



食品理化检验技术

夏云生 包德才 编著

SHI PIN LI HUA
JIAN YAN JISHU

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

食品理化检验技术

夏云生 包德才 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统、全面地对食品理化检验的相关要求、质量控制及相关实验技术进行了阐述。将理论知识和实践技术有机地结合起来,紧密联系食品检验的实际,介绍食品中主要营养成分、有毒有害成分、转基因成分、药物残留等方面的检验方法和技术。书中既有对理论性内容的阐述,又有实践经验的总结,特别是增加了近年来在食品检验上的一些新方法、新技术,有些则是近几年国内外食品检验技术方面的科研成果。

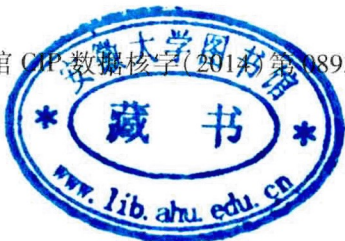
本书可作为食品质量与安全专业、食品科学与工程专业和相关专业的教材,也可供食品卫生检验机构、食品企业及有关食品质量与安全管理方面的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

食品理化检验技术 / 夏云生, 包德才编著. —北京:
中国石化出版社, 2014. 6
ISBN 978 - 7 - 5114 - 2725 - 0

I. ①食… II. ①夏… ②包… III. ①食品检验
IV. ①TS207. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 089376 号



未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 21.5 印张 536 千字

2014 年 8 月第 1 版 2014 年 8 月第 1 次印刷

定价:58.00 元

前 言

随着社会发展和科学进步，食品工业化和商品化步骤显著加快，与人们身心健康紧密相关的食品质量问题便更加受到人们的关注。食品的分析 and 检验是评价食品品质的一门技术、也是一门科学，它将基础化学、物理学、生理学、营养学、现代仪器分析学等学科的知识应用于食品质量检验中。

本书以我国国家标准中食品卫生检验方法为基础，联系近年来国内外先进的检测方法，结合作者多年的科学研究和教学经验，系统介绍了检验方法的原理和检测技术。注重基本理论、基础知识和基本技能的学习和培养，适当介绍新理论、新技术，了解学科发展前沿，使本书具有思想性、科学性、先进性和适用性。主要包括样品的准备；分析方法和过程；质量控制；营养成分、有毒有害成分、转基因成分和添加剂的分析等的基本原理和检验技术；并具体介绍了典型分析过程的实践过程。

参加编写的有(按姓氏笔画为序)：包德才、刘晶、刘靖婷、姚胤彤、夏云生、顾佳丽。全书由夏云生负责组织和整理，由刘晶、刘靖婷负责校对。在本书编写和出版过程中，也得到了渤海大学及有关领导的关心，在此一并致以诚挚的谢意。

限于编者的水平，书中的不妥之处，敬请读者批评指正。



目 录

绪论	(1)
第一章 食品理化检验技术概述	(4)
第一节 食品理化检验基础知识	(4)
第二节 食品理化检验结果的处理	(6)
第三节 食品理化检验的基本步骤	(15)
第二章 食品理化检验的质量控制	(27)
第一节 食品理化检验结果的质量保证	(27)
第二节 食品卫生标准及分析方法	(28)
第三章 食品中营养成分的检验	(32)
第一节 食品中水分的测定	(32)
第二节 食品中蛋白质的测定	(39)
第三节 食品中脂肪的测定	(48)
第四节 食品中碳水化合物的测定	(54)
第五节 食品中灰分的测定	(78)
第六节 食品中维生素的测定	(82)
第四章 食品中兽药残留的检验	(106)
第一节 食品中兽药残留概述	(106)
第二节 食品中兽药残留检测	(111)
第五章 食品中农药残留的检验	(132)
第一节 农药污染和农药残留	(132)
第二节 有机磷农药的检测	(133)
第三节 食品中有机氯农药的检测	(139)
第四节 食品中氨基甲酸酯农药的检测	(144)
第五节 食品中拟除虫菊酯类农药的检测	(146)
第六章 食品中有害元素的检验	(149)
第一节 食品中有害元素概述	(149)
第二节 食品中镉的测定	(150)
第三节 食品中汞的测定	(155)
第四节 食品中铅的测定	(158)
第五节 食品中砷的测定	(165)

第七章 食品中致癌物的检验	(174)
第一节 食品中黄曲霉毒素的检测	(174)
第二节 苯并(a)芘的检测	(177)
第三节 食品中二噁英的检测	(183)
第四节 亚硝胺类化合物的检测	(188)
第八章 食品中添加剂的检验	(193)
第一节 食品添加剂概述	(193)
第二节 食品中亚硝酸盐(和硝酸盐)的检测	(195)
第三节 食品中丁基羟基茴香醚的检测	(209)
第四节 食品中氯化钠的检测	(217)
第五节 食品中山梨酸、苯甲酸的检测	(222)
第六节 食品中着色剂的检测	(228)
第七节 食品中甜味剂的检测	(237)
第八节 食品中漂白剂的检测	(242)
第九节 食品中违禁成分的检测	(246)
第九章 保健食品功效成分的检验	(258)
第一节 概述	(258)
第二节 保健食品中前花青素的测定	(260)
第三节 保健食品中异嗪皮啉的测定	(262)
第四节 保健食品中褪黑素含量的测定	(263)
第五节 保健食品中超氧化物歧化酶(SOD)活性的测定	(266)
第六节 保健食品中免疫球蛋白 IgG 的测定	(270)
第十章 食品中转基因成分的检验	(272)
第一节 概述	(272)
第二节 食品转基因成分的检验	(273)
第三节 基因芯片在食品转基因成分检验中的应用	(277)
第十一章 几类食品的理化检验	(279)
第一节 鲜肉类和肉制品的理化检验	(279)
第二节 动物性油脂的理化检验	(284)
第三节 乳和乳制品的理化检验	(287)
第四节 水产品的理化检验	(290)
第五节 调味品的理化检验	(293)
第六节 酒的理化检验	(295)
第十二章 食品理化检验实验	(297)
总则	(297)
实验一 酒中乙醇浓度检验	(299)

实验二	酒中甲醇含量的检测	(300)
实验三	酱油中氨基酸态氮含量测定	(304)
实验四	酱油中食盐(以 NaCl 计)含量测定	(306)
实验五	酱油中铵盐含量的测定	(307)
实验六	酱油中砷的测定	(309)
实验七	食用油过氧化值测定	(312)
实验八	食品中亚硝酸盐的测定	(315)
实验九	面粉中灰分的测定	(318)
实验十	水果中总酸及 pH 测定	(319)
参考文献		(321)
附录		(322)

绪 论

国以民为本，民以食为天，食以安为先，食品是人类最基本的生活资料，是维持人类生命和身体健康不可缺少的能量源和营养源。食品的品质直接关系到人类的健康及生活质量。因此，必须对食品品质进行评价，以保证人类能够摄食到营养卫生的食品。对食品品质进行评价，就需要进行食品检验。

随着我国食品工业和食品科学技术的发展，以及对外贸易的需要，食品检验与分析工作已经提高到一个极其重要的地位，特别是为了保证食品的正常品质，执行国家的食品法规和管理办法，搞好食品卫生监督工作，开展食品科学技术研究，寻找食品污染的根源，人们更需要对食品进行各种有效营养物质和有毒有害物质的检验与分析。

一、食品理化检验的概念

食品理化检验是在食品营养学、食品卫生学、食品毒理学的理论指导下，在食品卫生检验、仪器分析、食品分析等的基础上，运用现代科学技术和检测手段，检测和分析食品中与营养、卫生标准有关的化学物质，确定这些物质的种类和含量，从而决定其有无食用价值、是否符合卫生标准及食品安全的科学。它在保障食品安全和与食品有关的科学研究中占有越来越重要的地位。

食品理化检验的目的是研究食品的营养成分、化学污染的检测方法，依据食品质量标准和卫生标准评价食品的安全性。

二、食品理化检验的内容

食品的品质通常从营养、卫生及嗜好性三方面来评价，食品检验的内容也围绕这三个方面进行。

(1) 食品的感官检验技术。食品的感官特征，历来都是食品的重要质量指标，对食品的颜色、香、味、外观、组织状态、口感等感官印象也提出了更高的要求。因此在食品检验技术中，感官鉴定项目占有很重要的地位。而食品的感官检验也是一种最直接、快速，而且十分有效的检验方法。通过对食品的感官检验，不仅能对食品的嗜好性做出评价，对食品的其他品质也可做出判断。有时食品感官检验还可鉴别出精密仪器也难以检出的食品的轻微劣变。

食品的感官检验往往是食品检验各项检验内容中的第一项。如果食品感官检验不合格，即可判定产品的不合格，不需再进行理化检验。国家标准对各类食品都制定有相应的感官指标。

(2) 食品的理化检验技术。食品理化检验主要是利用物理、化学以及仪器等分析方法对食品中的各种营养成分(如：水及无机盐、酸、碳水化合物、脂肪、蛋白质、氨基酸、维生素等)、添加剂、矿物质等进行检验；对食品中由于各种原因而携带上的有毒有害的化学成分进行检验。

对营养成分、微量元素的检验可以促进人们的合理配膳，保证人体的营养需要；在食品工业生产中，用于指导食品工艺配方的确定；生产过程的控制；成品营养价值的评定及对食

品加工工艺合理性的评价等。

食品添加剂是指食品在生产、加工或保存过程中，为增强食品色、香、味或为防止食品腐败变质而添加的物质。食品添加剂多是化学合成的物质，如果使用的品种或数量不当，将会影响食品质量，甚至危害食用者的健康。

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毒有害的物质。化学性污染主要来自环境污染，有农药残留、有毒重金属、亚硝酸胺、3,4-苯并芘等；此外，还有来源于包装材料中的有害物质，如聚氯乙烯单体、某些添加剂、印刷油墨中的多氯联苯、荧光增白剂等。生物性污染主要有微生物及其毒素，如黄曲霉毒素，各种致病微生物，有害生物如寄生虫及虫卵、蝇、蛾、螨等。另外对于动物性食品还包括人兽共患传染病和寄生虫病的检测、兽医残留检测等。

对添加剂、重金属及有害有毒成分的检验主要是从食品卫生的角度进行考虑，以保证食品的卫生要求。

还有就是保健食品、转基因食品、食品容器和包装材料的检验。

(3) 食品的微生物检验技术。微生物广泛地分布于自然界中。绝大多数微生物对人类和动、植物是有益的，有些甚至是必需的。而另一方面，微生物也是造成食品变质的主要因素，其中病原微生物还会致病，某些微生物在代谢过程中产生的毒素，还会引起食物中毒。因此，为了正确而客观地揭示食品的卫生情况，加强食品卫生的管理，保障人们的健康，并对防止某些传染病的发生提供科学依据，我们必须对食品的微生物指标进行检验。食品的微生物检验包含了细菌形态学、细菌生理学、食品卫生细菌学、真菌学检验，主要对食品中细菌总数、大肠菌群以及致病菌进行测定。除此之外，某些食品还须检测霉菌、酵母菌，罐头食品还须检测商业无菌。

三、食品理化检验的任务和作用

为了不断提高食品的质量，确保食品安全，我国制定了评价食品品质的各类标准，如食品的国家卫生标准，部颁标准和企业标准等。各种食品是否符合其质量和卫生标准，必须以食品检验的结果为依据。食品理化检验的主要任务是根据制定的技术标准，运用现代科学技术和检测手段，对食品中的营养成分和有毒有害的化学物质进行定性和定量检验。食品检验技术是食品工业生产和食品科学研究的“眼睛”和“参谋”，是不可缺少的手段，在保证食品的营养与卫生，防止食物中毒及食源性疾病，确保食品的品质及食用的安全，研究食品化学性污染及微生物污染的来源、途径，以及控制污染等方面将发挥更加重要的作用。

四、食品理化检验的意义

(1) 日益突出的食品质量安全问题已成为全社会关注的热点。人民生活状态已经由温饱型食物结构向营养健康型食物结构转变，对食品的消费观念也由数量型向质量型转变。另外，食品生产工业化程度的加快，食品被人们故意或非故意污染的机会正逐渐增加，而且随着国际贸易的日益发达，食品污染扩散速度之快、范围之广、危害之大，也前所未有的。这些都需要各种质量安全、富有营养、美味可口且有益健康的产品。

(2) 食品的质量与安全问题已成为影响农业和食品工业产品竞争力的关键因素，在某种程度上制约了我国食品产业结构的战略调整。

(3) 学习食品检测技术有广泛的个人发展空间。强化食品质量监管，保证食品的质量和

安全，已成政府的工作重点。成立的食物与药品监督检验管理局、技术监督局、疾控中心、工商管理；实行食物质量安全强制性官方认证。食物企业从自身健康快速发展出发，越来越重视食物质量过程监控。需要大量熟悉食物检测原理，熟练食物检测技术、具备食物质量检测资格的实用型、应用型人才。

五、食物检验方法的发展趋势

随着科技的迅猛发展，食物工业化水平的迅速提高，对食物检测方法提出了更高的要求。食物检测方法正在向着快速、灵敏、在线、无损和自动化方向发展。

为发展快速和简便的检测方法，就要实现检验方法的仪器化和自动化，不仅可以快速检测食物中的某种成分，也可以同时检测多种成分。随着检测技术的提高，已经出现了低损耗检测，降低了生产消耗，提高了经济效益。同时也出现了许多新的检测方法，如酶联免疫分析、酶分析法、免疫学分析法、生物传感检测技术等。

第一章 食品理化检验技术概述

食品检验必须按一定的程序进行,根据检测要求,应先进行感官检验,再进行理化检验及微生物检验,而实际上这三个检验过程往往是由各职能检测部门分别进行的。每一类检验过程,根据其检验目的、检验要求、检验方法的不同都有其相应的检测程序。对于食品的理化检验来说,这一程序就显得更为复杂。本章将具体介绍食品理化检验的采样与样品处理技术。

第一节 食品理化检验基础知识

一、食品分析所用单位

容量单位一般使用升(L)或毫升(mL)。质量单位多使用克(g)、毫克(mg)或微克(μg)。溶液的浓度一般用质量分数、体积分数或物质的量浓度(mol/L)来表示。如用体积分数表示的硫酸(1:3)或(1+3)即为1份硫酸与3份水混合。

二、试剂的规格与使用

食品理化检验经常用到硫酸、盐酸、氢氧化钠等多种化学试剂,熟悉化学试剂的基本知识,正确选择化学试剂的等级是分析测试质量保证的重要内容。

1. 化学试剂

化学试剂种类繁多,分类的标准不尽相同。在检验方面的常用化学试剂主要有一般试剂、标准试剂、高纯试剂和专用试剂等。

一般试剂:根据GB 15346—2012《化学试剂包装及标志》规定,一般试剂可分为三个等级,各个级别的名称、代号、标签颜色以及适用范围,列于表1-1-1。

表1-1-1 一般试剂的规格和适用范围

级 别	符 号	适 用 范 围	标 签 颜 色	
通用试剂	优级纯	GR	精密分析实验	深绿色
	分析纯	AR	一般分析实验	金光红色
	化学纯	CP	一般化学实验	中蓝色
生物染色剂	BS		玫红色	
基准试剂	PT		深绿色	

一般试剂是实验室中最普遍使用的试剂,其规格是以其中所含杂质的多少来划分,包括一、二、三级(四级很少见)及生物试剂。

基准试剂:用于衡量其它待测物质化学量的标准物质,我国习惯称其为基准试剂,又叫标准试剂。其特点是主体含量高而且准确可靠。我国规定容量分析第一基准试剂和容量分析工作基准,其主体含量分别为 $(100 \pm 0.02)\%$ 和 $(100 \pm 0.05)\%$,杂质含量相当于优级纯。

高纯试剂：其杂质含量低于优级纯或基准试剂，其主体含量与优级纯试剂相当，而且规定检测的杂质项目要多于同种的优级纯或基准试剂。它主要用于痕量分析中试样的分解及试液的制备，高纯试剂的含量可以用几个“9”来表示，“9”的数目越多，纯度越高。

专用试剂：指具有专门用途的试剂，例如色谱纯试剂。

2. 标准溶液的制备

国家标准 GB/T 601—2002《化学试剂 标准滴定溶液的制备》中对分析用标准溶液的一般要求主要内容见表 1-1-2。

表 1-1-2 GB/T 601—2002 对分析用标准溶液制备的一般要求

序号	项 目	具 体 要 求
1	(1) 试剂纯度 (2) 实验用水	(1) 分析纯以上 (2) 至少应符合 GB/T 6682 中三级水的规格
2	(1) 配标准溶液时的温度 (2) 分析天平、砝码、滴定管、容量瓶、单标线吸管	(1) 配制标准溶液时的浓度指 20℃ 时的浓度；在制备、使用时若温度有差异，应按 GB/T 601 附录 A 补正 (2) 均须定期校正
3	标定、使用时的滴定速度	一般应保持在 6 ~ 8 mL/min
4	称量工作基准试剂的质量	质量小于等于 0.5g：按精确至 0.01mg 称量 质量大于 0.5g：按精确至 0.1mg 称量
5	制备时的浓度值范围	应在规定浓度值的 ±5% 范围以内
6	标定标准滴定溶液的浓度	须两人进行实验，分别各做四平行；两人共八平行。八平行测定结果极差的相对值不得大于重复性临界极差的相对值 0.18%；每人四平行要求不大于 0.15%。取两人八平行测定结果的均值为测定结果。运算过程中保留五位有效数字，浓度值报出结果取四位有效数字
7	浓度平均值的扩展不确定度	一般不应大于 0.2%
8	低浓度标准溶液的配制	配制浓度 ≤ 0.02 mol/L 的标准溶液时，临用前将高浓度标准溶液以新煮沸冷却水稀释，必要时重新标定
9	贮存标准滴定溶液的容器	材料不应与溶液起理化作用，壁厚最薄处不小于 0.5mm
10	保存时间	常温 (15 ~ 25℃) 下，保存时间一般不超过 2 个月，当溶液出现浑浊、颜色变化等现象时应重新制备

配制标准溶液通常有直接法和标定法两种。直接配制法是准确称取一定量的基准试剂，溶解后配成准确体积的溶液。由基准试剂的质量和配成的溶液的准确体积，可直接求出该溶液的准确浓度。标定法是指首先配制成接近于所需浓度的溶液，然后用基准试剂或已知准确浓度的另一种标准溶液来测定它的准确浓度。这种确定标准溶液浓度的操作叫“标定”，标定法又称间接法。标定法是在用非基准物质制备标准溶液，不能采用直接配制法时才采用的。

三、分析反应的灵敏性和特效性

1. 反应灵敏性

检出某离子时，在一定条件下检出离子可以产生明显反应的最小用量叫做检出限量。例

如银量法检出 Cl^- 时，试液中 Cl^- 的含量至少在 $0.05\mu\text{g}$ 以上才能产生明显反应， $0.05\mu\text{g}$ 的 Cl^- 为此反应的检出限量。检出限量越小，反应的灵敏性越高。

2. 反应的特效性

在多离子共存条件下，能用单独试剂检出某离子的反应成为特效反应；而一种试剂能和少数几种离子产生类似的反应叫做选择反应。

3. 提高特效性方法

提高特效反应的方法有多种。例如，改变体系酸性；加入掩蔽剂消除干扰；分离干扰离子等方法。

第二节 食品理化检验结果的处理

一、实验中有有效数字

有效数字是指分析检验工作中实际能测得到的数字。通常它包括全部准确数字和最后一位不确定的可疑数字。除另有说明外，一般可理解为在可疑数字的位数上有 ± 1 个单位的误差。有效数字的准确程度，直接体现在有效数字的位数多少。

1. 有效位数

有效数字的位数即有效位数。判定有效数字的位数，可依据下述要求确定其有效位数。

(1) 非零数字(1~9，共九个数字)是有效数字，每一个数具有一位有效位数。例如，有效数字 23.51mL，有四位有效位数。

(2) 位于非零数字之间的每个“0”和非零数字之后的每个“0”，都具有一位有效位数。例如，有效数字 20.50mL，有四位有效位数。

(3) 位于非零数字之前的每个“0”，只起“定位”作用，不具有有效位数。例如，有效数字 0.05mL、0.0008g，都只有一位有效位数，可写为： 5×10^{-2} ； 8×10^{-3} 。

(4) 有效数字位数与量的使用单位无关。如称得某物的质量是 11g，二位有效数字。若以 mg 为单位时，应记为 $1.1 \times 10^4 \text{mg}$ ，而不应该记为 11000mg。若以 kg 为单位，可记为 0.011kg 或 $1.1 \times 10^{-2} \text{kg}$ 。

(5) 分数或倍数等，属于准确数或自然数，其有效位数是无限的。例如，水的相对分子质量(M_r) = $2 \times 1.008 + 16.00 = 18.02$ 。在这里“ 2×1.008 ”中的“2”，就不能看做是一位有效位数。因为它不是测量所得的数，是自然数，有效数字的位数，可视为无限的。

(6) 分析化学中常遇到 pH、pK 等，其有效数字的位数仅取决于小数部分的位数，其整数部分只说明原数值的方次。如 $\text{pH} = 2.49$ ，表示 $[\text{H}^+] = 3.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ，是二位有效数字。 $\text{pH} = 13.0$ ，表示 $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-13} \text{mol/L}$ ，是一位有效数字。

(7) 计算有效数字的位数时，若第 1 位数字等于或大于 8 时，其有效数字应多算一位。例如 9.24mL，表面上是三位有效数字，但其相对误差：

$$\frac{0.01}{9.24} \times 100\% = 0.1\%$$

故其有效数字可认为是四位。

(8) 尾数为“0”的正整数，其有效数字的位数不确定。例如，有效数字“100”，有效位数最多有三位，也可能是两位、一位。

2. 有效数字的修约规则

在多数情况下，测量数据本身并非最后的要求结果，一般常由许多准确度不等（即有效数字位数不同）的原始数据经过多步数学运算后才能获得所需的检测结果。而在其结果中只能有一位是可疑数字。在数据记录、运算及最后的检测结果都不能增加和减少其有效位数。所以应先按照关于有效数字的规定将数字修约或整化。

按照国家标准 GB/T 8170—2008《数值修约规则与极限数值的表示和判定》进行数值修约的方法，按国家标准中的“进舍规则”规定，具体的要求：

(1) 拟舍弃数字最左一位数字小于 5，则舍去，即保留的各位数字不变。例如，将 12.1498 修约到个位数，得 12；将其修约为一位小数，得 12.1。

(2) 拟舍弃数字最左一位数字大于 5，则进一，即保留的末位数加 1。例如，将 1268 修约到“百”位数，得 13×10^2 。

(3) 舍弃数字最左一位数字为 5，且其后有非 0 数字时进一，即保留数字的末位数字加 1。例如：将 10.5002 修约到个位数，得 11。

(4) 拟舍弃数字的最左一位数字为 5，且其后无数字或皆为 0 时，若所保留的末位数字为奇数（1, 3, 5, 7, 9）则舍去。即保留数字的末位数字加 1；若所保留的末位数字为偶数（2, 4, 6, 8, 0）则舍去。例如，修约间隔为 0.1

拟修约数值	修约值
1.050	10×10^{-1}
0.35	4×10^{-1}

(5) 负数修约时，先将它的绝对值按上述规定进行修约，然后在所得值前面加上负号。例如，修约间隔为 0.1

拟修约数值	修约值
-355	-36×10
-325	-32×10

有人把上述规则具体编成口诀：“四要舍，六要入；五后有数则进一，五后无数看前位：前为奇数则进一，前为偶数要舍去。不论舍去多少位，必须一次修约成”。

3. 有效数字的运算

检测结果的计算，往往是对一些准确度不同的数据进行运算，为使结果能真正符合实际测量的准确度，必须按一定规则进行。有效数字的运算方法，目前尚未统一。可以先修约，后运算；也可以用计算器先运算，然后修约到应该保留的位数。由于计算机的广泛应用，几乎都采用后一种方法。这两种方法计算结果可能稍有差别，不过也是最后可疑数字上稍有差别，影响不大。

(1) 加减法运算。在加减运算时，应以参加运算的各数据中绝对误差最大（即小数点后位数最少）的数据为依据，决定结果（和或差）的有效位数。

例： $12.35 + 0.0056 + 7.8903 = ?$

绝对误差最大的数是 12.35。应以它为依据，先修约，再计算。

$$12.35 + 0.01 + 7.89 = 20.25$$

为稳妥起见，也可在修约时多保留一位，算完后再修约一次。

$$12.35 + 0.006 + 7.890 = 20.246 \approx 20.25$$

(2) 乘除运算。在乘除运算中，应以参加运算的各数据中相对误差最大（即有效数字位

数最少)的数据为依据,决定结果(积或商)的有效数字。中间算式中可多保留一位。遇到有效数字为8或9时,可多算一位有效数字。例:

$$0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = ?$$

$$0.0121 \text{ 数的相对误差(RE)} = \pm 1/121 \times 100\%$$

$$25.64 \text{ 数的相对误差(RE)} = \pm 1/2564 \times 100\%$$

$$1.05782 \text{ 数的相对误差(RE)} = \pm 1/105782 \times 100\%$$

0.0121 数的相对误差(RE)最大,有效数字位数最少,应以它为依据先修约,再计算:

$$0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$$

或先多保留一位有效数字,算完后再修约一次:

$$0.0121 \times 25.64 \times 1.06 = 0.3282 \approx 0.328$$

上述这种“多保留一位有效数字,算完后再修约一次”的方法,同用计算器先计算、后修约的方法相比,其结果具有一致性。所以说,用计算器先计算、后修约的方法可行。

4. 有效数字的应用

(1) 正确的记录测量数据。记录的数据一定要如实的反映实际测量的准确度。例如:从滴定管读取滴定液的体积恰为24mL,应当记为24.00mL,不能记成24mL或24.0mL。

(2) 正确确定样品用量和选用恰当的仪器。常量组成的分析测定常用质量分析或容量分析,其分析的准确度一般可达到0.1%。因此,整个测量过程中每一步骤的误差都应小于0.1%。用分析天平称量试样时,试样量一般应大于0.2g,才能使称量误差小于0.1%。若称样量大于3g,则可使用千分之一的天平(即感量为0.001g),也能满足对称量准确度的要求,其称量误差小于0.1%。

同理,为使滴定时读数误差小于0.1%,常量滴定管的刻度精度为0.1mL,能估计读至 $\pm 0.01\text{mL}$,滴定剂的用量至少要大于20mL,才能使滴定时读数误差小于0.1%。前后二次读数,其读数误差至少为 $\pm 0.02\text{mL}$ 。

(3) 正确报告分析结果。分析结果的准确度要如实地反映各测定步骤的准确度。分析结果的准确度不会高于各测定步骤中误差最大的那一步的准确度。

【例1-1】分析酱油中氨盐含量时,采样量4.8L,甲乙二人各作两次平行测定,报告结果为:

$$\text{甲 } c(\text{NH}_3)_1\% = 0.42\%; \quad c(\text{NH}_3)_2\% = 0.41\%$$

$$\text{乙 } c(\text{NH}_3)_1\% = 0.420\%; \quad c(\text{NH}_3)_2\% = 0.411\%$$

显然,甲的报告结果是可取的,而乙的报告结果不合理。因为:

$$\text{采样量相对误差(RE)} = \pm 0.1/4.8 \times 100\% \approx \pm 2\%$$

$$\text{甲的报告相对误差(RE)} = \pm 0.01/0.42 \times 100\% \approx \pm 2\%$$

可见甲的报告的相对误差与称量的相对误差相符。

$$\text{乙的报告相对误差(RE)} = \pm 0.001/0.420 \times 100\% \approx \pm 0.2\%$$

乙的报告相对误差比称量的相对误差小了10倍,显然是不可能的,是不合理的。

(4) 正确掌握对准确度的要求。分析检验中的误差是客观存在的。对准确度的要求要根据需要和客观可能而定。不合理的过高要求,既浪费人力、物力、时间,对结果也是毫无益处的。常量组分的测定常用的重量法与容量法,其方法误差约为 $\pm 0.1\%$,一般取四位有效数字。对于微量物质的分析,分析结果的相对误差能够在 $\pm 2\% \sim \pm 30\%$,就已经满足实际需要。因此,在配制这些微量物质的标准溶液时,一般要求称量误差小于1%就够了。如用

分析天平称量，称量 1.00g 以上标准物质时，称准至 0.01g，其称量相对误差就小于 1%，不必称至 0.0001g。

(5) 计算器运算结果中有效数字的取舍。电子计算器的使用已很普遍，这给多为计算带来很大方便。但记录计算结果时，切勿照抄计算器上显示的数字，须按照有效数字修约和计算法则来决定计算器计算结果的数字位数的取舍。

二、分析数据的统计处理

在理化检验中，对检验结果应进行统计学处理，常用的统计处理方法有：

1. 平均值

平均值是衡量测定结果集中趋势的指标，其中以算术平均值最为常见，可表示为：

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \cdots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (1-2-1)$$

平均值不能反应变异的程度，在用平均值说明数量上的关系时，还必须说明各个数值存在大小差异的情况。

2. 标准差

标准差是表示各个测定值之间的离散程度，可作为实验误差或精密度的指示。标准差大，表示各个测定值分布的离散；标准差小，表示各个测定值在平均值附近分布密集。

当 $n < 30$ 时

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (1-2-2)$$

当 $n > 30$ 时

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}} \quad (1-2-3)$$

式中 S ——标准偏差；

X ——测定值。

3. 标准误

食品理化检验中对样品的处理采用的是抽样研究法，由于抽样而引起的样本均数与总体均数之间的差别叫做抽样误差。抽样误差是抽样研究中不可避免的，抽样误差的大小通常用标准误来表示：

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (1-2-4)$$

标准误即样本均数的标准差，是表述均数抽样分布的离散程度及衡量均数抽样误差大小的尺度，反映的是样本均数之间的变异。标准误越小，表明样本统计量与总体参数的值越接近，样本对总体越有代表性，用样本统计里推断总体参数的可靠程度越大。因此，标准误是统计推断可靠性的指标。

4. 变异系数

变异系数是衡量各个观测值变异程度的统计量，其数据大小不仅受变量值离散程度的影

响，还受变量值平均水平大小的影响。一般来说，变量值平均水平高，其离散程度的测度值也大，反之越小。变异系数的大小取决于实验仪器的控制和恒定情况以及个人操作误差等因素。标准差与平均值的比值成为变异系数，记为 CV 。

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \quad (1-2-5)$$

在理化分析中，一般要求变异系数应小于 5%。

三、显著性检验法在食品理化检验中的应用

在分析检验的实际工作中，往往会遇到对标准试样或纯物质进行测定时，所得到的平均值与标准值不完全一致；或者采用两种不同分析方法或不同分析人员对同一试样进行分析时，两组分析结果的平均值有一定的差异；这种差异是由随机误差引起的，还是系统误差引起的？这类问题在统计学中属于“假设检验”。如果分析结果之间存在“显著性差异”，就认为它们之间有明显的系统误差；否则就认为没有系统误差，纯属随机误差引起的，认为是正常的。所谓显著性检验就是利用统计方法来检验被处理的问题是否存在统计上的显著性，可以采用 t 检验法或 F 检验法进行检验和判断。

1. t 检验法

t 检验法，又称标准物质(样品)法。将包含有被测组分和试样的基本相似的标准物质(样品)，用测定试样所选用的分析方法进行 n 次分析测定，计算出标准物质(样品)中所含有被测组分的算术平均值 \bar{x} 及标准偏差 s ，然后将此平均值与标准物质所给出的该组分的含量的标准值 μ 比较。若平均值与 μ 无显著性差异，说明所选用的方法可靠，可采用之。反之，则不可直接使用。

为了检查分析数据是否存在较大的系统误差，可对标准试样进行若干次分析，再利用 t 检验法比较分析结果的平均值与标准试样的标准值之间是否存在显著性差异。

进行 t 检验时，首先按下式计算出 t 值：

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \quad (1-2-6)$$

式中 \bar{x} ——多次测定的算术平均值；

μ ——标准物质中该组分的含量(标准值)；

s ——多次测定的标准偏差；

n ——测定次数。

当检验两个均值之间是否有显著性差异时，使用统计量。

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (1-2-7)$$

式中 \bar{s} ——合并标准偏差，可以按下式计算：

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (1-2-8)$$

式中 s_1^2 ——第一个样本的方差；

s_2^2 ——第二个样本的方差；

n_1 ——第一个样本的测定次数；

n_2 ——第二个样本的测定次数。