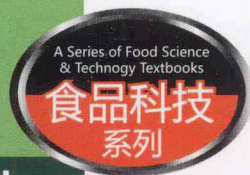


Food



普通高等教育“十二五”规划教材

食品检测与分析

王喜波 张英华 主编
江连洲 主审



化学工业出版社

Food

A Series of Food Science
& Technology Textbooks

食品科技
系列

普通高等教育“十二五”规划教材

食品检测与分析

王喜波 张英华 主编
江连洲 主审



化学工业出版社
· 北京 ·

本书系统地阐述了食品分析的原理、操作方法和检验技术,涉及食品和加工的多个方面:主要营养素检测的基本原理和分析方法,现代仪器分析的基本原理和在食品分析中的应用,以及常用的物性分析与感官评定。本书内容包括食品样品的采集、制备、处理与保存,食品的物理检测法,食品理化分析,气相色谱,液相色谱,紫外光谱分析,红外光谱分析,以及食品的感官检验等十五章内容,层次清晰、内容安排合理,及时贯彻新版食品卫生检验国家标准,具有“实用、规范、新颖”的特点。

本书适用于高等院校食品类专业的教学使用以及从事食品质量管理、食品生产经营等方面的人员阅读,也可供相关科研、技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

食品检测与分析/王喜波,张英华主编. —北京:化学工业出版社, 2013.5

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-16876-4

I. ①食… II. ①王…②张… III. ①食品检验-高等学校-教材②食品分析-高等学校-教材 IV. ①TS207.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第061072号

责任编辑:赵玉清

文字编辑:张春娥

责任校对:顾淑云

装帧设计:尹琳琳

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张19½ 字数495千字 2013年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:35.00元

版权所有 违者必究

编写人员名单

主编 王喜波 张英华

编者 王喜波（东北农业大学）

张英华（东北农业大学）

李升福（淮海工学院）

张英春（哈尔滨工业大学）

孟祥河（浙江工业大学）

潘明喆（东北农业大学）

主审 江连洲（东北农业大学）

前言

目前,食品安全问题已成为世界性的问题,日益引起广大民众的关注,不仅影响到企业的声誉、工人农民的利益,也关系到整个食品产业链的安全稳定运行,更直接影响着人类的身体健康。目前,食品分析检测技术也在不断地拓展和更新。为了使能够接触到最新、最先进的检测方法,并与国际通用的分析方法接轨,急需一本能够涵盖最新检测技术和方法、适合食品专业特点的教材,使得内容更加实用、规范、新颖,最终达到培养适应当前社会经济发展的创新应用型人才这一目标。

本书取材新颖,内容丰富,涉及食品和加工的多个方面:主要营养素检测的基本原理和分析方法,现代仪器分析的基本原理和在食品分析中的应用,以及常用的物性分析与感官评定。本书内容包括食品样品的采集、制备、处理与保存,食品的物理检测法,食品理化分析,气相色谱,液相色谱,紫外光谱分析,红外光谱分析,以及食品的感官检验等十五章内容,层次清晰、内容安排合理,及时贯彻新版食品卫生检验国家标准,具有“实用、规范、新颖”的特点。

本书的编写内容结合本领域最新研究动态,力求内容丰富而有重点、广泛而有深度、新颖而又生动;在系统介绍基本知识的基础上,联系国内外食品质量与安全性实例;同时,采用大量图表示例,将深奥、晦涩的知识直观化、形象化,便于学生理解和自学;摒弃以往教材中不适合食品检测与分析方面的教学内容,从满足需求出发,以常规技术为基础,关键技术为重点,增加快速检测技术的比重;同时采用新颖的编排形式,引入启发式论述方式,在提出疑点难点的同时,提出更深层次的问题与读者探讨。

本书系统地阐述了食品分析的原理、操作方法和检验技术,编写力争简明扼要,通俗易懂,具有理论与实践相结合、指导性与实用性强的特点。讲述时以评定食品质量安全为切入点,以实用检验技术为立足点,以指导食品生产管理为出发点,适用于高等院校食品类专业教学使用以及从事食品质量管理、食品生产经营等方面的人员阅读,也可供相关科研、技术人员参考。本书配套相应实验教材同步出版。

本书由东北农业大学王喜波、张英华主编,其中张英华负责第一章绪论、第十一章气相色谱分析法、第十二章高效液相色谱分析法、第十三章紫外-可见吸收光谱法、第十四章红外吸收光谱法、第十五章免疫学检测技术在食品分析中的应用等内容的编写;王喜波负责第六章灰分及几种重要矿物元素含量的测定、第八章脂类的测定、第九章糖类物质的测定等内容的编写;哈尔滨工业大学张英春负责第三章食品感官分析技术的编写;淮海工学院李升福负责第五章水分和水分活度的测定、第七章酸度的测定、第十章蛋白质和氨基酸的测定等内容的编写;浙江工业大学孟祥河负责第二章样品的采集、制备、处理与保存的内容编写;东北农业大学潘明喆负责第四章食品的物理检测法编写工作。全书由王喜波、张英华统稿,由东北农业大学江连洲教授主审。

本书得到国家大豆产业技术体系(CARS-04-PS25)的支持,编写过程中还得到了许多老师和同学的指导和帮助,东北农业大学食品学院的在读研究生徐迪、刘佳奇和田雪等同学为本书的图表处理做了很多工作,在此一并致谢。

限于编者的水平,书中的不足之处在所难免,希望得到广大读者的批评指正。

编者

2013年2月

目 录

第一章	绪论	1
第二章	样品的采集、制备、处理与保存	12
	第一节 样品的采集	12
	第二节 样品的制备与预处理	15
	第三节 样品的保存	19
第三章	食品感官分析技术	21
	第一节 实验方法的应用选择	21
	第二节 食品感官差别检验分析法	24
	第三节 类别和标度检验法	36
	第四节 描述性分析方法	45
	第五节 消费者感官检验法	50
第四章	食品的物理检测法	54
	第一节 概述	54
	第二节 物理检测的几种方法	55
	第三节 食品物性的测定	67
第五章	水分和水分活度的测定	99
	第一节 概述	99
	第二节 水分的测定	101
	第三节 水分活度值的测定	109
第六章	灰分及几种重要矿物元素含量的测定	116
	第一节 灰分的测定	116
	第二节 几种重要矿物元素的测定	120
第七章	酸度的测定	128
	第一节 概述	128
	第二节 酸度的测定	130
	第三节 食品中有机酸的分离与测定	136
第八章	脂类的测定	141
	第一节 概述	141
	第二节 脂类的测定方法	142
	第三节 食用油脂几项理化特性的测定	149
第九章	糖类物质的测定	155
	第一节 概述	155
	第二节 可溶性糖类的测定	156
	第三节 淀粉的测定	170
	第四节 粗纤维的测定	175
	第五节 果胶物质的测定	178

第十章 蛋白质和氨基酸的测定	182
第一节 概述.....	182
第二节 蛋白质的定性反应.....	183
第三节 蛋白质的定量测定.....	186
第四节 蛋白质的末端测定.....	196
第五节 氨基酸的定性测定.....	198
第六节 氨基酸定量测定.....	202
第十一章 气相色谱分析法	209
第一节 气相色谱的基本理论.....	209
第二节 气相色谱固定相及其选择.....	216
第三节 气相色谱操作条件的选择.....	218
第四节 气相色谱检测器的分类.....	219
第五节 气相色谱定性定量分析.....	222
第六节 气相色谱法在食品检测中的应用.....	224
第十二章 高效液相色谱分析法	226
第一节 概述.....	226
第二节 高效液相色谱法的类型及特点.....	226
第三节 高效液相色谱仪.....	228
第四节 实验技术.....	232
第五节 高效液相色谱技术在食品检测中的应用.....	236
第十三章 紫外-可见吸收光谱法	239
第一节 概述.....	239
第二节 紫外-可见吸收光谱的基本原理.....	239
第三节 紫外-可见分光光度计.....	242
第四节 定性定量分析的应用.....	247
第五节 紫外-可见分光光度法在食品检测中的应用举例.....	249
第十四章 红外吸收光谱法	252
第一节 概述.....	252
第二节 红外吸收的基本原理.....	253
第三节 基团频率和特征吸收峰.....	255
第四节 红外光谱仪.....	257
第五节 红外光谱法的应用.....	260
第六节 近红外光谱分析技术在食品检测中的应用.....	262
第十五章 免疫学检测技术在食品分析中的应用	265
第一节 概述.....	265
第二节 抗原抗体的制备.....	265
第三节 酶联免疫吸附法 (ELISA) 在食品检测中的应用.....	273
第四节 免疫荧光法在食品检测中的应用.....	278
第五节 放射免疫分析法在食品检测中的应用.....	284
第六节 免疫胶体金技术.....	286

附录.....	290
附表 1 χ^2 分布表.....	290
附表 2 Spearman 秩相关检验临界值表	292
附表 3 F 分布表	292
附表 4 方差齐次性检验临界值表	293
附表 5 斯图登斯化范围表	294
附表 6 随机数表	294
附表 7 高锰酸钾滴定法测还原糖换算表	295
附表 8 铁氰化钾法测定还原糖换算表	300
参考文献.....	301

第一章 绪 论

食品分析工作是食品质量管理过程中的一个重要环节,在确保原材料供应方面起着保障作用,在最终产品检验方面起着监督和标示作用。食品质量的优劣,不仅要看其色、香、味是否令人满意,还要看它所含的营养成分的质量高低,更重要的是有毒有害的物质是否存在,了解这一切都需要对食品进行分析。食品分析贯穿于产品开发、研制、生产和销售的全过程。作为分析检验工作者,应根据待测样品的性质和项目的特殊要求选择合适的分析方法,分析结果的成功与否取决于分析方法的合理选择、样品的制备、分析操作的准确以及对分析数据的正确处理和合理解释。而要正确地做到这一切,必须有赖于食品分析工作者有坚实的理论基础知识,对分析方法的全面了解,熟悉各种法规、标准和指标,还须具备熟练的操作技能和高度的责任心。

一、食品分析的性质和作用

食品分析是专门研究各种食品组成成分的检测方法及有关理论,进而评定食品品质的一门技术性学科。

食品分析是分析化学的一个分支,其作为整个食品工业质量管理程序的重要组成部分,贯穿于食品开发、生产、贮藏以及销售的全过程。

食品分析是利用物理、化学、生化等学科的基本理论及其他学科的基础,对食品工业生产中的物料、半成品、成品的主要成分及其含量和有关工艺参数进行检测,其作用是:①控制和管理生产,保证和监督食品的质量;②为新产品的开发,以及新技术、新工艺的探讨提供可靠的数据。

二、食品分析的内容

食品分析的范围很广,分析项目也有所差异,主要包括以下内容。

(1) 食品营养成分的分析 食品营养成分的分析是食品分析的经常性项目和主要内容。食品必须含有人体所需的营养成分,才能保证人体的营养需要,因此,必须对各种食物进行营养成分分析,根据食物中各种营养成分的含量,以营养学的观点来评价食品的营养价值,以便做到合理营养。此外,在食品工业生产中,对工艺配方的确定、工艺合理性的鉴定、生产过程的控制及成品质量的监测等都离不开营养成分分析。食品中主要的营养成分分析包括常见的七大营养素,以及食品营养标签所要有的所有项目的检测。按照食品标签法规要求,所有食品商品标签上都应注明该食品的主要配料、营养要素和热量。对于保健食品和功能食品,还须有特殊成分的含量及其介绍。食品中主要的营养成分有:水分(及水分活度值)、灰分及矿物质元素、有机酸、脂肪、碳水化合物、蛋白质与氨基酸、维生素等。

(2) 食品中污染物质的分析 食品在生产、加工、包装、运输、贮藏、销售等各个环节中,常产生、引入或污染某些对人体有害的物质,按其性质分为化学性污染和生物性污染两大类。化学性污染的来源主要是环境污染造成的,有农药残留、兽药残留、有毒重金属等;此外,还有来源于包装材料中的有害物质,如塑化剂、印刷油墨中的多氯联苯、荧光增白剂等。生物性污染指微生物及其毒素,如黄曲霉毒素;有害生物如寄生虫及虫卵、蝇、蛾、螨等。该课程的主要内容包括食品分析的基本知识、食品的感官检验和物理检验、食品中营养成分的分析以及食品中限量成分的检测等。本书除了介绍国内外常用的分析方法外,还包括

一些新的分析方法,增加了现代仪器分析方法所占的比重。

食品分析是研究各种食品组成成分的检测的有关理论和技术,并进而评定食品品质及其变化的一门技术性学科。食品分析相关课程重点介绍国家标准分析方法,突出分析方法的理论解释、适用范围及特点,方法间的比较与选择,以及应用中的注意事项等内容,使学生能够充分理解方法原理,并能有所选择地应用。作为一门实践性较强的课程,必须保证学生熟练掌握相关食品分析方法,并能在实际工作中合理运用。

三、食品分析方法的选择

目前常用的食品分析方法主要有下列四类。

(1) 食品的感官鉴定法 各种食品都具有各自感官特征,如色、香、味等,如液态食品有澄清、透明等感官指标,固体食品有软、硬、韧性、黏、滑、干燥等能为人体感官判定和接受的指标。感官分析又称感官检验或感官评价,主要依靠检验者的感觉器官(眼、耳、鼻、舌、皮肤)的功能,如视觉、嗅觉、味觉和触觉等的感觉,结合平时积累的实践经验,并借助一定的器具对食品的色泽、气味、滋味、质地、口感、形状和组织结构等质量特性和卫生状况进行判定和客观评价的方法。感官检验具有简便易行、快速灵敏等特点。感官鉴定是食品质量鉴定的主要内容之一,在食品分析中占有重要地位,应用非常广泛。

(2) 物理分析方法 根据食品的某些物理指标如密度、折射率、旋光度等与食品的组成成分及其含量之间的关系进行检测,进而判断被检食品纯度和组成的方法。如密度法可测定酒精和蔗糖的含量等。

(3) 化学分析方法 是以物质的化学反应为基础,对食品中某组分的性质和数量进行测定的一种方法,包括定性分析和定量分析。定性分析主要是确定某种物质在食品中是否存在;定量分析是确定某种物质在食品中的准确含量。化学分析法使用仪器简单,在常量分析范围内结果较准确,有完整的分析理论,计算方便,所以是常规分析的主要方法。

(4) 仪器分析方法 仪器分析方法是在物理、化学分析的基础上发展起来的一种快速、准确的分析方法。这种方法灵敏、快速、准确,尤其对微量成分分析所表现出的优势是理化分析无法比拟的,但必须借助特殊的仪器,如分光光度计、气相色谱仪、液相色谱仪、红外光谱等。食品中很多复杂成分含量较低,例如在相应的标准中,农药残留、兽药残留、食品添加剂和一些有毒物质的残留量等限定在很低的级别,通常需要大型仪器才能完成分析工作。因此,仪器分析方法对于食品质量与安全的管理和监控,具有非常重要的意义。

食品分析方法的选择通常要考虑到样品的分析目的、分析方法本身的特点,如专一性、准确度、精密度、分析速度、设备条件、成本费用、操作要求等,以及方法的有效性和适用性。用于生产过程指导或企业内部的质量评估,可选用分析速度快、操作简单、费用低的快速分析方法,而对于成品质量鉴定或营养标签的产品分析,则应采用法定分析方法。采用标准的分析方法、利用统一的技术手段,对于比较与鉴别产品质量,在各种贸易往来中提供统一的技术依据,提高分析结果的权威性具有重要的意义。

食品理化分析的目的在于为生产部门和市场管理监督部门提供准确、可靠的分析数据,以便生产部门根据这些数据对原料的质量进行控制,制定合理的工艺条件,保证生产的正常进行,以较低的成本生产出符合质量标准和卫生标准的产品;市场管理和监督部门则根据这些数据对被检食品的品质和质量作出正确而客观的判断和评定,防止质量低劣食品危害消费者的身心健康。因此为达到以上目的,除了需要采用正确的方法采集样品,并对采取样品进行合理的制备和预处理外,选择正确的分析方法是保证分析结果准确的又一关键环节。

对样品中待测成分的分析方法往往很多,选择最恰当的分析方法是需要周密考虑的,一

般地讲,应该综合考虑以下各因素:

- ① 根据生产和科研工作对分析结果要求的准确度和精密度来选择适当的分析方法。
- ② 根据待测样品的数目和要求取得分析结果的时间来选择适当的分析方法。在满足分析结果要求的准确度和精密度的前提下,尽量达到简便、快速的效果。
- ③ 根据样品的具体特征来选择制备待测液、定量某成分和消除干扰的适宜方法。
- ④ 根据实验室具体的设备条件和技术条件来选择适当的分析方法。

四、采用的标准

我国的法定分析方法有中华人民共和国国家标准(GB)、行业标准和地方标准等,其中国家标准为仲裁法。对于国际间的贸易,采用国际准则更具有更有效的普遍性。

食品标准是经过一定的审批程序,在一定范围内必须共同遵守的规定,是企业进行生产技术活动和经营管理的依据。根据标准性质和使用范围,食品技术标准可分为国际标准、国家标准、行业标准、地方标准和企业标准等。

1. 国际标准

国际标准是指国际上有权威的区域标准、世界上主要经济发达国家的国家标准和通行的团体标准,包括知名跨国企业标准在内的其他国际上公认先进的标准。这些国际组织中与食品质量安全有关的主要有:

(1) 国际标准化组织(ISO) 国际标准化组织(International Organization for Standardization)简称ISO,是一个国际标准化组织,其成员由来自世界上100多个国家的标准化团体组成,ISO是全球性的非政府组织,是国际标准化领域中的一个十分重要的组织。其宗旨是:在世界范围内促进标准化工作的发展,以利于国际间物资交流和互助,并扩大知识、科学、技术和经济方面的合作。其主要任务是:制定国际标准,协调世界范围内的标准化工作,与其他国际性组织合作研究有关的标准化问题。

(2) 国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC) 是由联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)共同建立,以保障消费者的健康和确保食品贸易公平为宗旨的一个制定国际食品标准的政府间组织。自1961年第11届粮农组织大会和1963年第16届世界卫生大会分别通过了创建CAC的决议以来,已有173个成员国和1个成员国组织(欧盟)加入该组织,覆盖全球99%的人口。宗旨是保护消费者的健康,促进食品的国际贸易。所有国际食品法典标准都是在其各下属委员会中讨论和制定,然后经CAC大会审议后通过。CAC标准都是以科学为基础,并在获得所有成员国的一致同意的基础上制定出来的。CAC成员国参照和遵循这些标准,既可以避免重复性工作又可以节省大量人力和财力,而且有效地减少了国际食品间的贸易摩擦,促进了贸易的公平和公正。

(3) 官方分析化学家协会(AOAC) 国际AOAC是世界上最早的农产品、食品行业性国际标准化组织。1884年成立于美国,称为“官方农业化学家协会”(Association of Official Agricultural Chemists),1965年更名为“官方分析化学家协会”(Association of Official Analytical Chemists),1991年第二次更名为“国际AOAC分析化学家协会”(AOAC International)。AOAC制订的食品分析标准方法,在国际食品分析领域有较大的影响,被许多国家所采纳。AOAC是世界性的会员组织,其宗旨在于促进分析方法及相关实验室品质保证的发展及规范化。它的主要职责之一是组织实施分析方法的有效性评价。AOAC建立了一套完整、系统、严密的分析方法效率评价程序,100多年来,批准了2700多个分析方法,作为国际AOAC标准方法被世界各国广泛采用,被称为“金标准”,这是AOAC对国际标准化建设的最大贡献,也是它100多年誉满全球的基础。

要使企业生产与国际接轨,我们必须逐步采用国际标准排除贸易技术壁垒。

2. 国家标准

(1) 中国标准 《中华人民共和国标准化法》将中国标准分为国家标准、行业标准、地方标准(DB)、企业标准(QB)四级。

① 国家标准 国家标准分为强制性国标(GB)和推荐性国标(GB/T)。强制性国标是保障人体健康以及人身和财产安全的标准和法律及行政法规规定强制执行的国家标准;推荐性国标是指生产、检验、使用等方面,通过经济手段或市场调节而自愿采用的国家标准。但推荐性国标一经接受并采用,或各方商定同意纳入经济合同中,就成为各方必须共同遵守的技术依据,具有法律上的约束性。

国家标准是全国范围内的统一技术要求,由国务院标准化行政主管部门编制。我国国家标准中又分为强制执行标准和推荐执行标准。国家强制执行标准是要求所有进入市场的同类产品(包括国产和进口)都必须达到的标准,也是关系到人的健康与安全的重要指标。

国家标准的编号由国家标准的代号、国家标准发布的顺序号和标准发布的年号构成。用GB×××(该标准序号)—××××(制定年份)来表示,如:GB 2719—2003 食醋卫生标准。

国家推荐执行标准是建议企业参照执行的标准,用GB/T×××—××××表示,如:GB/T 5009.39—2003 酱油卫生标准的分析方法。

另外,对于技术尚在发展中,需要有相应的标准文件引导其发展或具有标准化价值,尚不能制定为标准的项目,以及采用国际标准化组织、国际电工委员会及其他国际组织的技术报告的项目,可以制定国家标准化指导性技术文件,代号为GB/Z。

② 行业标准 对没有国家标准而又需要在全国某个行业范围内统一的技术要求,可以制定行业标准,在全国某个行业范围内统一技术要求,由国务院有关行政主管部门编制的标准,如中国轻工业联合会颁布的轻工行业标准为QB、中国商业联合会颁布的商业行业标准为SB(如SB 10337—2000 配制食醋)、农业部颁布的农业行业标准NY,国家质量监督检验检疫总局颁布的商检标准为SN。如为推荐标准,同样在字头后添加/T字样,如NY/T 447—2001 韭菜中甲胺磷等七种农药残留检测方法。

③ 地方标准及企业标准 地方标准又称为区域标准:对没有国家标准和行业标准而又需要在省、自治区、直辖市范围内统一的工业产品的安全、卫生要求,可以制定地方标准。地方标准由省、自治区、直辖市标准化行政主管部门制定,并报国务院标准化行政主管部门和国务院有关行政主管部门备案,在公布国家标准或者行业标准之后,该地方标准即应废止。地方标准属于我国的四级标准之一。编号由四部分组成:‘B(地方标准代号)’+‘省、自治区、直辖市行政区划代码前两位’+‘/’+‘顺序号’+‘年号’。

对企业生产的产品,尚没有国际标准、国家标准、行业标准及地方标准的,如某些新开发的产品,企业必须自行组织制订相应的标准,报主管部门审批、备案,作为企业组织生产的依据。企业标准开头字母为Q,其后再加本企业及所在地拼音缩写、备案序号等。对已有国家标准、行业标准或地方标准的,鼓励企业制定严于国家标准、行业标准或地方标准要求的企业标准。

标准经制订、审批、发布、实施,随着生产发展、科学的进步,当原标准已不再长期利于产品质量的进一步提高时,就要对原标准进行修订或重新制订。为促进生产发展应尽量采用国际标准和国外先进标准。

行业标准和企业标准原则上必须严于国家标准,否则便没有意义。国家对食品企业的最

低要求是其产品必须达到国家强制性标准,但企业也可执行行业或企业标准,说明其产品质量更优。无论食品外包装上标明的产品标准号属哪一级别的标准,都应当是很郑重、严肃的行为,都是企业向消费者做出的保证和承诺,表明本产品的各项指标均达到了相关标准要求。

国家监督执法部门在监督检查中,对未达到国家强制性标准和未达到产品外包装上所标明的标准者,一律判为不合格产品。

(2) 其他国家标准代号 世界经济技术发达国家的国家标准主要指美国(ANS)、德国(DIN)、英国(BS)、法国(NS)、瑞典(SIS)、瑞士(SNV)、意大利(UNI)、俄罗斯(TOCIP)、日本(日本工业标准, JIS)等9个国家的国家标准。

五、分析误差及其控制

1. 误差

人们对自然现象的研究,不仅要进行定性的观察,还必须通过各种测量进行定量描述。由于被测量的数值形式常常是不能以有限位的数来表示;由于人们的认识能力的不足和科学水平的限制,实验中测得的值和它的真值并不一致,这种矛盾在数值上的表现即为误差。随着科学水平的提高和人们的经验、技巧以及专门知识的丰富,误差可以控制得越来越少,但不能使误差为零,误差始终存在于一切科学实验的过程中。

由于误差歪曲了事物的客观形象,而它们又必然存在,所以,我们就必须分析各类误差产生的原因及其性质,从而制定控制误差的有效措施,正确处理数据,以求得正确的结果。

研究实验误差,不仅使我们能正确地鉴定实验结果,还能指导我们正确地组织实验。如合理地设计仪器、选用仪器及选定测量方法,使我们能以最经济的方式获得最有利的效果。

分析结果与真实值之间的差值称为误差。根据误差产生的原因和性质,将误差分为系统误差和偶然误差两大类。

(1) 系统误差 又称可测误差,它是由化验操作过程中某种固定原因造成的,按照某一确定的规律发生的误差。

① 系统误差产生的原因

a. 方法误差 是由于分析方法本身所造成。例如,在重量分析中,沉淀的溶解损失或吸附某些杂质而产生的误差;在滴定分析中,反应进行不完全,干扰离子的影响,滴定终点和等当点的不符合,以及其他副反应的发生等,都会系统地影响测定结果。

b. 仪器误差 主要是仪器本身不够准确或未经校准所引起的。如天平、砝码和量器刻度不够准确等,在使用过程中就会使测定结果产生误差。

c. 操作误差 主要是指在正常操作情况下,由于分析工作者掌握操作规程与正确控制条件稍有出入而引起的。例如,使用了缺乏代表性的试样;试样分解不完全或反应的某些条件控制不当等。

d. 个人误差 有些误差是由于分析者的主观因素造成的,称之为“个人误差”。例如,在读取滴定剂的体积时,有的人读数偏高,有的人读数偏低;在判断滴定终点颜色时,有的人对某种颜色的变化辨别不够敏锐,偏深或偏浅等所造成的误差。

e. 试剂误差 由于试剂不纯或蒸馏水中含有微量杂质所引起。

② 系统误差的特点

a. 重复性 系统误差是由固定因素造成的,所以在多次测定中重复出现。

b. 单向性 使测得结果偏高总是偏高,偏低总是偏低。当重复进行化验分析时会重复出现。

c. 可测性 系统误差的大小基本是恒定不变,并可检定,故又称之为可测误差;系统误差的原因可以发现,其数值大小可以测定,因此是可以校正的。

③ 系统误差校正方法 采用标准方法与标准样品进行对照实验。根据系统误差产生的原因采取相应的措施,如进行仪器的校正以减小仪器的系统误差;采用纯度高的试剂或进行空白试验,校正试剂误差。严格训练与提高操作人员的技术业务水平,以减少操作误差等。

(2) 偶然误差

① 来源:偶然性因素。偶然误差也称随机误差,是由某些难以控制、无法避免的偶然因素造成的,其大小与正负值都是不固定的。如操作中温度、湿度、灰尘或电压波动等的影响都会引起分析数值的波动,而使某次测量值异于正常值。

② 偶然误差特点 偶然误差的大小和正负都不固定,没有任何规律;但随着测定次数的增加,偶然误差具有统计规律性,一般服从正态分布规律。在一定的条件下,在有限次数测量值中,其误差的绝对值不会超过一定界限。大小相等的正、负误差出现的概率相等。小误差出现的机会多,大误差出现的机会少,特别大的正、负误差出现的概率非常小,故偶然误差出现的概率与其大小有关。

为了减少偶然误差,应该重复多次平行实验并取结果的平均值。在消除了系统误差的条件下,多次测量结果的平均值可能更接近真实值。

(3) 错误误差 此为操作者的粗心大意、过失误差,如确系发生,数据必舍。

2. 误差的表示方法

(1) 准确度 准确度是指测定值与真实值的符合程度。它主要反映测定系统中,存在的系统误差和偶然误差的综合性指标,它决定了检验结果的可靠程度。

准确度通常用误差(error)来表示。

① 对单次测定值

$$\text{绝对误差}(E) = \text{测定值}(x) - \text{真实值}(x_t)$$

相对误差 (E_r 或 $E\%$):

$$E_r = \frac{\text{测得值(平均值)}(x) - \text{真实值}(x_t)}{x_t} \times 100\%$$

② 对一组测定值

对 B 物质客观存在量为 μ 的分析对象进行分析,得到 n 个测定值 X_1 、 X_2 、 X_3 、 $\dots$ 、 X_n ,对 n 个测定值进行平均,得到测定结果的平均值,那么

测定的绝对误差为:

$$E = \bar{x}_i - x_t$$

测定结果的相对误差为:

$$E_r = \frac{E}{\mu} \times 100\%$$

相对误差表示误差在测定结果中所占的百分率,分析结果的准确度常用相对误差来表示。绝对误差和相对误差都有正值和负值。正值表示分析结果偏高,负值表示分析结果偏低。

应该注意的是,真实值是客观存在的,但不可能直接测定,在食品分析中一般用试样多次测定值的平均值或标准样品配制实际值表示。此外,实验室常通过回收试验的方法确定准确度。多次回收试验还可以发现检验方法的系统误差。

(2) 精密度 精密度是在相同测量条件下,对同一被测量进行连续多次测量所得结果之

间的一致性。

精密度是由偶然误差造成的，它反映了分析方法的稳定性和重现性，体现了一组平行测定数据之间的离散程度。

精密度的高低可用偏差、相对平均偏差、标准偏差（标准差）、变异系数来表示。

① 绝对偏差 单次测定值与平均值之差，有正负。

② 相对偏差 单次测定值的绝对偏差与多次平行测定平均值之比值的百分比，有正负。

$$\text{绝对偏差}(d) = x - \bar{x}$$

$$\text{相对偏差}(d\%) = \frac{d}{x} \times 100\% = \frac{x - \bar{x}}{x} \times 100\%$$

式中 d ——单次测定结果的绝对偏差；

x ——单次测定结果；

$\bar{x}$ —— n 次测定结果的算术平均值；

$d\%$ ——单次测定结果的相对偏差。

③ 平均偏差 又称算术平均偏差，是各次测定偏差绝对值的平均值，用来表示一组数据的精密度，为正值。

优点：简单；

缺点：大偏差得不到应有反映。

$$\bar{d} = \frac{\sum |x - \bar{x}|}{n}$$

④ 相对平均偏差 在一组平行测定中，平均偏差与平均值之比；为正值。

$$\text{平均偏差}(\bar{d}) = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

$$\text{相对平均偏差}(\bar{d}\%) = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum |d_i|}{n \bar{x}} \times 100\%$$

式中 $\bar{d}$ ——平均偏差；

n ——测定次数；

$\bar{x}$ ——测定平均值；

d_i ——第 i 次测定值与平均值的绝对偏差， $d_i = |x_i - \bar{x}|$ ；

$\sum |d_i|$ —— n 次测定的绝对偏差之和， $\sum |d_i| = |x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + \cdots + |x_n - \bar{x}|$ ；

x_i ——第 i 次测定值。

【例 1】 用凯氏定氮法测定鸡浓缩料中粗蛋白含量，5 次测定结果如下：55.51%、55.50%、55.46%、55.49%、55.51%，求 5 次测量值的平均值 ($\bar{x}$)、平均偏差 ($\bar{d}$) 及相对平均偏差 ($\bar{d}\%$)。

$$\text{算术平均值}(\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{55.51\% + 55.50\% + 55.46\% + 55.49\% + 55.51\%}{5} = 55.49\%$$

$$\text{平均偏差}(\bar{d}) = \frac{\sum |d_i|}{n} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{0.02\% + 0.01\% + 0.03\% + 0.00\% + 0.02\%}{5} = 0.016\%$$

$$\text{相对平均偏差}(\bar{d}\%) = \frac{\sum |d_i|}{n \bar{x}} \times 100\% = \frac{0.016\%}{55.49\%} \times 100\% = 0.028\%$$

⑤ 标准偏差 对同一被测量作 n 次测量，表征测量结果分散性的量。它比平均偏差更灵敏地反映出较大偏差的存在。

$$\text{标准偏差}(S) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{f}}$$

标准偏差(S)是对有限的测定次数而言,表示各测定值对平均值 $\bar{x}$ 的偏离。表示无限次数测定时,要使用总体标准偏差 σ 。

$$\text{总体标准偏差}(\sigma) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

⑥ 相对标准偏差 又称变异系数(CV),是指标准偏差在平均值 $\bar{x}$ 中所占的百分率。

$$\text{相对标准偏差}(CV) = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

标准偏差(S)、相对标准偏差(CV)与总体标准偏差等三式中符号的意义与平均偏差、相对平均偏差式中符号意义相同。

⑦ 平均值的标准偏差

$$\text{平均值的标准偏差}(S_{\bar{x}}) = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

式中 S——标准偏差;

n——测定次数。

【例2】 分析蛋糕中淀粉的含量得到如下数据(%)：37.45, 37.20, 37.50, 37.30, 37.25。计算此结果的算术平均值、极差、平均偏差、标准偏差(变异系数)、相对标准偏差与平均值的标准偏差。

解：

$$\text{算术平均值}(\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{37.45\% + 37.20\% + 37.50\% + 37.30\% + 37.25\%}{5} = 37.34\%$$

$$\text{极差}(R) = x_{\max} - x_{\min} = 37.50\% - 37.20\% = 0.30\%$$

各次测定的偏差(%)分别是： $d_1 = +0.11$; $d_2 = -0.14$; $d_3 = +0.16$; $d_4 = -0.04$; $d_5 = -0.09$ 。

$$\text{平均偏差}(\bar{d}) = \frac{\sum |d_i|}{n} = \frac{0.11 + 0.14 + 0.04 + 0.16 + 0.09}{5} = 0.1(\%)$$

$$\text{标准偏差}(S) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.11)^2 + (0.14)^2 + (0.04)^2 + (0.16)^2 + (0.09)^2}{5-1}} = 0.13(\%)$$

$$\text{相对标准偏差}(CV) = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.13}{37.34} \times 100\% = 0.35\%$$

在一般分析工作中,多采用简便的算术平均偏差或标准偏差表示精密度。

而在需要对一组分析结果的分散程度进行判断,或对一种分析方法所能达到的精密程度进行考察时,就需要对一组分析数据进行处理,校正系统误差,按一定的规则剔除可疑数据,计算数据的平均值和各数据对平均值的偏差和平均偏差,最后按要求的置信度求出平均值的置信区间。

(3) 准确度和精密度的关系 系统误差是定量分析中误差的主要来源,它影响分析结果的准确度;偶然误差影响分析结果的精密度。获得良好的精密度并不能说明准确度就高,只有在消除了系统误差之后,精密度好,准确度才高。

根据以上分析可以知道:准确度高一定需要精密度好,但精密度好不一定准确度高。若

精密度很差,说明所测结果不可靠,虽然由于测定的次数多可能使正负偏差相互抵消,但已失去衡量准确度的前提。因此,在评价分析结果的时候,还必须将系统误差和偶然误差的影响结合起来考虑,以提高分析结果的准确度。

准确度反映的是测定值与真实值的符合程度;精密度反映的则是测定值与平均值的偏离程度;准确度高精密度一定高;精密度高是准确度高的前提,但精密度高,准确度不一定高。

六、原始数据的记录与处理

1. 原始数据记录要注意有效数字的表示

食品分析过程中所测得的一手数据称为原始数据,它要用有效数字表示。有效数字就是实际能测量到的数字,它表示了数字的有效意义和准确程度。

有效数字是指实际上能测量到的数字,通常包括全部准确数字和一位不确定的可疑数字。一般可理解为在可疑数字的位数上有 ± 1 个单位,或在其下一位上有 ± 5 个单位的误差。有效数字保留的位数与测量方法及仪器的准确度有关。

(1) 记录测量数据时,只允许保留一位可疑数字。

(2) 有效数字的位数反映了测量的相对误差,不能随意舍去或保留最后一位数字。

如,分析天平称量:1.2123 (g) (万分之一);滴定管读数:23.26 (mL)。

(3) 有效数字位数

① 数据中的“0”作具体分析,数字中间的“0”,如2005中“00”都是有效数字。数字前边的“0”,如0.012kg,其中“0.0”都不是有效数字,它们只起定位作用。数字后边的“0”,尤其是小数点后的“0”,如2.50中的“0”是有效数字,即2.50是三位有效数字。

② 在所有计算式中,常数、稀释倍数以及乘数等非测量所得数据,视为无限多位有效数字。

③ pH等对数值,有效数字位数仅取决于小数部分数字的位数。如pH=10.20,应为两位有效数字。

看看下面各数的有效数字的位数:

1.0008	43181	五位有效数字
0.1000	10.98%	四位有效数字
0.0382	1.98×10^{-10}	三位有效数字
54	0.0040	两位有效数字
0.05	2×10^5	一位有效数字
3600	100	位数模糊

pH=11.20 对应于 $[H^+] = 6.3 \times 10^{-12}$, 两位有效数字

2. 有效数字的计算规则

(1) 加减法计算的结果,其小数点以后保留的位数,应与参加运算各数中小数点后位数最少的相同(绝对误差最大),总绝对误差取决于绝对误差大的。

$$0.0121 + 12.56 + 7.8432 = 0.01 + 12.56 + 7.84 = 20.41$$

(2) 乘除法计算的结果,其有效数字保留的位数,应与参加运算各数中有效数字位数最少的相同(相对误差最大),总相对误差取决于相对误差大的。

$$(0.0142 \times 24.43 \times 305.84) / 28.7 = (0.0142 \times 24.4 \times 306) / 28.7 = 3.69$$

(3) 乘方或开方时,结果有效数字位数不变。

(4) 对数运算时,对数尾数的位数应与真数有效数字位数相同;如:尾数0.20与真数