1	6.01	6.02	0.166	0.148	0.012	0.192
验证样品-2	11.85	11.83	0.169	0.075	0.012	0.098

表 A.4 (续)

样品编号	标准方法测量值 (以 I ₂ 计)g/100 g	平均值 X (以 I ₂ 计)g/100 g	再现性与化学测 量值的相对偏差 %	再现性 相对偏差 %	再现性标准 偏差 s _R %	再现性相对标 准偏差 RSD %
验证样品-3	32.52	32.56	0.123	0.123	0.057	0.171
验证样品-4	45.00	45.04	0.089	0.035	0.021	0.046
验证样品-5	76.50	76.49	0.013	0.026	0.030	0.039
注：验证结果均符合方法 A 对结果数据重现性和再现性的要求，模型精度达到要求。						

A.2 三羟甲基丙烷油酸酯校正模型建立示例

A.2.1 仪器型号及实验条件

傅里叶变换近红外光谱仪，透射扫描方式，扫描分辨率 8 cm⁻¹，扫描次数为 16，光谱范围 12 000 cm⁻¹～4 000 cm⁻¹。

A.2.2 样品的选择与制备

建模样品集为：三羟甲基丙烷油酸酯 30 个，用于建立校正模型，建模样品集碘值检测值需均匀分布，尽可能保证建模样品集样品代表性分布广泛。

验证样品集为：三羟甲基丙烷油酸酯 5 个，用于验证所建立的校正模型的准确性，验证集所使用的样品没有参与过校正模型的建模。

A.2.3 基础数据的检测

按照方法 A 规定的操作方法，对建模样品集的 30 个样品进行碘值检测，得到基础数据备用（见表 A.5）。

表 A.5 三羟甲基丙烷油酸酯建模样品集明细表 单位为(以 I₂ 计)g/100 g

编号	样品名称	碘值
1	三羟甲基丙烷油酸酯-1	76.8
2	三羟甲基丙烷油酸酯-2	76.7
3	三羟甲基丙烷油酸酯-3	81.5
4	三羟甲基丙烷油酸酯-4	81.6
5	三羟甲基丙烷油酸酯-5	81.6
6	三羟甲基丙烷油酸酯-6	81.7
7	三羟甲基丙烷油酸酯-7	81.7
8	三羟甲基丙烷油酸酯-8	83.0
9	三羟甲基丙烷油酸酯-9	83.3
10	三羟甲基丙烷油酸酯-10	83.2

表 A.5 (续)

单位为(以 I₂ 计)g/100 g

编号	样品名称	碘值
11	三羟甲基丙烷油酸酯-11	83.3
12	三羟甲基丙烷油酸酯-12	83.5
13	三羟甲基丙烷油酸酯-13	86.7
14	三羟甲基丙烷油酸酯-14	83.6
15	三羟甲基丙烷油酸酯-15	84.0
16	三羟甲基丙烷油酸酯-16	84.1
17	三羟甲基丙烷油酸酯-17	84.4
18	三羟甲基丙烷油酸酯-18	84.5
19	三羟甲基丙烷油酸酯-19	84.6
20	三羟甲基丙烷油酸酯-20	85.1
21	三羟甲基丙烷油酸酯-21	86.3
22	三羟甲基丙烷油酸酯-22	86.8
23	三羟甲基丙烷油酸酯-23	88.7
24	三羟甲基丙烷油酸酯-24	88.9
25	三羟甲基丙烷油酸酯-25	89.0
26	三羟甲基丙烷油酸酯-26	88.8
27	三羟甲基丙烷油酸酯-27	88.9
28	三羟甲基丙烷油酸酯-28	90.1
29	三羟甲基丙烷油酸酯-29	90.2
30	三羟甲基丙烷油酸酯-30	90.4

A.2.4 样品近红外光谱的采集

将建模样品集样品放入样品管中,于恒温加热器上恒温 2 min 以上,保证样品为均匀的透明液体,利用软件先进行空白扫描,随后采集建模样品集模型,每个样品采集 4 次(见图 A.3),准确记录样品信息并保存,完成光谱和对应基础数据的校正数据阵。

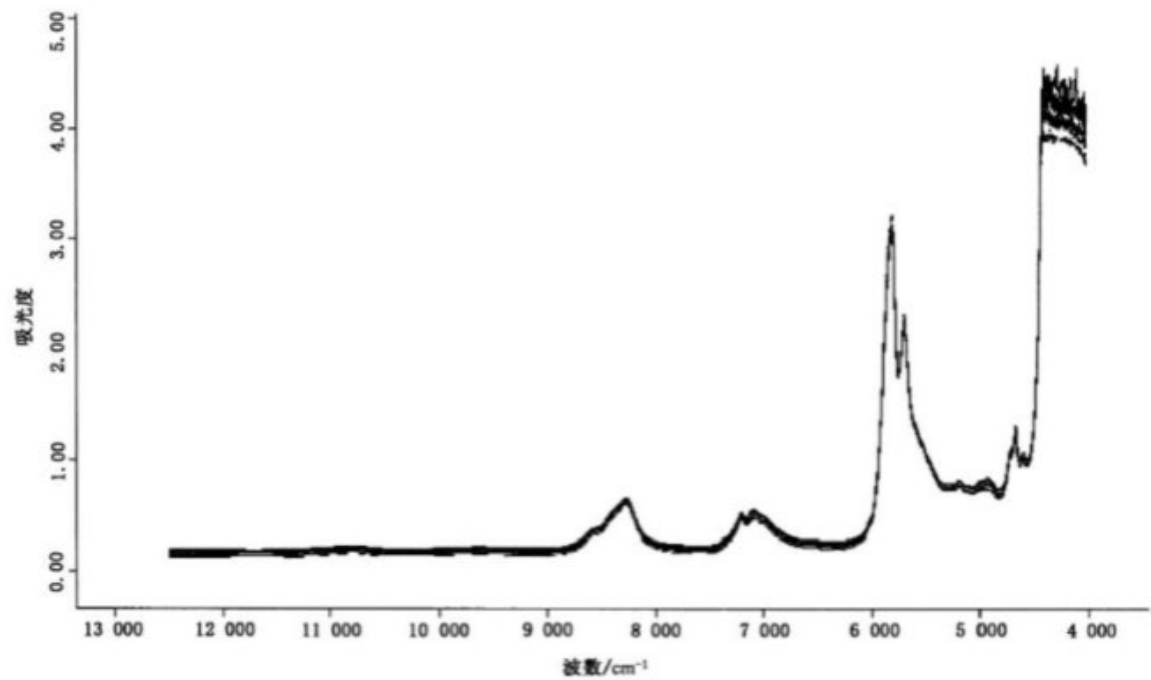


图 A.3 三羟甲基丙烷油酸酯的近红外光谱图

A.2.5 建立校正模型

采用一阶导数和矢量归一化对光谱进行预处理,并选择全波段分析对该系列光谱进行优化,通过 R2 和 RMSECV 评价模型的优化结果,在该过程中需不断剔除异常值,直到得到满足该系列产品碘值检测精度要求的校正模型(见图 A.4)。

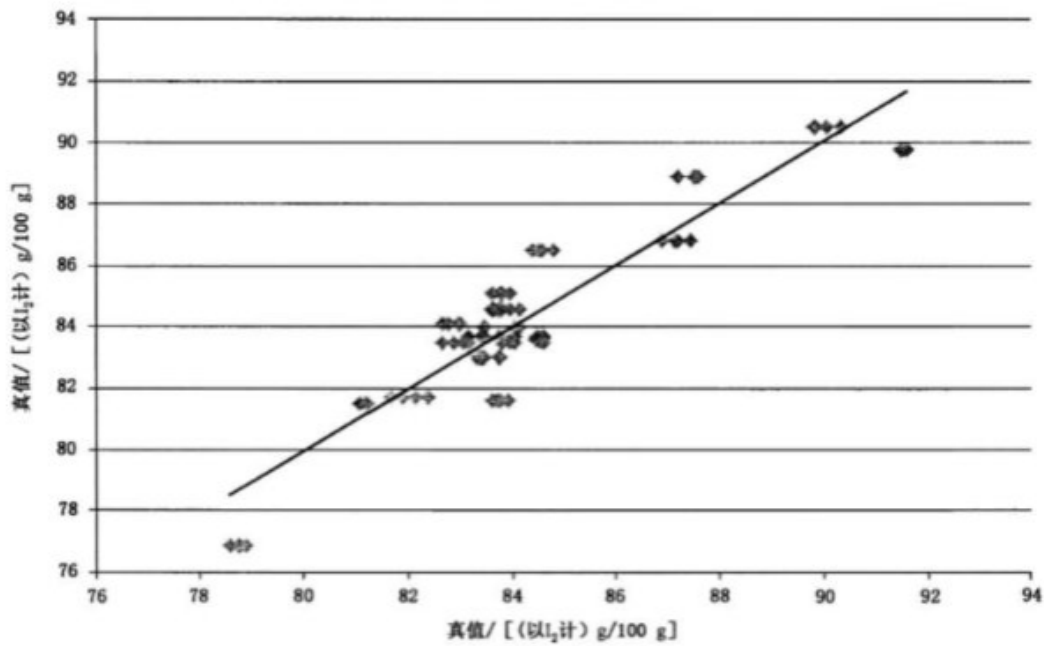


图 A.4 三羟甲基丙烷油酸酯的校正模型

A.2.6 校正模型的验证

使用验证样品集样品对校正模型进行验证,每个样品分别用 3 支样品管装样品于恒温加热器恒温 2 min,使用校正模型进行检测,对结果进行重复性和再现性评价(见表 A.6、表 A.7、表 A.8)。

表 A.6 验证样品碘值测量结果 单位为(以 I₂计)g/100 g

样品编号	方法 A 测量值	序号	A	B	C	D	平均值
验证样品-1	76.5	1#样品管	76.25	76.39	76.55	76.25	76.36
		2#样品管	76.45	76.29	76.55	76.21	76.38
		3#样品管	76.65	76.71	76.50	76.48	76.59
验证样品-2	81.3	1#样品管	81.25	81.33	81.19	81.20	81.24
		2#样品管	81.27	81.30	81.46	81.45	81.37
		3#样品管	81.29	81.17	81.33	81.50	81.32
验证样品-3	84.9	1#样品管	84.89	84.78	84.80	84.79	84.82
		2#样品管	84.77	84.65	84.79	84.88	84.77
		3#样品管	84.96	84.92	84.77	84.85	84.88
验证样品-4	88.9	1#样品管	88.96	88.90	88.75	88.73	88.84
		2#样品管	88.70	88.70	88.92	88.81	88.78
		3#样品管	88.75	88.89	88.79	88.82	88.82
验证样品-5	90.6	1#样品管	90.65	90.36	90.45	90.82	90.57
		2#样品管	90.77	90.78	90.85	90.70	90.78
		3#样品管	90.25	90.36	90.55	90.46	90.41

表 A.7 方法重复性评价

样品编号	标准方法测量值 (以 I ₂ 计)g/100 g	平均值 X (以 I ₂ 计)g/100 g	与化学测量值的 相对偏差 %	相对偏差 %	重复性标准 偏差 s _r %	重复性相对标 准偏差 RSD %
验证样品-1	76.5	76.36	0.183	0.144	0.143	0.187
		76.38	0.157	0.164	0.154	0.201
		76.59	0.118	0.124	0.113	0.147
验证样品-2	81.3	81.24	0.074	0.058	0.064	0.079
		81.37	0.086	0.104	0.099	0.122
		81.32	0.025	0.114	0.136	0.168
验证样品-3	84.9	84.82	0.094	0.044	0.051	0.060
		84.77	0.193	0.074	0.095	0.111
		84.88	0.021	0.077	0.083	0.098

表 A.7 (续)

样品编号	标准方法测量值 (以 I ₂ 计)g/100 g	平均值 X (以 I ₂ 计)g/100 g	与化学测量值的 相对偏差 %	相对偏差 %	重复性标准 偏差 s _r %	重复性相对标 准偏差 RSD %
验证样品-4	88.9	88.84	0.067	0.107	0.113	0.127
		88.78	0.135	0.093	0.105	0.119
		88.82	0.090	0.048	0.059	0.067
验证样品-5	90.6	90.57	0.033	0.182	0.206	0.228
		90.78	0.199	0.044	0.061	0.068
		90.41	0.210	0.111	0.129	0.143

表 A.8 方法再现性评价

样品编号	标准方法测量值 (以 I ₂ 计)g/100 g	平均值 X (以 I ₂ 计)g/100 g	再现性与化学测 量值的相对偏差 %	再现性相对 偏差 %	再现性标准 偏差 s _R %	再现性相对 标准偏差 RSD %
验证样品-1	76.5	76.44	0.078	0.128	0.127	0.167
验证样品-2	81.3	81.31	0.012	0.057	0.066	0.081
验证样品-3	84.9	84.82	0.094	0.045	0.055	0.065
验证样品-4	88.9	88.81	0.101	0.025	0.031	0.034
验证样品-5	90.6	90.59	0.011	0.142	0.186	0.205
注：验证结果均符合方法 A 对结果数据重现性和再现性的要求，模型精度达到要求。						