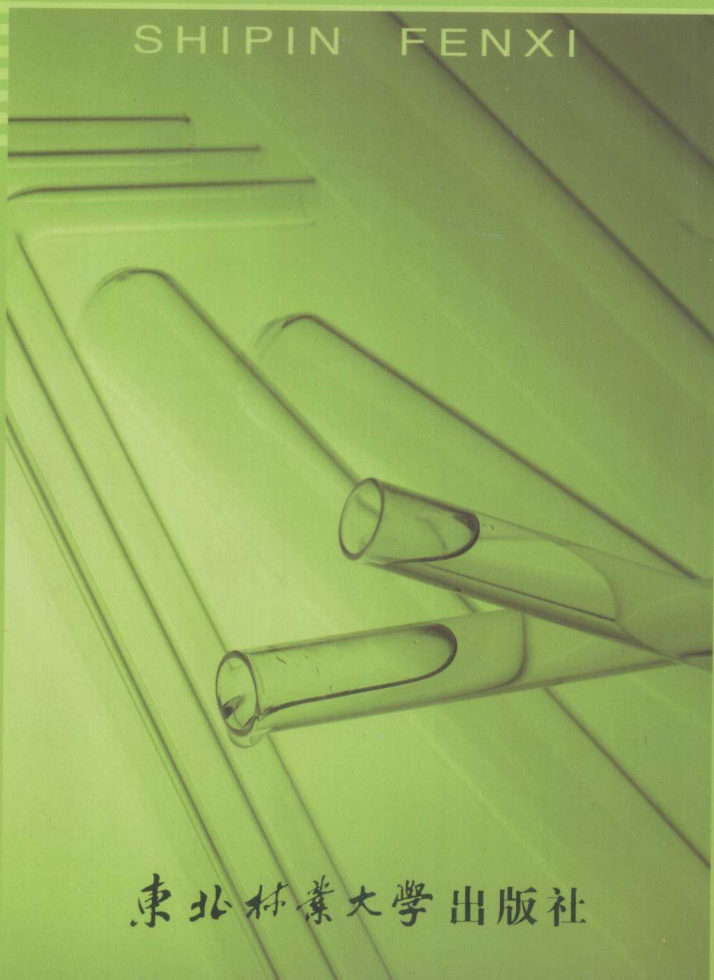


食品分析

吴红艳 许英一 江成英 主编

SHIPIN FENXI



东北林业大学出版社

食 品 分 析

吴红艳 许英一 江成英 主编

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

食品分析/吴红艳, 许英一, 江成英主编. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2009. 7

ISBN 978-7-81131-509-7

I. 食… II. ①吴…②许…③江… III. 食品分析 IV. TS207.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 116078 号

责任编辑: 杨秋华

封面设计: 彭 宇



NEFUP

食品分析

Shipin Fenxi

吴红艳 许英一 江成英 主编

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

黑龙江省教育厅印刷厂印装

开本 787 × 960 1/16 印张 22.75 字数 400 千字

2009 年 7 月第 1 版 2009 年 7 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 978-7-81131-509-7

定价: 33.00 元

前 言

食品质量直接关系到人体的健康、生命安全和子孙后代的身体素质、民族的繁衍兴旺。近年来,我国食品工业高速发展,一方面现在市场上食品供应充足,品种繁多,广大群众在解决温饱问题之后,更加关注食品的质量和安全,需要各种高质量、安全、富有营养、美味可口且有益健康的产品;另一方面随着食品加工工业卫生要求程度地逐渐提高,更多的企业需要高素质食品分析和检验的专业技术人才。因此,我国高等院校食品及相关专业开设了《食品分析》这门课。

食品分析是一门具有较强的实践性、理论性和系统性的学科,是食品科学与工程专业的重要专业基础课程,也是食品科学与工程的核心和基础。食品分析是一门操作技能性很强的课程,学生不仅要学习理论知识,更重要的是要进行操作技能的训练,才能真正掌握食品分析与检验的技术。因此,教学中不仅要拓宽学生知识面,更要求我们结合食品专业的特点,进一步启发和提高学生创造性活跃思维,提高学生的动手和创新能力,全面提高学生素质,使之更好地适应社会、服务社会。

全书共 15 章,主要介绍了食品分析的基本知识,食品分析中的数据处理,样品的采集与制备,食品的感官检验,食品的物理检验,食品中水分、灰分、酸度、脂类、糖类化合物、蛋白质和氨基酸、维生素、食品添加剂、限量元素以及有害物质的检验原理与测定方法。在本书编写中突出对学生能力的培养,强化实用性;突出国家标准、行业标准,以满足食品分析与检验岗位发展需要。

本书可作为高等院校食品相关专业学生的食品分析理论和实验教材,也可供食品质量监督、食品卫生检验和食品企业等有关单位科技人员的参考或培训用书。

本书的第一~第六章由吴红艳编写,第七~十章由江成英编写,第十一~十四章由许英一编写,第十五章由吴红艳、江成英、许英一编写。全书由吴红艳审核、修改、定稿。

由于编者的学识水平所限,书中难免有错误和不妥之处,衷心希望读者批评指正。

编 者
2009 年 5 月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第二章 误差及分析数据的统计处理	(8)
第一节 食品分析中的误差及减免方法	(8)
第二节 分析结果的数据处理	(13)
第三章 食品样品的采集与处理	(20)
第一节 样品的采集	(20)
第二节 样品的预处理	(29)
第四章 食品感官检验技术	(39)
第一节 感官检验基础知识	(39)
第二节 食品的感官评价	(46)
第三节 食品感官检验的方法	(53)
第五章 食品的物理检验法	(64)
第一节 食品物理常数的测定	(64)
第二节 食品的质量指标	(73)
第六章 水分和水分活度的测定	(79)
第一节 概述	(79)
第二节 水分的测定	(81)
第三节 水分活度的测定	(97)
第七章 灰分及几种重要矿物元素含量的测定	(102)
第一节 灰分的测定	(102)
第二节 几种重要矿物元素的测定	(110)
第八章 食品酸度的测定	(123)
第一节 概述	(123)
第二节 酸度的测定	(127)
第九章 食品脂类的测定	(135)
第一节 概述	(135)
第二节 脂类的测定	(140)
第三节 食用油脂几项理化特性的测定	(153)

第十章 食品糖类物质的测定	(161)
第一节 概述	(161)
第二节 可溶性糖类的测定	(165)
第三节 淀粉的测定	(182)
第四节 纤维的测定	(187)
第五节 果胶物质的测定	(193)
第十一章 蛋白质和氨基酸的测定	(199)
第一节 概述	(199)
第二节 蛋白质的测定	(200)
第三节 氨基酸定量测定	(213)
第四节 氨基酸的分离及测定	(219)
第十二章 维生素的测定	(224)
第一节 概述	(224)
第二节 脂溶性维生素的测定	(225)
第三节 水溶性维生素的测定	(238)
第十三章 食品添加剂的测定	(251)
第一节 概述	(251)
第二节 甜味剂的测定	(252)
第三节 防腐剂的测定	(260)
第四节 发色剂的测定	(267)
第五节 漂白剂——二氧化硫及亚硫酸盐的测定	(273)
第六节 食用合成色素的测定	(278)
第十四章 食品中限量元素的测定	(286)
第一节 概述	(286)
第二节 食品中锌、铅、汞、镉含量的测定	(288)
第三节 食品中砷、硒、氟含量的测定	(305)
第十五章 食品中有毒有害物质的检验	(315)
第一节 概述	(315)
第二节 食品中有毒有害物质常用的分析检测技术	(316)
第三节 食品中农药残留及其检测	(319)
第四节 食品中黄曲霉毒素及其检测	(331)
附录 1	(337)
附录 2	(342)
参考文献	(355)

第一章 绪 论

一、食品分析的性质、任务

食品供给人类生活所需的各种营养素和能量。随着人们生活水平的提高,营养不均衡,环境污染,化学物质的滥用,以致心血管病、糖尿病、癌症等已构成对人类的重大威胁,食物营养与安全已是 21 世纪生命科学与食品科学共同关注的课题。食品是人类生存不可缺少的物质条件之一,是人类进行一切生命活动的能源。因此,食品品质的好坏,直接关系着人们的身体健康。而评价食品品质的好坏,就是要看它的营养性、安全性和可接受性,即营养成分含量多少,存不存在有毒有害物质和感官性状如何。

食品分析就是专门研究各类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。

食品分析的任务是依据物理、化学、生物学的一些基本理论,运用各种技术手段,按照制定的各类食品的技术标准,对加工过程的原料、辅料、半成品和成品的主要成分及其含量和有关工艺参数进行检测。其作用是指导生产、改进产品质量以及研发新一代食品,提供其原料和添加剂等物料准确含量,研究它们对研发产品加工性能、品质、安全性的影响,确保新产品的优质和食用安全。对产品贮藏、销售过程中,食品的品质、安全及其变化进行全程监控,保证和监督食品的质量,避免产品产后可能产生对人类食用的危害。当发生产品质量纠纷时,第三方检验机构根据解决纠纷的有关机构(包括法院、仲裁委员会、质量管理行政部门及民间调解组织等)的委托,为争议产品做出仲裁检验,为有关机构解决产品质量纠纷提供技术依据。

二、食品分析的内容

(一)食品中营养组分的检测

食品的种类繁多,但从营养成分来看,主要有水分、灰分、矿物元素、脂肪、碳水化合物、蛋白质与氨基酸、有机酸、维生素八大类,这是构成食品的主要成分。根据这些物质的含量就可以利用营养学和生物化学的知识来确定食品主要营养

价值。这些物质的分析方法是食品分析的主要内容。

在天然食品中,能够同时提供各种营养成分的品种较少,人们必须根据人体对营养的要求,进行合理搭配,以获得较全面的营养。它包括对常见的六大营养要素,以及食品营养标签所要求的所有项目的检测。按照食品标签法规要求,所有的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。对于那些保健食品或功能食品,还须有其特殊成分的含量及介绍。营养成分的分析是食品分析的经常性项目和主要内容。

(二)食品品质分析或感官检验

各种食品都有一定的感官性。消费者一般凭感官来购买食品。但是一般感官良好的食品,不一定符合营养和卫生要求。因此我们对食品要进行色泽、组织状态、风味和有无杂物等感官项目的鉴定。这是食品分析不可忽视的内容。

(三)食品安全性检测

“国以民为本,民以食为天,食以安为先。”有史以来,人们一直寻找和追求安全且富有营养的美味佳肴,然而,自然界一直存在着有毒有害物质,时刻都有可能混入食品,危及人们的健康与生命安全,特别是近代工农业发展对环境的破坏和污染,使这种情形变得更加严峻。同时,随着食品生产和人们生活的现代化,食品的生产规模日益扩大,人们对食品的消费方式逐渐向社会化转变,从而使食品安全事件的影响范围急剧扩大。

正常的食品应当无毒无害,符合应有的营养素要求,具有相应的色、香、味等感官性状。但食品在生产、加工、包装、运输、贮存加工中可形成有害物质,如亚硝胺等。在食品生产中,为了改善食品的感官性状;或为改善食品原来的品质、增加营养、提高质量;或为延长食品的货架期,或因加工工艺需要,常加入一些辅助材料——食品添加剂。由于目前所使用的食品添加剂多为化学合成物质,有些对人体具有一定的毒性,故国家对其使用范围及用量均做了严格的规定。为监督在食品生产中合理地使用食品添加剂,保证食品的安全性,必须对食品添加剂进行检测。

因此对食品添加剂合理使用的监督;对食品中限量或有害元素含量,各种农药、兽药残留,环境污染物,来自包装材料中的有害物,微生物污染,食品加工中形成的有害物质,以及食品材料中固有的某些有毒有害物的检测等,也成为食品分析的一项重要内容。

三、食品分析方法

在食品分析工作中,由于分析目的的不同,或由于被测组分相干扰成分的性

质以及它们在食品中存在的数量的差异,所选择的分析方法也各不相同。食品分析采用的方法有感官检验法、化学分析法、仪器分析法、微生物分析法和酶分析法。

(一) 感官检验法

感官检验又称感官分析,是在心理学、生理学和统计学的基础上发展起来的一种检验方法。它是借助人的感觉器官的功能,如视觉、嗅觉、味觉和触觉等的感觉来检验食品的色、香、味和组织状态等。食品的感官检验往往是食品检验各项内容的第一项,如果食品感官检验不合格,即可判定该产品不合格,不需再进行理化检验。食品质量标准中都制定有相应的感官指标。

(二) 化学分析法

化学分析法是以物质的化学反应为基础,使被测成分在溶液中与试剂作用,由生成物的量或消耗试剂量来确定组分和含量的方法。

化学分析法包括定性分析和定量分析两部分。化学定量分析法包括重量法和容量法。容量法又包括酸碱滴定法、氧化还原滴定法、络合滴定法和沉淀滴定法四种。

化学分析法是食品分析的基础。即使是现代的仪器分析,也都是用化学方法对样品进行预处理及制备标准样品,而且仪器分析的原理大多数也是建立在化学分析的基础上的。为检验仪器分析的准确度和精密密度,还须用规定的或推荐的化学分析标准方法作对照,以确定两种方法分析结果的符合程度。因此,化学分析法是食品分析最基本的、最重要的分析方法。食品中大多数成分的分析都可以靠化学分析方法来完成。

(三) 仪器分析法

以物质的物理或物理化学性质为基础,利用光电仪器来测定物质含量的方法称为仪器分析法。它包括物理分析法和物理化学分析法。

仪器分析法是目前发展较快的分析技术,它是以物质的物理、化学性质为基础的分析方法。它具有分析速度快、一次可测定多种组分、减少人为误差、自动化程度高等特点。目前已有多种专用的自动测定仪。如对蛋白质、脂肪、糖、纤维、水分等测定有专用的红外自动测定仪;牛奶中脂肪、蛋白质、乳糖等多组分测定的全自动牛奶分析仪;氨基酸自动分析仪;用于金属元素测定的原子吸收分光光度计;用于农药残留量测定的气相色谱仪;用于多氯联苯测定的气相色谱质谱联用仪;对黄曲霉毒素测定的薄层扫描仪;用于多种维生素测定的高效液相色谱仪等。

(四) 微生物分析法

微生物含量是食品卫生质量的重要指标之一,也是判定被检食品能否食用的科学依据之一。食品的微生物检验方法是食品检验必不可少的重要组成部分。通过微生物检验,可以判断食品加工环境及食品卫生状况,能够正确评价食品被细菌污染的程度,为各项卫生管理工作提供科学依据。

微生物分析法是基于某些微生物生长需要特定的物质,方法条件温和,克服了化学分析法和仪器分析法中某些被测成分易分解的弱点,方法的选择性也较高。利用微生物细菌检验如大肠菌群,沙门氏菌检测。例如,利用某种微生物分解食品,热气分解产物来分析其成分。

(五) 酶分析法

酶分析法就是利用酶来测定某些用一般化学方法难于检测的食品成分的含量或测定食品中某些特殊酶的活性或含量。酶分析法分析包括食品组分的测定、食品质量的评价以及食品卫生与安全等方面的内容。酶分析法的最大特点就是特异性强,所以常用于分析结构和物理化学性质比较相近的同类物质的鉴定。酶分析法的样品不需要进行很复杂的预处理。由于酶的催化效率高,反应条件温和,酶分析法的检测速度也比较快。

四、检验技术基本原则和要求

(一) 试剂和样品的量取规则

恒量:指在规定的条件下,连续两次干燥或灼烧后称定的质量差异不超过规定的范围。

量取:指用量筒或量杯取液体物质的操作。其精度要求用数值的有效数位表示。

吸取:指用移液管、刻度吸量管取液体物质的操作。其精度要求用数值的有效数位表示。

定容:指将溶解后的试剂或溶液,定量地移入指定容量的容量瓶内,并稀释至刻度。

称取:指用天平进行的称量操作,其精度要求用数值的有效数位表示。

准确称取:指用精密天平进行的称量操作,其准确度为 $\pm 0.0001 \text{ g}$ 。

(二) 试剂的要求

实验室最普遍使用的试剂为一般试剂,可分为四个等级。实际应用中要根据实验的要求,本着节约的原则,合理选用不同级别的试剂。在能满足实验要求的前提下,尽量选用低价位的试剂。

①一级品:称为优级纯或保证试剂,英文名称为 Guarantee reagent,简称 GR,以绿色标签作为标志。试剂纯度高,杂质含量低,适用于精密的分析工作和科研工作。

②二级品:称为分析纯或分析试剂,英文名称为 Analytical reagent,简称 AR,以红色标签作为标志。试剂纯度较高,杂质含量较低,适用于多数分析工作和科研工作。

③三级品:称为化学纯,英文名称为 Chemical pure,简称 CP,以蓝色标签作为标志。纯度较低,适用于日常化验工作和教学实验用试剂。

④四级品:称为实验试剂,英文名称为 Laboratory reagent,简称 LR,杂质含量较高,仅适用于一般化学实验及作为辅助试剂。

除以上四种规格外,还有光谱纯试剂、色谱纯试剂、基准试剂等,可根据需要选用。分析检验中,有时还使用指示剂和生物染色剂,如甲基橙、酚酞、茜素红 S 等,这两类试剂都不分规格。

纯水是最常用的纯净溶剂和洗涤剂。化学实验对水的质量有一定的要求,按水的质量可将其分为一级、二级、三级(25℃时,电导率分别约为 $0.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $1.0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $5.0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。其中三级水是最普遍使用的纯水,常采用蒸馏、离子交换等方法制备。试验水,在没有注明其他要求时,系指其纯度能满足分析要求的蒸馏水或离子交换水。实验所用乙醇(酒精),在没有注明其他要求时,系指浓度为 95% 的乙醇。

(三)分析结果的表示方法

分析结果的表示方法应与食品卫生标准的表示方法一致,有以下几种表示形式。

①百分含量:每百克或每百毫克样品中所含被测物质的克数(0.00%),如测脂肪、水分。

②千分含量:每千克或每升样品中所含被测物质的克数。一般保留小数点后三位(0.000%),如测纤维素。

③百万分含量(10^{-6}):每千克或每升样品中所含被测物质的毫克数(mg/kg)。

④十亿分含量(10^{-12}):每千克(或每升)样品中所含被测物质的微克数,或每克(或每毫升)样品中所含被测物质的纳克数。

(四)溶液浓度的表示方法

①体积摩尔浓度:1L 溶液中所含溶质的摩尔数,称作体积摩尔浓度,以 M 表示,即 $M = \text{溶质的摩尔数} / \text{溶液体积}$,单位是 mol/L 。

②质量摩尔浓度:1kg 溶剂中所含溶质的摩尔数。以 b_B 表示,即 $b_B = \text{溶质的摩尔数} / \text{溶剂的质量单位}$,是 mol/kg 。

③重量百分浓度(%):100 mL 溶液中含有溶质的克数。

④体积百分浓度(%):100 mL 溶液中所含溶质的体积(mL)数。

⑤滴定度(T_o):是溶液浓度的另一种表示方法。它有两种含义:其一,表示每毫升溶液中含溶质的克数或毫克数;其二,表示每毫升溶液相当于被测物质的克数或毫克数。

(五)检验有关要求

①检验时必须做空白试验。空白试验是指除不加样品外,采用完全相同的分析步骤、试剂和用量,进行平行操作所得的结果。用于扣除样品中试剂本底和计算检验方法的检出限。检验时必须做平行试验。

②同一检验项目,如有两个或两个以上检验方法时,可根据不同条件选择使用。但必须以国家标准(GB)方法的第一法为仲裁方法。

③采样必须注意样品的生产日期、批号、代表性和均匀性。采集的数量应能反映该食品的卫生质量和满足检验项目对样品量的需要。

④一般样品在检验结束后,应保留 1 个月,以备需要时复查。保留期限从检验报告单签发日起计算。易变质食品不宜保留。保留样应加封,存放在适当地方,并尽可能保持其原状。

五、食品分析发展方向

随着食品工业的发展和科学技术的进步,食品分析技术的发展十分迅速,新的检验项目和方法不断出现,特别是我国加入 WTO 后,我国农产品走向世界的关税壁垒将逐渐被技术壁垒所取代,食品的功能性和安全性越来越受到重视,如食品的功能成分,农药、兽药残留,有毒有害物质,内分泌干扰物质等的分析精度和检测限要求越来越高;另外,作为食品生产企业和政府监管机构,对食品品质的控制则要求能实现在现场无损检测,快速获得检测结果,而对分析精度和检测限要求则相对较低,现代食品分析技术正向这两个方向发展。

(一)实验室现代仪器分析技术

科技水平先进的国家在食品分析中已基本上采用仪器分析和自动化分析方法代替手工操作的老方法。气相色谱仪、高效液相色谱仪、氨基酸自动分析仪、原子吸收分光光度计以及可进行光谱扫描的紫外-可见分光光度计等均已在食品中得到了应用。

但是,作为食品标准中规定的食品检验方法通常都滞后于分析技术的发展,

因为要照顾到不同地区、不同企业和整个社会的发展水平,不可能将太昂贵、技术太复杂的仪器方法作为普及的方法。可喜的是,2003年重新修订的国家标准《食品卫生检验方法(理化部分)》中,既将先进的仪器分析方法引入了国家标准,同时又保留了使用仪器较简单的方法,这不但满足了社会发展对先进分析技术的需要,也保证了不同层次的人对标准的执行,如对食品中山梨酸、苯甲酸的测定方法,同时规定了气相色谱法、高效液相色谱法和薄层色谱法为标准方法,可供使用者根据具体条件和具体检验要求选用。

(二)现场分析与无损检测技术

无损检测技术是现场快速分析的重要手段,涉及光学、力学、电学和磁学等学科,内容广泛。无损检测技术已得到迅猛发展,特别是在食品生产过程中的应用,主要表现为检测项目由表观品质检测向内部品质检测趋势发展,检测仪器主要由实验室分析仪器向便携式检测器和在线检测装置方向迈进。

(三)食品检测便宜简便

对于各种食品安全的监管,一方面需要监管部门主观上积极主动,另一方面在客观上要求检测技术及时准确。但我国目前快速筛选的检测技术还不成熟,在灵敏度、特异性方面都有待进一步提高。而且缺乏超痕量分析等高技术检测手段。

随着经济的发展,我国人们的生活水平将有更大的提高,人们对食品营养、安全的要求也会越来越高。食品分析作为给人类提供有益于健康,又能确保食用安全的食品的科学保障之一,必应受到人们的重视,有着广阔的发展前景。

第二章 误差及分析数据的统计处理

实际中食品分析结果的质量对生产、科研等有着重要的作用。如果没有可靠的分析质量保证就不能提供可靠的分析数据,由此会造成严重的后果。食品的种类繁多,整个分析过程比较复杂,只要其中任何一个环节发生问题,就会影响到测定结果的准确性。虽然现代检测技术以及操作人员素质有了很大的提高,但误差是客观存在、无法避免的,再精密的仪器、再熟练的操作人员,也不可能得到绝对精确的结果。因此,在实际工作中为了获得到满意的结果,我们必须了解误差产生的原因及其减免的方法,以便提高结果的准确性。

第一节 食品分析中的误差及减免方法

一、计量或测定中的误差

按误差产生原因、性质可分为:

(一)系统误差

在分析测试中,由于某种固定原因造成的误差,若能找出产生的原因,设法加以测定,就可以消除,所以也叫可测误差。它的特点是具有单向性、可测性、重复性,即正负、大小都有一定的规律性,重复测定时会重复出现,影响准确度,不影响精密度。系统误差产生原因如下。

①方法误差:分析方法本身所造成的误差。方法误差是由于某一分析方法本身不够完善造成的。例如:分析过程中重量分析时沉淀不完全;干扰离子的影响没有消除。

②操作误差:由于操作人员的主观原因造成的。如滴定分析时,每个人对滴定终点颜色变化的敏感程度不同,不同的人对终点的判断不同。

③仪器和试剂误差:仪器误差来源于仪器本身不够精确。例如滴定管、容量瓶未校正,砝码长期使用后质量改变。试剂误差来源于试剂不纯,如去离子水中含杂质。

系统误差是重复地以固定形式出现的,增加平行测定次数是不能消除的。

(二)偶然误差(随机误差、不定误差、不可测误差)

由难以控制的、无法避免的随机因素造成的,是由于在测定过程中一系列有关因素微小的随机波动而形成的具有相互抵偿性的误差。特点是:

- ①大小相近的正负误差出现的概率相等——对称性;
- ②大误差出现的概率小,小误差出现的概率多——单峰性;
- ③无限多次的测定值的平均值等于真实值——抵偿性。

偶然误差不能通过校正来减小或消除,可以通过增加测定次数予以减小。偶然误差可能由多种问题同时产生,且无法避免,例如天平读数不准确、滴定终点判断有误以及仪器噪声的影响等。

(三)过失误差

分析工作中的“过失”不同于以上两种误差,它是由于分析人员操作时粗心大意或不按操作规程办事而造成的测定过程的误差。如:加错试剂、看错刻度、记录错误。严格地讲不能称为误差,而是实验的失败。因此要加强责任心,遵守操作规程,端正态度,过失误差是可以避免的。

二、误差的减免方法

对于系统误差我们可以用以下方法进行减免。第一,校正方法:选用公认的标准方法与所采用的方法进行比较。第二,校正仪器:消除仪器误差如砝码、滴定管、容量瓶等实验前要进行校正。第三,对照实验:用一只含量的标准试样按所选的测量方法的同样条件,同样实际进行分析,找出改正数据或直接在实验中纠正可能引起的误差,这是检验有无系统误差最有效的方法。第四,空白试验:在不加试样的情况下,按照试样分析步骤和条件进行分析试验所的结果算为空白值,从试样的分析结果中扣除此空白值,以消除误差的实验叫空白试验。第五,回收实验:在回收试验中,加入已知量的标准物的样品,称加标样品。未加标准物质的样品称为未知样品。在相同条件下用同种方法对加标样品和未知样品进行预处理和测定,按下列公式计算出加入标准物质的回收率。

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

式中: P ——加入标准物质的回收率;

m ——加入标准物质的量;

X_1 ——加标样品的测定值;

X_0 ——未知样品的测定值。

回收实验的目的是验证方法的可靠性,在操作过程中样品是否有丢失、破

坏,其他成分是否有干扰。若采用此方法,可用回收率校正测得值,使之接近真值。

$$\text{校正值(真值)} = \text{测得值} \div \text{回收率}$$

而对于随机误差原则上不可完全消除,但可以通过增加测定次数即平行实验予以减小。

三、分析方法的评价

了解了误差的种类、产生原因,可以适当地减免某些误差,使分析测试的结果更加理想。在分析测试中我们会获得一系列数据,我们要对这些数据做出准确的评价。

(一)准确度

准确度是指测定值与真实值的接近程度。测定值与真实值越接近,则准确度越高。准确度主要是由系统误差决定的,它反映测定结果的可靠性。准确度高的方法精密度必然高,而精密度的方法准确度不一定高。

准确度高低可用误差来表示。误差越小,准确度越高。误差是分析结果与真实值之差。误差有两种表示方法,即绝对误差和相对误差。相对误差比绝对误差更能描绘误差相对样品的影响。当两个样品的绝对误差相同时,由于样品含量大小不一样,其相对误差可差若干倍。

误差:指测定结果与真实值之间的差值,表示分析结果的准确度。

$$\text{绝对误差} = \text{测得值} - \text{真实值}$$

$$\text{相对误差} = \text{绝对误差} / \text{真实值} \times 100\%$$

(二)精密度

在实际测量中,由于真实值是未知的,因此对分析结果的评价常用精密度来衡量。精密度是指多次平行测定结果相互接近的程度。这些测试结果的差异是由偶然误差造成的。它代表着测定方法的稳定性和重现性。

精密度的高低可用偏差来衡量。偏差是指个别测定结果与几次测定结果的平均值之间的差别。偏差有绝对偏差和相对偏差之分。测定结果与测定平均值之差为绝对偏差,绝对偏差占平均值的百分比为相对偏差。

$$\text{绝对偏差} = \text{个别测得值} - \text{平均值}$$

$$\text{相对偏差} = \text{绝对偏差} / \text{平均值} \times 100\%$$

分析结果的精密度,可用单次测定结果的平均偏差表示,即单次测定结果的绝对偏差的平均值,也称算术平均偏差。用平均偏差表示分析结果的优点是简单;平均偏差越大,精密度越差;平均偏差均为正值;缺点是大偏差得不到应有反

映,从而影响结果的准确度。

平均偏差的另一种表示方法为标准偏差(均方根偏差)。标准偏差是分析数据精密度的最好、最常用的统计学评价方法。相对标准偏差称为变异系数。

平均偏差:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

标准偏差 $SD(\sigma)$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

变异系数(相对标准偏差)

$$CV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中 x_i —— 单次测定值;
 $\bar{x}$ —— 多次测定平均值;
 n —— 样品总数。

变异系数小,说明重复结果的精密度和重现性水平都高,虽然不同类型的分析对变异系数有不同的要求,但一般说来,mg 级 CV 为 5%; μg 级 CV 为 10%;ng 级 CV 为 50%左右。标准偏差较平均偏差更有统计意义,因为单次测定的偏差平方后,较大的偏差更显著地反映出来,能更好地说明数据的分散程度。因此通常用标准偏差和变异系数来表示一种分析方法的精密度的。

(三) 准确度和精密度之间的关系

系统误差影响分析结果的准确度,偶然误差影响分析结果的精密度。

①精密度好是保证准确度的先决条件。

②精密度较高,并不一定有较高的准确度,如果消除了系统误差,那么高精密度的测定,准确度就一定高。图 2-1 很好地反映了准确度和精密度之间的关系。

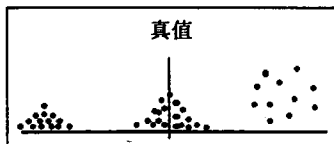


图 2-1 不同工作者分析同一试样的结果