

高等学校教材

食品检验教程

章银良 主编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

食品检验教程

章银良 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

本书是为了适应食品检验工作的需要,由郑州轻工业学院等5所院校共同编写的一本专业教材,全书共分5篇。第一篇,基础知识;第二篇,化学及仪器分析知识;第三篇,微生物知识;第四篇,食品成分分析检验;第五篇,食品十种岗位的相关知识。全书共39章。

本书内容丰富,全面、系统地论述了食品检验的基础理论知识和技能。特别适合作为食品检验工的考试复习参考书。供从事质量技术监督、食品质量安全、食品检验、食品加工工厂化验等人员参考,也可作为大专院校师生的实用性科学知识和技能的参考教材,可满足不同层次食品科学工作者需要。

图书在版编目(CIP)数据

食品检验教程/章银良主编. —北京:化学工业出版社, 2006. 7

高等学校教材

ISBN 7-5025-8784-5

I. 食… II. 章… III. 食品检验-高等学校-教材
IV. TS207.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第078698号

高等学校教材

食品检验教程

章银良 主编

责任编辑:唐旭华 赵玉清

文字编辑:袁海燕

责任校对:吴 静

封面设计:潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 29½ 字数 813千字

2006年8月第1版 2006年8月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8784-5

定 价:45.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

《食品检验教程》

编写委员会

主 编：章银良

副主编：张 侠 王德芝 马丽卿 姚 虹

编 委：宋莲军 鲍彤华 马歌丽 刘庭森

张一鸣 付 丽 耿风洋

前 言

食品是人类生命活动赖以生存的物质，食品质量与人民健康关系极为密切。随着我国食品工业的迅猛发展，消费者对食品质量监测的要求越来越高。由于我国食品企业大部分为中小型，技术人员严重匮乏，尤其是缺少食品质量检验人员，很多企业仅凭传统经验或简单的检测手段进行食品的检验工作。这不仅严重影响企业自身发展，而且也不能适应当前形势的需要。本书就是一本贯彻执行食品卫生法、确保食品质量和安全的实用工具书。

本书内容丰富，系统、全面地论述了食品检验的基础理论知识和技能。可满足不同层次食品科学工作者需要。特别适合作为食品检验工的考试复习参考书（附食品检验工模拟试题）。也可供从事质量技术监督、食品质量安全、食品检验、食品加工工厂化验等人员参考，同时可作为大专院校师生的实用性科学知识和技能的参考教材。

本书共分五大篇，包括基本知识、化学及仪器分析知识、微生物知识、食品成分分析检验、食品十种岗位专业知识，分别由长期从事食品检验教学与研究的教授和骨干教师执笔完成，编写分工是郑州轻工业学院章银良（第一篇第一章，第二篇第八章，第四篇绪论、第一、四章），张侠（第四篇第六、八章），马歌丽（第一篇第二、三章，第二篇第六、七章），鲍彤华（第二篇第一至四章，第一篇第八章），刘庭淼（第三篇第一、二章和第二篇第五章），河南农业大学宋莲军（第四篇第二、五、七章），郑州牧业高等专科学校马丽卿、张一鸣、付丽、耿风洋（第五篇第一至三章，第六至十章），信阳农业高等专科学校王德芝（第三篇第三章，第四篇第九章，第五篇第四、五章），中州大学姚虹（第一篇第四至七章，第四篇第三章）。全书由章银良负责统稿。

在编写、统稿等过程中，我们参考了前辈和同行已经出版的大量文献资料，在此特向有关作者谨致谢意！特别感谢郑州轻工业学院华芳老师提供的无私帮助和大力支持！

由于时间仓促，水平有限，书中难免会有不妥和错误之处，敬请读者批评指正。

编者

2006年5月

目 录

第一篇 基础知识

第一章 定量分析中的误差与数据处理	1
第一节 定量分析中的误差	1
第二节 定量分析数据的评价	4
第三节 有效数字及其运算规则	13
思考题	14
第二章 标准化知识和质量保证体系	15
第一节 标准的基本知识	15
第二节 分析测试的质量管理与质量保证	18
第三节 法定计量单位	21
思考题	22
第三章 电工和电子技术初步知识	23
第一节 直流电路	23
第二节 欧姆定律	26
第三节 交流电路	28
思考题	32
第四章 玻璃仪器及其他器皿和用品	33
第一节 常用玻璃仪器	33
第二节 常用量器	38
第三节 其他器皿和用品	44
思考题	49
第五章 天平	50
第一节 天平称量原理	50
第二节 常用天平的种类	50
第三节 分析天平	52
思考题	56
第六章 实验室用水	57
第一节 实验室用水规格	57
第二节 实验室用水的制备	57
第三节 实验室用水的检验	58
思考题	60
第七章 溶液的配制	61
第一节 化学试剂	61
第二节 一般溶液的配制	63
第三节 标准溶液的配制和标定	66
第四节 常用指示剂溶液的配制	69

思考题	69
第八章 实验室安全常识	71
思考题	78
参考文献	78

第二篇 化学及仪器分析知识

第一章 酸碱滴定法	79
第一节 弱电解质的解离及 pH 计算	79
第二节 盐类的水解及 pH 计算	80
第三节 缓冲溶液	83
第四节 酸碱指示剂	85
第五节 滴定曲线及指示剂的选择	87
思考题	91
第二章 氧化还原滴定法	93
第一节 电极电势和能斯特方程式	93
第二节 氧化还原反应的滴定曲线	94
第三节 氧化还原滴定中的指示剂	96
第四节 氧化还原预处理	97
第五节 重要的氧化还原滴定法	98
思考题	102
第三章 配位滴定法	104
第一节 概述	104
第二节 EDTA 的配位剂与配位平衡	104
第三节 配位滴定曲线	107
第四节 配位滴定的指示剂——金属指示剂	109
第五节 提高配位滴定选择性的途径	111
第六节 配位滴定的方式和应用	114
思考题	115
第四章 沉淀滴定法	117
第一节 沉淀滴定法概述	117
第二节 滴定曲线	117
第三节 沉淀滴定法的终点检测	118
第四节 沉淀滴定法应用示例	120
思考题	120
第五章 吸光光度分析法	121
第一节 吸光光度分析概述	121
第二节 吸光光度分析的基本原理	121
第三节 显色反应及其条件的选择	124
第四节 吸光光度分析方法及仪器	127
思考题	129
第六章 荧光分析法	131
第一节 概述	131
第二节 荧光分析法的基本原理	132

第三节 荧光分析仪器	135
思考题	137
第七章 气相色谱分析基础	138
第一节 概述	138
第二节 气相色谱法的基本原理	139
第三节 气相色谱仪简介	145
第四节 气相色谱检测器简介	148
思考题	152
第八章 原子吸收光谱法	153
第一节 基本原理	153
第二节 原子吸收分光光度计	155
第三节 干扰及其抑制方法	158
第四节 原子吸收分析实验技术	159
思考题	164
参考文献	164

第三篇 微生物知识

第一章 细胞的形态、结构、生理及繁殖特性	167
第一节 原核微生物	167
第二节 真核微生物	175
第二章 培养基的分类、制备及微生物的影响因素	183
第一节 微生物的营养及其吸收方式	183
第二节 微生物的营养类型	184
第三节 微生物培养基	185
第四节 微生物的影响因素	189
第三章 食品微生物学检验	194
第一节 食品中微生物的污染	194
第二节 食品微生物检验的指标	200
第三节 致病性微生物	206
第四节 微生物生理生化试验及鉴定技术	206
思考题	212
参考文献	213

第四篇 食品成分分析检验

绪论 样品的采取及制备	214
第一节 样品的采取与制备	214
第二节 样品的预处理	215
思考题	216
第一章 食品感官检验法	217
第一节 食品感官检验的意义	217
第二节 食品感官检验类型	217
第三节 食品感官检验的基本要求	218
第四节 食品感官检验的方法	222

思考题	224
第二章 水分的测定	225
第一节 概述	225
第二节 水分的测定	226
思考题	230
第三章 灰分的测定	231
第一节 概述	231
第二节 灰分的测定	231
思考题	235
第四章 酸度的测定	236
第一节 概述	236
第二节 酸度的测定	238
思考题	244
第五章 脂类的测定	245
第一节 概述	245
第二节 脂类的测定方法	245
思考题	249
第六章 碳水化合物的测定	250
第一节 概述	250
第二节 可溶性糖类的测定	250
第三节 淀粉的测定	260
第四节 纤维的测定	264
第五节 果胶物质的测定	266
思考题	269
第七章 蛋白质的测定	270
第一节 概述	270
第二节 蛋白质测定方法	271
第三节 氨基酸测定方法	276
思考题	279
第八章 食品添加剂的测定	281
第一节 概述	281
第二节 甜味剂——糖精钠的测定	282
第三节 防腐剂的测定	285
第四节 发色剂——硝酸盐和亚硝酸盐的测定	289
第五节 漂白剂——二氧化硫及亚硫酸盐的测定	293
第六节 食用合成色素的测定	297
第七节 抗氧化剂的测定	302
思考题	306
第九章 食品中重金属的测定	307
第一节 概述	307
第二节 几种重金属——砷、铅、铬、汞等测定	309
思考题	321
参考文献	321

第五篇 食品十种岗位的相关知识

第一章 粮油及制品	322
第一节 粮油的分类及一般加工工艺	322
第二节 粮油及其制品的检验	327
思考题	331
第二章 糖果及糕点	332
第一节 糖果、糕点的生产工艺与要求	332
第二节 糖果及糕点的检验	340
思考题	342
第三章 乳及其制品	343
第一节 乳的基本知识	343
第二节 乳制品的生产工艺	344
第三节 乳与乳制品的检验	353
思考题	359
第四章 白酒、果酒、黄酒	360
第一节 白酒	360
第二节 果酒	365
第三节 黄酒	370
思考题	373
第五章 啤酒	375
第一节 啤酒定义、分类及工艺流程	375
第二节 啤酒的检验	378
思考题	380
第六章 饮料	381
第一节 饮料的定义和分类	381
第二节 饮料生产工艺	382
第三节 饮料中常见的测定	388
思考题	391
第七章 罐头食品	392
第一节 罐头的类型	392
第二节 罐头的生产工艺	394
第三节 罐头中常见的测定	399
思考题	400
第八章 肉、蛋及其制品	401
第一节 肉制品的分类	401
第二节 肉的一般加工工艺	404
第三节 蛋的一般加工工艺	408
第四节 肉、蛋及其制品的检验	409
思考题	411
第九章 酱油、酱类和腌制品	412
第一节 酱油、酱类、腌制品通用工艺及要求	412
第二节 酱油、酱类、腌制品的检验	414

思考题.....	416
第十章 茶及其制品.....	417
第一节 茶叶分类及其一般加工工艺.....	417
第二节 茶及其制品的检验.....	424
思考题.....	427
参考文献.....	427

附 录

附录一 职业技能鉴定国家题库统一试卷样卷.....	429
附录二 临界 t 值表 (双尾)	434
附录三 临界 F 值表	435
附录四 标准电极电势 (298.15K)	437
附录五 EDTA 配合物的 $\lg K_{\text{稳}}$ (25℃)	440
附录六 大肠菌群最近似数 (MPN) 检索表	441
附录七 常用酸碱的密度和浓度.....	442
附录八 常用基准物的干燥条件.....	442
附录九 乳糖、蔗糖共存时,测定乳糖的校正值.....	443
附录十 麦芽糖、乳糖因素表 (蓝-爱农法)	443
附录十一 葡萄糖、果糖因素表 (蓝-爱农法)	444
附录十二 转化糖因素表 (蓝-爱农法)	445
附录十三 相当于氧化亚铜质量的葡萄糖、果糖、乳糖、转化糖质素表.....	446
附录十四 杂质度过滤板.....	451
附录十五 食品检验工的技能要求.....	453

第一篇 基础知识

第一章 定量分析中的误差与数据处理

第一节 定量分析中的误差

定量分析的目的是准确测定试样中各组分的含量。由于各种客观条件的限制和主观因素的影响,即使采用最可靠的方法,使用最精密的仪器,由熟练的分析人员在相同条件下对同一试样进行多次测定,也不能得到完全一致的结果。这说明误差是客观存在的,因此,作为分析人员,不仅要通过实验得到待测组分的含量,还要对测定结果做出评价,判断它的可靠程度,查出误差产生原因,并且采取措施减少误差,提高结果的可靠性。

一、误差的种类、性质和产生的原因

误差按其性质的不同可分为三类,即系统误差、随机误差和过失误差。

1. 系统误差

在一定条件下,由于某些恒定的或按某一确定规律起作用的因素所引起的误差。它对测定结果的影响比较恒定,在同一操作条件下的重复测定中重复出现,使测定结果系统偏高或偏低,而且大小有一定规律。这种误差可以按其作用规律设法减小或进行校正。系统误差产生的原因主要有以下几种。

① 方法误差 是由于选择的方法本身不够完善所造成的。例如,重量分析中沉淀的溶解损失;滴定分析中指示剂选择不当等。

② 仪器误差 仪器本身的缺陷所造成的。例如,天平两臂不等,砝码未校正;滴定管、容量瓶未校正等。

③ 试剂误差 所用试剂有杂质或标定欠准等所造成的。例如,去离子水不合格;试剂纯度不够(含待测组分或干扰离子)。

④ 主观误差 操作人员主观因素、操作不当及技术不熟练所造成。例如,对指示剂颜色辨别偏深或偏浅;滴定管读数不准等。

⑤ 环境误差 由于周围环境不完全符合要求而引起的误差,如温度、湿度、振动、照明及大气污染等因素,使测定结果不准确,不重复。

2. 随机误差

指测定值受各种因素的随机变动而引起的误差。它表现为某个样品,在同一条件下由一个人重复测定,尽管操作条件极其严格,操作者又非常熟练,仍然不可能获得完全一致的结果,这是由于在测定过程中一系列的有关因素微小的随机波动而形成的,它是不可避免的,又无法校正;只能设法减小它,但不能完全消除。

随机误差也称偶然误差,但不是偶然产生的,而是必然产生的,它决定分析结果的精密度。

3. 过失误差

由于分析人员工作中粗心大意,操作不正确而引起的分析结果不可靠。这其实是过失,而

不是误差。如操作时不严格按照操作规程,使用的器皿不洁净,溶液溅出,加错试剂,看错砝码,读错滴定管的读数,记录错误等,都是一些不应该有的过失。

二、误差的表示方法

1. 准确度

准确度是指在一定条件下,多次测定的平均值与真实值相符合的程度。准确度通常用绝对误差或相对误差表示。

绝对误差:测定值与真值(T)之间的差值。用 E 表示。

相对误差:绝对误差在真值中所占的百分数。 $E' = E/T \times 100\%$ 。

在实际工作中,一般在试样中添加已知标准物质质量作为真值,并以回收率表示准确度。即

$$P = \frac{X_1 - X_0}{m} \times 100\%$$

式中, P ,加入标准物质的回收率,%; X_1 ,加标样的测定值; X_0 ,试样本底测定值; m ,加入标准物质的质量。

式中的本底值 X_0 ,其测定精密度所显示误差反映随机误差;加入标准物质的质量 m ,其测定误差反映了系统误差。所以,回收率是两种误差的综合指标,能决定方法的可靠性。

对回收率的要求数值是个比较复杂的问题,依分析测定方法难易和不同类型的分析方法而变化。一般 10^{-6} 级应在90%以上; 10^{-12} 级如荧光法测定苯并芘在80%;比较繁杂的方法70%即可;但量低不能低于70%。

2. 精密度

精密度是指多次重复测定某一样品时,所得测定值的离散程度。精密度通常用标准偏差或相对标准偏差来表示。

平均偏差又称算术平均偏差,用来表示一组数据的精密度。

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

其特点是简单;而缺点是大偏差得不到应有的反映。

标准偏差,又称均方根偏差;标准偏差的计算分两种情况:

(1) 当测定次数趋于无穷大时

$$\sigma = \sqrt{\sum (X - \mu)^2 / n}$$

μ 为无限多次测定的平均值(总体平均值);即 $\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{X} = \mu$

当消除系统误差时, μ 即为真值。

(2) 有限测定次数

$$S = \sqrt{\sum (X - \bar{X})^2 / (n-1)}$$

相对标准偏差(变异系数): $C_v \% = S/\bar{X}$

【例】两组数据

$$\textcircled{1} X-X: 0.11, -0.73, 0.24, 0.51, -0.14, 0.00, 0.30, -0.21, \\ n=8 \quad d_1=0.28 \quad S_1=0.38$$

$$\textcircled{2} X-X: 0.18, 0.26, -0.25, -0.37, 0.32, -0.28, 0.31, -0.27 \\ n=8 \quad d_2=0.28 \quad S_2=0.29$$

$$d_1 = d_2, S_1 > S_2$$

可见,用标准偏差比用平均偏差更科学更准确。

重复测定的精密度与待测物质的绝对量有关,一般规定:mg级 C_v (变异系数或相对标准差)为5%; μg 级 C_v 为10%;ng级 C_v 为50%左右。

3. 准确度与精密度之间的关系

①精密度是保证准确度的先决条件。②精密度高不一定准确度高。二者的差别主要是由于系统误差的存在。

三、提高分析结果准确度的方法

在日常分析工作中,为了提高准确度和测定结果的可靠性,可以采用以下几种方法。

1. 对各种试剂、仪器进行校正

①各种计量测试仪器(如天平、分光光度计)应定期送计量管理部门鉴定,以保证仪器的灵敏度和准确度。

②各种标准试剂应按规定,定期标定以保证试剂的浓度和质量。

2. 增加测量次数

平行实验次数越多,取其算术平均值,就可减少偶然误差,使测定值接近真实值。但实际中往往不能测定许多次,而且也没必要,因为实验次数增多会造成人力、物力、时间上的浪费。每个样品测定2~3次,只要误差在规定的范围内,取平均值即可作为测定结果。一般要求 C_v 小于5,严格讲应在2以内。

3. 空白实验

空白实验的目的,就是在测定值中扣除空白值,可以抵消许多不明因素的影响。

4. 对照实验

在测样品的同时,以标准品为对照,抵消许多不明了的因素。

5. 回收实验

样品中加入标准物质,测定其回收率,可以检验方法的准确程度和样品所引起的干扰误差并可以同时求出精确度。

$$\text{回收率} = C/A \times 100 = (X_2 - X_1)/A \times 100\%$$

式中, C ,实际测定的标准物质的量; A ,加入标准物质的量。

6. 正确选取样品的量

正确选取样品的量对于分析结果的准确度很重要。例如,常量分析中滴定量或质量过多、过少都不适当。

7. 标准曲线的回归

标准曲线常用于确定未知浓度,其基本原理是测量值与标准浓度成比例。在用比色、荧光、分光光度计时,常常需要制备一套标准物质系列,例如在721分光光度计上测出吸光度 E ,根据标准系列的浓度和吸光度绘出标准曲线,但是,在绘制标准曲线时点阵往往不在一条直线上,对这种情况可用回归法求出该直线的方程,就能代表此标准曲线。

直线方程

$$y = ax + b$$

式中, y ,光密度或色谱峰面积; x ,物质含量或浓度; a ,直线斜率; b ,截距。

回归方程式

$$a = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum yx}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

式中, n ,测定次数; r ,相关系数。 r 越接近1,说明越准确,但也可大于1,也可小于1。目前求回归方程最便捷的方法可通过Excel来实现。

8. 蒸馏水的要求

食品检验分析过程中离不开蒸馏水或特殊制备的纯水,但在一般的测定项目中,可用普通

蒸馏水, 无论试剂的制备或检测过程中加入的水, 也都标明加入的是蒸馏水。所谓蒸馏水就是常用的水经过蒸馏所得。

由于普通蒸馏水含有 CO_2 、挥发性酸、氨和微量元素金属离子等, 所以进行灵敏度高的微量元素的测定时往往将蒸馏水做特殊处理。一般采用硬质全玻璃重蒸一次, 或用离子交换纯水器处理, 就可得到高纯度的特殊用水。制备方法介绍如下: ①用于酸碱滴定的无 CO_2 水的制备, 将普通蒸馏水加热煮沸 10min 左右以除去原蒸馏水中的 CO_2 , 盖塞备用。②用于微量元素测定用水, 可用全玻璃蒸馏器蒸馏一次后使用。③用于一些有机物测定的水, 在普通的蒸馏水中加入高锰酸钾碱性溶液, 重新蒸馏一次。④用于测定氨基氮的无氨水, 在每升蒸馏水中 2mL 浓硫酸和少量高锰酸钾保持紫红色再蒸馏一次。⑤去离子水。这是一般化验常用的水。蒸馏水通过阴阳离子交换器处理, 基本上把水中的 K、Na、Mg、Ca、Cu 的阳离子或酸性的 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、氯化物和硝酸根等阴离子通过阴、阳离子交换树脂交换除去。

第二节 定量分析数据的评价

一、可疑数据的检验与取舍

1. 实验中的可疑值

在实际分析测试中, 由于随机误差的存在, 使得多次重复测定的数据不可能完全一致, 而存在一定的离散性, 并且常常发现一组测定使其中某一、两个测定值比其余测定值明显的偏大或偏小, 这样的测定值称为可疑值。

可疑值可能是测定值随机流动的极度表现。它虽然明显偏离其余测定值, 但仍然处于统计上所允许的合理误差之内, 与其余测定值属于同一总体, 称之为极值, 极值是一个好值, 必须保留。但也有可能存在这样情况, 就是可疑值与其余测定值并不属于同一总体, 称其为界外值、异常值、坏值, 应淘汰不要。

对于可疑值, 必须首先从技术上设法弄清楚其出现的原因。如果查明是由实验技术上的失误引起的, 不管这样的测定值是否为异常值都应舍弃, 而不必进行统计检验。但是, 有时由于各种缘故未必能从技术上找出它出现过失的原因, 在这种情况下, 既不能轻易地保留它, 也不能随意地舍弃它, 应对它进行统计检验, 以便从统计上判明可疑值是否为异常值。如果一旦确定为异常值, 就应从这组测定中将其除掉, 只有这样才能使测定结果符合客观实际情况。但是绝不能将本来不是异常值的测定值, 主观地作为异常值舍弃。因为这样表面上看测定精密度提高了, 但它并不是客观情况的真实反映。因为根据随机误差的分布特性, 测定值的离散是必然的, 出现极值也是正常的, 因此在考察和评价测定数据本身可靠性时, 绝不可以将测定值的正常离散与异常值混淆起来。

2. 舍弃异常值的依据

对于可疑值究竟是极值还是异常值的检验, 实质上就是区分随机误差和过失的问题。随机误差遵从正态分布的统计规律, 在一组测定值中出现大偏差的概率很小。单次测定值出现 $\mu \pm 2\sigma$ (σ 为标准差, 也用 S 表示) 之间的概率为 95.5% (这一概率也称为置信概率或置信度, $\mu \pm 2\sigma$ 称为置信区间), 也就是说偏差 $> 2\sigma$ 的出现概率为 5% (此概率也称为显著概率或显著性水平); 而偏差 $> 3\sigma$ 的概率更小, 只有 0.3%。通常分析检验只进行少数几次测定。按常规来说, 出现大偏差测定值的可能性理应非常小, 而现在竟然出现了, 那么就有理由将偏差很大的测定值作为与其余的测定值来源不同的总体异常值舍弃它。并将 2σ 和 3σ 称为允许合理误差范围, 也称为临界值。

3. 可疑值的检验准则

① 已知标准差 如果人们在长期实践中已知道了标准差 σ 的数值, 可直接用 2σ (置信度 95.5%) 或 3σ (置信度 99.7) 作为取舍依据。

② 未知标准差 一般情况下, 总体标准差 σ 事先并不知道, 而要由测定值本身来计算, 并依次来检验该组测定值中是否混有异常值, 判别方法很多, 如狄克逊 (Dixon) 检验法、格鲁布斯 (Grubbs) 检验法、科克伦 (Cochran) 最大方差检验法等。下面分别进行介绍。

(一) 狄克逊 (Dixon) 检验法

此法也叫 Q 统计量法, 是指用狄克逊法检验测定值 (或平均值) 的可疑值和界外值的统计量, 并以此来决定最大或最小的测定值 (或平均值) 的取舍。其中提到关于平均值的取舍问题, 是因为有时要进行几组数据的重复测定, 取几次测定值的平均值。另外还有一个可疑值取舍问题, 也要进行检验。现将 Q 统计量法和检验步骤和方法说明如下。

① 首先将一组测定值按从小到大次序排列, 即 $X_1 \leq X_2 \leq X_3 \cdots \leq X_{n-1} \leq X_n$, 显然异常值 (界外值) 必然出现在两端。

② 用表 1-1-1 所列公式, 计算 Q 统计量。计算时, Q 统计量的有效数字应保留小数点后 3 位。

表 1-1-1 统计计算方式

H	计 算 公 式	公 式 用 途
3~7	$Q_{10} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H) - Z(1)} \quad (1-1-1)$	检验最小值 $Z(1)$
	$Q_{10} = \frac{Z(H) - Z(H-1)}{Z(H) - Z(1)} \quad (1-1-2)$	检验最大值 $Z(H)$
8~12	$Q_{11} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H-1) - Z(1)} \quad (1-1-3)$	检验最小值 $Z(1)$
	$Q_{11} = \frac{Z(H) - Z(H-1)}{Z(H) - Z(2)} \quad (1-1-4)$	检验最大值 $Z(H)$
13 个以上	$Q_{22} = \frac{Z(3) - Z(1)}{Z(H-2) - Z(1)} \quad (1-1-5)$	检验最小值 $Z(1)$
	$Q_{22} = \frac{Z(H) - Z(H-2)}{Z(H) - Z(3)} \quad (1-1-6)$	检验最大值 $Z(H)$

表 1-1-2 狄克逊法界外值检验的临界值

临 界 值			临 界 值			临 界 值		
H	5%	1%	H	5%	1%	H	5%	1%
3	0.970	0.994	16	0.546	0.627	29	0.417	0.489
4	0.829	0.926	17	0.529	0.610	30	0.412	0.483
5	0.710	0.821	18	0.514	0.594	31	0.407	0.477
6	0.628	0.740	19	0.501	0.580	32	0.402	0.472
7	0.569	0.680	20	0.489	0.567	33	0.397	0.467
8	0.608	0.717	21	0.478	0.555	34	0.393	0.462
9	0.564	0.672	22	0.468	0.544	35	0.388	0.458
10	0.530	0.635	23	0.459	0.535	36	0.384	0.454
11	0.502	0.605	24	0.451	0.526	37	0.381	0.450
12	0.479	0.579	25	0.443	0.517	38	0.377	0.446
13	0.611	0.697	26	0.436	0.510	39	0.374	0.442
14	0.586	0.670	27	0.429	0.502	40	0.371	0.438
15	0.565	0.647	28	0.423	0.495			

③ 从表 1-1-2 查出检验显著概率为 5% 和 1% 的 Q 统计量的临界值 $Q_{0.05(H)}$ 和 $Q_{0.01(H)}$, 其中 H 为受检验的一组按从小到大排列的测定值的最大的一个序数 (也就是测定次数), 从受检验的测定值的两个 Q 统计量计算值中, 只选取较大的 Q 统计量的计算值与 Q 统计量的临界值比较。

④ 判定: 若计算统计量 $Q \leq Q_{0.05(H)}$, 则受检验的测定值正常接受。

若 $Q_{0.05(H)} \leq H \leq Q_{0.01(H)}$, 则受检验的测定值为可疑值。用 1 个星号 “*” 记在右上角。查有技术原因的可疑值舍去, 否则保留。

若 $Q > Q_{0.01(H)}$, 则受检验的测定值判为界外值 (异常值), 用 2 个星号 “*” 记在右上角。该值舍去。

⑤ 当 $Z(1)$ 或 $Z(H)$ 舍去时, 还需对 $Z(2)$ 或 $(H-1)$ 再检验, 注意此时统计量的临界值应为 $Q_{0.05(H-1)}$ 和 $Q_{0.01(H-1)}$ 依次类推。但在舍去第二个测定值时要慎重考虑是否有其他原因。

用狄克逊检验法的优点是方法简便、概率意义明确, 现以气相色谱分析的一个实例来说明具体检验方法。

【例 1】 用外标法定量, 标准试样共进样 10 次, 依次得到峰高 (mm) 如下: 142, 146.5, 146.4, 146.3, 147.7, 135.0, 162.0, 140.0, 143.5, 146.3。在取平均峰高之前, 检验一下哪些测定值要舍弃?

解: ① 首先按由小到大排列: 135.0, 140.0, 142, 143.5, 146.3, 146.3, 146.4, 146.5, 147.7, 162.0, 受检验的是两个端值。

② 根据表 1-1-1 中的公式, 计算

$$Q_{11} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H-1) - Z(1)} = (140.0 - 135.0) / (147.7 - 135.0) = 0.394$$

$$Q_{11} = \frac{Z(H) - Z(H-1)}{Z(H) - Z(2)} = (162.0 - 147.7) / (162.0 - 140.0) = 0.650$$

③ 从表 1-1-2 查出检验显著概率为 5% 和 1% 统计量的临界值为

$$Q_{0.05(10)} = 0.530, Q_{0.01(10)} = 0.635$$

④ 判定: 因为 $0.394 < Q_{0.05(10)} = 0.530$, 所以 135.0 值正常, 接受。

而 $0.650 > Q_{0.01(10)} = 0.635$, 因此 162.0 值为界外值, 舍弃。

如果计算的统计量 Q 介于 0.530~0.635 之间, 则为可疑值, 但本组数据无可疑值。

⑤ 舍去 162.0 * 测定值后, 还需检验 147.7 这一新的端值, 就像重新提供 1 组测定值样, 还需要重新算起, 只是此时 $H=9$, 即

$$Q_{11} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H-1) - Z(1)} = (140.0 - 135.0) / (146.5 - 135.0) = 0.435$$

$$Q_{11} = \frac{Z(H) - Z(H-1)}{Z(H) - Z(2)} = (147.7 - 146.5) / (147.7 - 140.0) = 0.156$$

而查得 $Q_{0.05(9)} = 0.564$ $Q_{0.01(9)} = 0.672$

因为 $0.435 < Q_{0.05(9)} = 0.564$

$0.156 < Q_{0.05(9)} = 0.564$

故检验结果 135.0 及 147.7 均为正常保留值, 应按 9 个测定值计算平均值。

从上例不难看出, 狄克逊检验准则拒绝接受的只是偏差很大的测定值, 它把非异常值误判为异常值的概率是很小的, 而把异常值误判为非异常值的可能性则大些。因而用狄克逊检验的数据, 精密度不可能有偏高的假象, 是一个比较好的检验方法。同时也使我们认识到, 实验数据不能随意取舍。比如有人做了三次重复测定, 往往有两个测定值比较接近, 另一个数据有较大偏差。有的人则喜欢从三个测定值中挑选两个“好”的数据进行计算, 另一个数据则丢弃不管。实际上, 根据统计原理从三个数据中挑选两个是不合理的、不科学的, 要纠正这种盲目