

SHIPIN JIANYAN JISHU JIANMING JIAOCHENG



高职高专“十二五”规划教材

★ 食品类系列

食品检验技术简明教程

张 境 师邱毅 主编



化学工业出版社

高职高专“十二五”规划教材★
食品类系列

食品检验技术简明教程

张 境 师邱毅 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书按照食品检验岗位核心检测能力要求,将食品检验关键技术分解为九大模块,内容涉及定量分析过程质量控制、容量分析、重量分析、紫外-可见吸收光谱分析、原子吸收光谱分析、气相色谱分析、高效液相色谱分析及食品微生物检验等食品检验技术,书末设置的色谱-质谱联用技术模块可供各校灵活选择。各模块包括分析技术的理论依据、分析技术的应用以及分析技术操作评价标准,力求实现食品检验技能与岗位技能要求零距离的对接。同时,本书首次分类列出各检测技术目前所涉及的所有国标项目,可满足学生进入食品检验岗位深入学习的需要。

本书适合作为高职高专食品类相关专业师生的教材,以及食品企业技术人员培训及技能鉴定、职业技能竞赛的培训教材,也可供从事食品工业生产、食品质量与安全、食品质量监督与检验类的技术人员及管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

食品检验技术简明教程/张境,师邱毅主编.
北京:化学工业出版社,2013.3

高职高专“十二五”规划教材★食品类系列

ISBN 978-7-122-16413-1

I. ①食… II. ①张…②师… III. ①食品检
验-高等教育-教材 IV. ①TS207.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 018300 号

责任编辑:梁静丽 李植峰
责任校对:边 涛

文字编辑:咎景岩
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 装:北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 13 $\frac{1}{4}$ 字数 323 千字 2013 年 4 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:28.00 元

版权所有 违者必究

《食品检验技术简明教程》编写人员名单

主 编 张 境 师邱毅

副 主 编 谢 昕 程春梅 李 欣

编写人员 (按照姓名汉语拼音排序)

卞生珍 新疆轻工职业技术学院

曹小敏 浙江医药高等专科学校

陈乐乐 浙江医药高等专科学校

程春梅 浙江医药高等专科学校

何 雄 浙江医药高等专科学校

江 凯 浙江医药高等专科学校

李 欣 广东科贸职业技术学院

闵玉涛 中州大学

师邱毅 浙江医药高等专科学校

宋慧波 浙江医药高等专科学校

宋彦显 中州大学

谢 昕 河南职业技术学院

张 境 浙江医药高等专科学校

前 言

《食品检验技术简明教程》编写秉承了科学性和实用性原则，依据高职高专人才培养目标，以培养应用型食品检验人才为宗旨。

《食品检验技术简明教程》以食品行业相关技术标准或规范为依据，紧贴行业或产业领域的最新发展变化，参照对接职业岗位（群）任职要求，通过工作任务与职业能力分析设计课程体系结构。本书共分九大模块：定量分析过程质量控制技术、容量分析技术、重量分析技术、紫外-可见吸收光谱分析技术、原子吸收光谱分析技术、气相色谱分析技术、高效液相色谱分析技术、食品微生物检验技术及色谱-质谱联用技术。各模块内容包括分析技术的理论，分析技术的应用，以及分析技术操作评价标准。此种设计不仅改变了以往食品检验教材依据检测项目设置章节内容，将理化检验和仪器分析交叉编排的状况，而且更加侧重了学生职业技能的训练，突出了培养学生就业能力的职业教育改革方向，践行了“学生为主体，教师为主导”的高职高专教材编写原则。

本书技能操作性较强，还适合从事食品检验的技术人员、专业技能自评、职业技能竞赛等使用，以及初步接触食品分析检测工作的人员自学。本书首次分类列出各检测技术目前所涉及的所有国标项目，可为食品分析检验工作者的进一步研究提供参考。

本书在编写过程中得到了多方支持和帮助，参考了各类专著与文献。为此，在本书出版之际，对他们表示由衷的感谢，谢谢！

由于编者学识和水平有限，书中有不妥之处在所难免，恳请各位专家、读者批评指正，以便不断完善和丰富。非常感谢！

编者

2012年11月浙医药

目 录

模块一 定量分析过程质量控制	1
任务一 定量分析过程及其结果表示	1
任务二 溶液配制及浓度计算	2
任务三 误差、有效数字及数据处理	6
模块二 容量分析	12
任务一 容量分析操作与计算	12
项目一 容量分析法的种类及测定原理	12
项目二 容量分析基本操作	19
项目三 容量分析计算	25
任务二 实训项目	27
项目一 食品中总酸的测定	27
项目二 食品中还原糖的测定	32
项目三 络合滴定法测定水中 Ca^{2+} 含量	37
模块三 重量分析	41
任务一 重量分析操作与计算	41
项目一 重量分析法的种类及测定原理	41
项目二 重量分析仪器设备操作	44
项目三 重量分析计算	45
任务二 实训项目	46
项目一 食品中水分的测定	46
项目二 食品中灰分的测定	50
项目三 食品中粗脂肪的测定	53
模块四 紫外-可见吸收光谱分析	57
任务一 紫外-可见吸收光谱分析操作与仪器维护	57
项目一 紫外-可见吸收光谱分析测定原理	57
项目二 紫外-可见分光光度计的仪器操作	58
项目三 紫外-可见分光光度分析实验条件的选择	60
项目四 紫外-可见分光光度分析	63
项目五 分光光度计的维护保养	64
任务二 实训项目	65
项目一 食品中亚硝酸盐含量的测定——分光光度法	65
项目二 水产品中甲醛的测定	70

项目三	食品中亚硫酸盐的测定	75
项目四	国标中紫外-可见分光光度法测定的其他食品项目	81

模块五 原子吸收光谱分析

82

任务一	原子吸收光谱分析操作与仪器维护	82
项目一	原子吸收光谱分析测定原理	82
项目二	原子吸收分光光度计的仪器操作	84
项目三	原子吸收分析中的干扰与消除	86
项目四	原子吸收光谱最佳测定条件选择	88
项目五	原子吸收光谱分析	90
项目六	原子吸收光谱仪器的维护保养	92
任务二	实训项目	94
项目一	食品中铜的测定——火焰原子吸收光谱法	94
项目二	食品中铅的测定——石墨炉原子吸收光谱法	97
项目三	国标中原子吸收光谱法测定的其他食品项目	101

模块六 气相色谱分析

102

任务一	气相色谱分析操作与仪器维护	102
项目一	气相色谱法分离样品	103
项目二	气相色谱的仪器操作	104
项目三	气相色谱分离操作条件的选择	109
项目四	气相色谱分析	111
项目五	气相色谱仪器的维护保养	113
任务二	实训项目	114
项目一	食品中防腐剂（苯甲酸、山梨酸）的测定	114
项目二	食品中有机氯农药多组分残留量的测定	118
项目三	食品中反式脂肪酸的测定	123
项目四	国标中气相色谱法测定的其他食品项目	130

模块七 高效液相色谱分析

132

任务一	高效液相色谱分析操作与仪器维护	132
项目一	高效液相色谱法的种类及测定原理	132
项目二	高效液相色谱仪器的操作	134
项目三	高效液相色谱分离操作条件的选择	138
项目四	高效液相色谱分析	140
项目五	高效液相色谱仪器的维护保养	141
任务二	实训项目	142
项目一	乳制品中三聚氰胺的测定	142
项目二	饮料中苯甲酸、山梨酸、糖精钠的测定	148
项目三	食品中合成着色剂的测定	152

项目四 国标中高效液相色谱法测定的其他食品项目	156
模块八 食品微生物检验技术	158
任务一 食品微生物检验操作	158
项目一 食品微生物检验基础知识	158
项目二 微生物培养操作	162
任务二 实训项目	171
项目一 水样中菌落总数的测定	171
项目二 水样中大肠菌群数的测定	175
项目三 食品中金黄色葡萄球菌的检验	181
项目四 食品中检测的其他微生物项目	186
模块九 色谱-质谱联用技术（选修）	187
任务一 色谱-质谱联用技术操作	187
项目一 气相色谱-质谱联用（GC-MS）	187
项目二 液相色谱-质谱联用（LC-MS）	189
任务二 实训项目	190
项目一 食品中邻苯二甲酸酯的测定	190
项目二 食品中罗丹明 B 的测定	195
参考文献	201

模块一 定量分析过程质量控制

根据食品分析任务的不同，化学分析方法可分为定性分析、定量分析和结构分析。其中，定量分析任务是测定物质中某种或某些组分的含量。食品分析检测的主要任务之一即是运用物理、化学、生物化学等学科的基本理论及各种科学技术，对食品工业生产中的物料（原料、辅助材料、半成品、成品、副产品等）的成分含量进行检测。

任务一

定量分析过程及其结果表示

一、定量分析过程

无论对于何种样品，完成一次定量分析，通常需要下述步骤。

1. 取样

根据分析对象是气体、液体或固体，采用相应的方法进行取样。取样过程中的关键点是分析试样必须有代表性，否则进行的分析工作将毫无意义，甚至产生谬误。

2. 试样分解

定量化学分析属于湿法分析，通常需要将试样分解后转入溶液中，然后进行测定。根据试样的性质不同，采用不同的分解方法。最常用的是酸溶法和碱溶法，或者熔融法也可采用。

3. 测定

选择确定最合适的化学分析方法或仪器分析方法进行测定，主要参考两方面要求：①待测组分性质、含量和对分析结果准确度的要求；②实验室的具体情况。不同测定方法的灵敏度、选择性和适用范围有较大差异，必须熟悉各种方法的特点才能做到正确选择使用。

测定中其他组分可能会产生干扰，消除干扰的方法主要有两种：①分离，如沉淀分离法、萃取分离法和色谱分离法等；②掩蔽，如沉淀掩蔽法、络合掩蔽法和氧化还原掩蔽法等。

4. 计算分析结果

根据试样质量、测量数据和分析过程中有关反应的计量关系，计算试样中待测组分含量。

二、定量分析结果表示

1. 待测组成的化学表示形式

分析结果通常以待测组分实际存在形式的含量表示。例如，测定试样中的氮含量，根据实际情况，以 NH_3 、 NO_3^- 、 N_2O_5 、 NO_2^- 或 N_2O_3 等形式的含量表示分析结果。

若待测组分的实际存在形式不能确定，分析结果最好以氧化物或元素形式含量表示。如矿石分析中，各种元素的含量常以其氧化物形式（ K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 FeO 、 Fe_2O_3 等）的含量表示；金属材料 and 食品分析中，常以元素形式（ Fe 、 Zn 、 Cu 、 Mo 等）的含量表示。

工业分析中，有时可用所需组分含量表示分析结果，比如铁矿石是以金属铁含量表示分



析结果。电解质溶液的分析结果，常以其中存在的离子含量表示，如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等。

2. 待测组分的含量表示方法

(1) 固体试样 固体试样中待测组分含量，通常以相对含量表示。即试样中待测物质 x 的质量 m_x 与试样质量 m_s 之比，称为质量分数 w_x ，即

$$w_x = \frac{m_x(g)}{m_s(g)} \quad (1.1)$$

w_x 乘以 100% 即为所测组分 x 的百分含量

$$x = \frac{m_x(g)}{m_s(g)} \times 100\% \quad (1.2)$$

或

$$x(\%) = \frac{m_x(g)}{m_s(g)} \times 100 \quad (1.3)$$

待测组分含量很低时，也可以用 $\mu g/g$ 、 ng/g 和 pg/g 表示；若在溶液中，则分别用 $\mu g/mL$ 、 ng/mL 和 pg/mL 表示。

(2) 液体试样 液体试样中待测组分含量通常用以下几种方式表示。

① 质量分数：表示待测组分在试液中所占质量百分率。

② 体积分数：表示 100mL 试液中待测组分所占体积 (mL)。

③ 体积质量：表示 100mL 试液中待测组分的质量 (g)。对于试液中的微量组分，通常用 mg/L 、 $\mu g/L$ 、 mg/L 或 $\mu g/mL$ 、 ng/mL 、 pg/mL 等表示其含量。

(3) 气体试样 气体试样中的常量或微量组分含量，通常用体积分数表示。

任务二

溶液配制及浓度计算

一、化学试剂

化学试剂 (chemical reagent, C. R.) 是进行化学研究、成分分析的相对标准物质，是化学工作者的眼睛。化学试剂品种繁多，根据纯度及杂质含量多少，可分为四个等级 (表 1.1)。

表 1.1 化学试剂的分级

级别	习惯等级与代号	标签	附 注
一级	保证试剂 优级纯(G. R.)	绿色	主成分含量很高、纯度很高,适用于精确分析和研究工作,有的可作为基准物质
二级	分析试剂 分析纯(A. R.)	红色	纯度略低于优级纯,杂质含量略高于优级纯,适用于工业分析及一般性研究工作
三级	化学试剂 化学纯(C. P.)	蓝色	主成分含量和纯度均低于分析纯,适用于化学实验和合成制备
四级	实验试剂 (L. R.)	棕色	纯度比化学纯差,但高于工业品,只适用于一般化学实验

化学试剂除上述等级外，还有基准试剂和光谱纯试剂等。基准试剂的纯度高于或相当于优级纯试剂，专做滴定分析的基准物质，用来确定未知溶液的准确浓度或直接配制标准溶液，主成分含量一般为 99.95%~100.0%，杂质总量不超过 0.05%。光谱纯试剂主要用来作为光谱分析中的标准物质，其杂质用光谱法不能测出，纯度在 99.99% 以上。

我国化学试剂符合国家标准的附有 GB 代号，符合部级标准的附有 HG 或 HGB 代号。

二、一般溶液的配制

正确配制溶液是化学分析测定取得正确结果的保证。要正确配制溶液，首先必须弄清楚是配制哪种类型浓度的溶液，再根据所需配制溶液的浓度、量与溶质的量三者的关系，计算出溶质的量。表 1.2 中列出分析化学中溶液浓度的一般表示方法。

1. 物质的量浓度溶液配制

物质的量浓度 (c_x) 是指 1L 溶液中所含溶质 x 的物质的量 (mol)。凡涉及物质的量时，必须用元素符号或化学式指明基本单元，见表 1.2。此浓度类型的溶液在配制时，将涉及下述量的关系：物质 x 的摩尔质量 (M_x)、质量 (m_x) 与物质的量 (n_x)，即

$$m_x = n_x M_x$$

所以

$$m_x = c_x V M_x \quad (V \text{ 的单位为 L})$$

或

$$m_x = c_x V \frac{M_x}{1000} \quad (V \text{ 的单位为 mL})$$

(1) 溶质为固体物质，根据计算结果直接称取，然后以规定的溶剂配制。

【例 1.1】 欲配制 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$ 溶液 500mL，如何配制？

解： $m_x = c_x V \frac{M_x}{1000}$ ， $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g/mol}$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.5 (\text{mol/L}) \times 500 (\text{mL}) \times \frac{106 (\text{g/mol})}{1000 (\text{mL/L})} = 26.5 (\text{g})$$

配法：称取 Na_2CO_3 26.5g，溶于适量水中，并稀释至 500mL，混匀。

(2) 溶质为溶液，即以浓溶液稀释后配制成相应浓度稀溶液时，需进一步将计算所得质量换算为体积，以便于量取。

【例 1.2】 欲配制 $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ 溶液 500mL，如何配制？[浓 H_3PO_4 密度 $\rho = 1.69 \text{ g/mL}$ ， $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 为 85%，浓度为 15 mol/L]

解： $m_x = c_x V \frac{M_x}{1000}$ ， $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ g/mol}$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.5 (\text{mol/L}) \times 500 (\text{mL}) \times \frac{98 (\text{g/mol})}{1000 (\text{mL/L})} = 24.5 (\text{g})$$

$$V(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{\rho w(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{24.5 (\text{g})}{1.69 (\text{g/mL}) \times 85\%} \approx 17 (\text{mL})$$

配法：量取 17mL 浓 H_3PO_4 ，加水稀释至 500mL，混匀。

2. 质量浓度溶液配制

质量浓度 (ρ_x) 是以单位体积溶液中所含溶质的质量来表示的浓度。

【例 1.3】 欲配制 $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 20 \text{ g/L}$ 溶液 100mL，如何配制？

解： $m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \rho(\text{Na}_2\text{SO}_3) V = 20 (\text{g/L}) \times 100 (\text{mL}) \times \frac{1}{1000 (\text{mL/L})} = 2 (\text{g})$

配法：称取亚硫酸钠 2g，溶于适量水中，并稀释定容至 100mL，混匀。

3. 质量分数溶液的配制

质量分数 (w_x) 是指混合物中溶质的质量与混合物质量之比。质量百分含量 (A_x) 为其另一种表达形式。

(1) 溶质为固体

【例 1.4】 配制 $A = 10\%$ 的 NaCl 溶液 500g，如何配制？



表 1.2 分析化学中溶液浓度的一般表示方法

量的名称(符号)	定义	常用单位	应用实例	备 注
物质 x 的物质的量浓度(c_x)	物质 x 的物质的量除以混合物的体积 $c_x = \frac{n_x}{V}$	mol/L mmol/L	$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1003\text{mol/L}$ $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2006\text{mol/L}$	一般用于标准滴定液或基准溶液
物质 x 的质量浓度(ρ_x)	物质 x 的质量除以混合物的体积 $\rho_x = \frac{m_x}{V}$	g/L mg/L mg/mL $\mu\text{g/mL}$	$\rho(\text{NaCl}) = 50\text{g/L}$ $\rho(\text{Zn}) = 2\text{mg/mL}$ $\rho(\text{Cu}) = 1\mu\text{g/mL}$	一般用于元素标准溶液或基准溶液, 亦可用于一般溶液
滴定度($T_{x/A}$)	单位体积的标准溶液 A, 相当于被测物质 x 的质量	g/mL mg/mL	$T_{\text{Ca}/\text{EDTA}} = 3\text{mg/mL}$, 即每毫升此 EDTA 溶液可定量滴定 3mg Ca	用于标准滴定液
物质 x 的质量分数(w_x)	物质 x 的质量与混合物质量之比 $w_x = \frac{m_x}{m}$	无量纲	$\omega(\text{NaOH}) = 10\%$, 即表示每 100mL 该溶液中含有 NaOH 10g	常用于一般溶液
物质 x 的体积分数(φ_x)	物质 x 的体积与混合物溶液体积之比 $\varphi_x = \frac{V_x}{V}$	无量纲	$\varphi(\text{HCl}) = 5\%$, 即表示 100mL 该溶液中含有浓 HCl 5mL	常用于溶质为液体的一般溶液
体积比浓度(V_1+V_2)	两种溶液分别以 V_1 体积和 V_2 体积相混, 或 V_1 体积的特定溶液与 V_2 体积的水相混	无量纲	$\text{HCl}(1+2)$, 即 1 体积浓盐酸与 2 体积水相混; $\text{HCl} + \text{HNO}_3 = 3+1$, 即表示 3 体积的浓盐酸与 1 体积的浓硝酸相混	常用于溶质为液体的一般溶液, 或两种一般溶液相混时的浓度表示

解: 已知 $m=500\text{g}$, $A=10\%$, 那么:

$$m(\text{NaCl})=500(\text{g}) \times 10\% = 50(\text{g})$$

$$m(\text{H}_2\text{O})=500(\text{g}) - 50(\text{g}) = 450(\text{g})$$

配法: 称取 50g NaCl, 加水 450mL, 混匀。

(2) 溶质为液体 由于溶液以体积取用较为方便, 故首先查酸、碱溶液浓度与密度关系表, 以查得密度, 将计算所得质量换算为体积。

【例 1.5】欲配制 $A_1=30\%$ 的 H_2SO_4 溶液 ($\rho_1=1.22$) 500mL (V), 如何配制? (市售硫酸 $\rho_2=1.84$, $A_2=96\%$)

解: 稀溶液中溶质的质量:

$$m=\rho_1 V_1 A_1=1.22(\text{g/mL}) \times 500(\text{mL}) \times 30\% = 183(\text{g})$$

所需浓硫酸的体积:

$$V_2=\frac{m}{\rho_2 A_2}=\frac{183(\text{g})}{1.84(\text{g/mL}) \times 96\%} \approx 104(\text{mL})$$

配法: 量取市售硫酸 104mL, 在不断搅拌下慢慢倒入适量水中, 冷却后用水稀释至 500mL, 混匀。

4. 体积分数溶液的配制

体积分数 (φ) 与体积百分含量为同一含义概念, 无量纲量。 $\varphi(\text{HCl})=5\%$ 即表示

100mL 溶液中含有 5mL 浓 HCl。如欲配制 2% (体积分数) HNO_3 溶液 500mL, 即量取市售 HNO_3 10mL, 加水稀释至 500mL, 混匀即可。

5. 体积比浓度溶液配制

体积比浓度溶液是指一定体积的溶质与一定体积的溶剂相混合得到的溶液。 $\text{HCl}(1+5)$ 溶液表示 1 体积市售 HCl 与 5 体积水相混合而成。

三、标准溶液配制

标准溶液就是已知其主体成分或其他特性量值的溶液。按照用途不同, 分为三类: 滴定分析用标准溶液、杂质测定用标准溶液和 pH 测量用标准溶液。制备方法有下述两种。

1. 直接法

直接法就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。根据称取的基准试剂质量和配成的溶液体积即可得到该标准溶液的准确浓度。基准试剂必须具备下述条件。

- ① 试剂纯度高, 一般要求在 99.95% 以上, 杂质含量少。
- ② 物质的组成必须与化学式 (包括结晶水在内) 完全符合。
- ③ 试剂必须稳定, 在配制和贮存过程中不发生变化, 如烘干时不分解, 称量时不吸湿, 不吸收空气中 CO_2 , 不易被空气氧化等等。
- ④ 具有较大的摩尔质量, 以减少称量的相对误差。

2. 间接法

不符合基准试剂条件的试剂, 不能直接配制标准溶液, 可采用间接法。间接法也称为标定法, 是将溶液先配制成近似浓度, 然后用基准物质或者另一种已知浓度的标准溶液来确定其准确浓度。

【例 1.6】 配制 $c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ 的标准溶液。

- ① 配制 量取 90mL 浓盐酸, 注入 1000mL 水中, 摇匀。
- ② 标定 称取 1.6g (准确至 0.0001g) 在 $270\sim 300^\circ\text{C}$ 灼烧至恒重的基准无水碳酸钠, 溶于 50mL 水中, 加 3~5 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示剂, 用配好的盐酸溶液滴定溶液由绿色变为暗红色, 煮沸 2min, 冷却后继续滴定至溶液呈暗红色。同时做空白试验。
- ③ 计算 盐酸标准溶液浓度按下式计算

$$c(\text{HCl}) = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.05299}$$

式中 m ——无水碳酸钠质量, g;

V_1 ——盐酸溶液用量, mL;

V_2 ——空白试验盐酸溶液用量, mL;

0.05299——与 1.00mL 盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl})=1.000\text{mol/L}$] 相当的无水碳酸钠的质量 (g)。

④ 比较方法 量取 30.00~35.00mL NaOH 标准溶液 (1mol/L), 加 50mL 无 CO_2 水及 2 滴酚酞指示液 (10g/L), 用配制好的盐酸溶液滴定, 近终点时加热至 80°C , 继续滴定至溶液呈粉红色。盐酸标准溶液浓度按下式计算

$$c(\text{HCl}) = \frac{V_1 c_1}{V}$$

式中 V_1 ——NaOH 标准溶液用量, mL;

c_1 ——NaOH 标准溶液的物质的量浓度, mol/L;

V ——盐酸溶液用量, mL。

任务三 误差、有效数字及数据处理

准确测定试样中各有关组分的含量是定量分析的重要任务。不准确的分析结果不仅会给生产带来较大的损失,甚至在科学上也可能得出错误结论。但是,在化学分析过程中,即使由一个仪器操作很熟练的人仔细进行测定,同时使用当前最精密的仪器,误差依然不可避免,它是客观存在的。故对于化学分析工作者来说,建立正确的误差和有效数字的概念,掌握分析和处理实验数据的科学方法十分必要。

一、误差

1. 误差的分类——系统误差和随机误差

根据误差产生的原因和性质,可将误差分为系统误差和随机误差两大类。

(1) 系统误差 系统误差又称可测误差,它是由化验操作过程中某种固定的原因造成的。系统误差具有单向性,即正负、大小都有一定的规律性,多次测定中会重复出现。其来源主要包括实验方法、所用仪器、试剂、实验条件的控制以及实验者本身的一些主观因素。

增加平行测定次数,采用数理统计的方法不能消除系统误差。系统误差的校正方法为: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实验,校正试剂误差;严格训练与提高操作人员的技术水平,以减少操作误差等。

(2) 随机误差 随机误差也称偶然误差,由某些难以控制、无法避免的偶然因素造成。随机误差的大小和正负都是不固定的。如操作中温度、湿度的变化等都会引起分析数据波动。偶然误差服从正态分布规律,具有下述特点:一定条件下,在有限次数测量值中,误差的绝对值不会超过一定界限;同样大小的正负值的偶然误差,几乎有相等的出现概率,小误差出现的概率大,大误差出现的概率小。

欲减少随机误差,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,多次测定结果的平均值应该更接近真实值。

当然,两种误差的划分不是绝对的,有时较难区别。随机误差比系统误差更具有普遍意义。实验过程中有时还会因过失而产生误差,如工作人员粗心而造成的溶液溅失、加错试剂、读错或记错数据、计算错误等等,它们都属于“过失误差”,操作时应尽量避免。

2. 误差的表示方法——准确度和精密度

准确度是指实验值与真实值接近的程度,它们的差别越小,即准确度越高,实验测定的误差越小;反之,差别越大,准确度越低,实验测定的误差越大。误差可以由两种方式来衡量:

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

$$\text{相对误差}(RE \text{ 或 } E\%) = \frac{\text{测定值}(X) - \text{真实值}(T)}{\text{真实值}(T)} \times 100\%$$

测得值大于真实值,误差为正值。否则,误差为负值。相对误差反映了误差在测定结果中所占百分数,具有实际意义。在此,真实值是一个相对概念,因为客观存在的真实值是难以获得的,实际工作中通常以“标准值”代替真实值。



为了获得可靠的分析结果，在实际工作中通常要对同一样品在相同条件下进行多次平行测定，然后以平均值作为最终测定结果。几次测定结果很接近就可以说明实验的精密度很高。所以精密度是指几次平行测定结果相互接近的程度。偏差用来衡量精密度高低：即

绝对偏差(d) = 单次测定值(x) - n 次测定结果的算术平均值($\bar{x}$)

$$\text{相对偏差}(d, \%) = \frac{\text{单次测定值}(x) - n \text{次测定结果的算术平均值}(\bar{x})}{n \text{次测定结果的算术平均值}(\bar{x})} \times 100\%$$

食品分析中常使用极差(R)来衡量测量数据的精密度。一组测量数据中，最大值($x_{\max}$)和最小值($x_{\min}$)的差值为极差，即 $R = x_{\max} - x_{\min}$ ，又称全距或范围误差，适用于少数几次测定中估计误差的范围，不足之处在于它未能利用全部测量数据。相对极差($R, \%$)为一组数据的极差与平均值的比：即

$$\text{相对极差}(R, \%) = \frac{R}{\bar{x}} \times 100\%$$

二、有效数字

1. 有效数字的使用

为了得到准确测定结果，在要求测量精度的前提下，还要正确记录数字的位数，因为数据位数不但表示数量的大小，还反映测量的精确程度。有效数字是指实际能测到的数字，其保留位数由分析方法和仪器的准确度决定，应使数值中只有一位可疑。除另外说明外，一般可理解为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。例如：12.5000g，是六位有效数字，它不仅表明试样的质量是12.5000g，还表示称量误差在 ± 0.0001 g，是用分析天平称量的；但若记录为12.50g，则表示试样是在台秤上称量的，其称量误差为 ± 0.01 g。另外，使用有效数字时，还有下述问题需注意。

(1) 有效数字的位数反映了测量的相对误差。如称取某试剂0.5320g，表示该试剂质量是 (0.5320 ± 0.0001) g，其相对误差(RE)为

$$RE\% = \frac{\pm 0.0001}{0.5320} \times 100\% \approx \pm 0.02\%$$

若少取一位有效数字，则该试剂的质量表示为 (0.532 ± 0.001) g，其相对误差为

$$RE\% = \frac{\pm 0.001}{0.5320} \times 100\% \approx \pm 0.2\%$$

从上述分析可看出，测量的准确度前者比后者高10倍。因此，记录实验数据时不能随意舍去最后位数的数字，即使是“0”。

(2) 有效数字位数与量使用的单位无关。如称得试样质量为12g，两位有效数字；用mg为单位时，还应保持两位有效数字，记做 1.2×10^4 mg；同样以kg为单位时可写为 1.2×10^{-2} kg或0.012kg。

(3) 数据中的“0”需做具体分析。整数中间的“0”，如10086中的“00”都是有效数字，后面的“0”，如3600，有效位数比较含糊，其有效数字位数可能是4、3或2位，须看具体情况，记录为 3.600×10^3 ， 3.60×10^3 或 3.6×10^3 会更清楚。小数中的“0”，可以是有效数字，也可以不是。如0.03820中，前面的两个“0”只起定位作用，不是有效数字，因为它们只与所取的单位有关，与测量的精密度无关；后面一个“0”才是有效数字。

(4) 简单的计数、分数或倍数，属于准确数或自然数，其有效位数是无限的。

(5) 分析化学中常遇到的pH、pK等，其有效数字的位数仅取决于小数部分数字的位

数, 整数部分只说明原数值的方次。如 $\text{pH}=2.49$, 表示 $[\text{H}^+]=3.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 是两位有效数字; $\text{pH}=13.0$ 表示 $[\text{H}^+]=1 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$, 有效数字一位。

2. 有效数字的修约和计算规则

各测量值的有效数字的位数确定后, 就要将其后面多余的数字舍弃。舍弃多余数字的过程称为“数值修约”, 应遵循的规则是“四舍六入五成双”。即当测量值中被修约的那个数字等于或小于 4 时, 舍去; 等于或大于 6 时, 进位; 等于 5 时, 规则的具体运用需进行下述说明:

① 5 之后的数字没有或全部为 0, 则应视保留的末位数是奇数还是偶数, 5 前为偶数应将 5 舍去, 5 前为奇数则将 5 进位。如 28.350, 28.250 修约为三位有效数字时分别为 28.4 和 28.2。

② 5 之后还有数字, 由于这个数字均系测量所得, 故可看出, 该数字总是比 5 大, 在这种情况下, 该数字以进位为宜。如 28.2501, 28.3501 修约为三位有效数字时分别为 28.3 和 28.4。

修约数字时, 只允许对原测量值一次修约到所需位数, 不能连续修约。如将 2.5491 修约为两位有效数字, 不能先修约为 2.55, 再修约为 2.6, 而是要一次修约到 2.5。在用计算机处理数据时, 对于运算结果, 亦应按照有效数字的计算规则进行修约。

在分析测定结果的计算中, 每个测量值的误差都要传递到最后结果, 因此需用有效数字的运算规则, 进行合理取舍修约, 再进行下一步计算。

(1) 加减运算 加减运算是各个数值绝对误差的传递, 所以应以参加运算的各数据中绝对误差最大的数据, 即小数点后位数最少的数值为修约标准, 确定最终结果的有效位数。

【例 1.7】 $10.15+0.0116+5.6903=?$

解: 绝对误差最大的数据为 10.15, 以此数据为修约标准

$$10.15+0.01+5.69=15.85$$

(2) 乘除运算 乘除运算是各个数值相对误差的传递, 所以应以参加运算的各数据中相对误差最大的数据, 即有效数字位数最少的数值为修约标准, 确定最终结果的有效位数。

【例 1.8】 $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782=?$

解: 相对误差最大的数据为 0.0121, 以此数据为修约标准

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

3. 化学分析工作中正确运用有效数字及其运算法则

(1) 正确记录测量数据 记录的数据一定要如实反映实际测量的准确度。例如, 分析天平可称至 $\pm 0.0001 \text{ g}$, 若称得某物质量为 0.2500 g , 必须记作 0.2500 g , 0.25 g 或 0.250 g 均是错误的。

(2) 正确确定样品用量, 选用适当的仪器 常量组成的分析测定常用质量分析或容量分析, 其方法的准确度一般可达 0.1% 。因此, 整个测定过程中每一步骤的误差应小于 0.1% , 如分析天平称取样品的质量一般应大于 0.2 g 。称取的试样质量大于 3 g 时, 用千分之一的天平即可满足称量准确度的要求, 称量误差小于 0.1% 。为使滴定时的读数误差小于 0.1% , 常量滴定管的刻度精度为 0.1 mL , 能估读至 $\pm 0.01 \text{ mL}$, 滴定剂的用量至少要大于 20 mL , 才能使滴定时的读数误差小于 0.1% 。

(3) 正确报告分析结果 分析结果的准确度要如实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 1.9】 分析煤中含硫量时,称量 3.5g,甲乙两人各做两次平行实验,报告结果为:甲, $S_1\% = 0.042\%$, $S_2\% = 0.041\%$;乙, $S_1\% = 0.04201\%$, $S_2\% = 0.04109\%$ 。上述报告哪一个可取?

$$\text{解: 称量相对误差}(RE) = \frac{\pm 0.1}{35} \times 100\% \approx \pm 3\%$$

$$\text{甲报告的相对误差}(RE) = \frac{\pm 0.001}{0.042} \times 100\% \approx \pm 2\%$$

$$\text{乙报告的相对误差}(RE) = \frac{\pm 0.00001}{0.04201} \times 100\% \approx \pm 0.02\%$$

从上述数据分析可看出,乙报告的相对误差是称量的相对误差的 1/100,显然不可能,不合理,甲报告可取。

(4) 正确掌握对准确度的要求 对测定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,对结果也毫无益处。常量组分测定常用的重量法与容量法,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 $\pm 2\% \sim \pm 30\%$,即可满足实际需要。

(5) 计算机运算结果中有效数字的取舍 计算机的使用很普遍,它给多位数计算带来很大方便。但记录计算结果时切勿照抄计算机上显示的全部数字,而是应该按照有效数字的修约和计算法则来确定所记录结果的有效数字位数的取舍。

三、数据处理

1. 测定结果中的可疑值

定量分析工作中,经常重复测定试样,然后求出平均值。但多次测量的数值是否都能参加平均值的计算,这需要进行进一步判断。对于化学分析,误差是客观存在的,对于每次的测定,即使尽量保证各部分实验条件完全一致,重复测定的多个结果也不能重合,存在一定的离散性是必然的。有时一组数据中会出现一两个明显大于或小于其余测定值的结果,这样的值通常被认为是可疑值。对于这些可疑值,首先应该从技术上设法弄清其出现的原因。若明确查出是操作过程中明显的失误引入,如称样时损失,溶样有溅出,滴定时滴定管漏液等等,不管此值怎样都应舍弃,不必进行统计检验。但是,有些数据出现异常的原因根本无从查起。此时,既不能轻易保留这些数值,也不能随便舍去,要对其进行统计检验,从统计学上给予判定方可最终取舍。

2. 可疑值取舍的判定

避免主观轻易取舍实验可疑值,而是根据统计学方法进行分析 and 判断,这才是化学分析工作者应有的科学态度。对于可疑值的取舍判定,常用的方法有下列几种。

(1) Q 检验法 Q 检验法为迪克森 (W. J. Dixon) 1951 年专为分析化学中少量观测次数 ($n < 10$) 提出的一种简易判据式。当测量次数为 3~10 次时,根据置信水平 (常用 90%),确定可疑数据取舍。

第一步:将一组测定值按从小到大的顺序排列

$$x_1 < x_2 < x_3 < \cdots < x_{n-1} < x_n;$$

第二步:计算 Q 值