

自动电位滴定法测定保健食品中钙检出限的确定

秦晓娟, 李 锦, 付志斌, 刘玉欣*, 燕 阔, 卢振敏

(河北省疾病预防控制中心, 石家庄 050021)

摘 要: **目的** 对自动电位滴定法测定保健食品中钙的检出限进行确定。**方法** 用自动电位滴定仪测定含钙保健食品中的钙含量, 通过 5 种不同的方法计算检出限。**结果** 自动电位滴定法测定保健食品中钙检出限的计算采用空白标准偏差法, 得到检出限为 0.002 g/100 g 或 0.002 g/100 mL。**结论** 空白标准偏差法确定本方法的检出限较合理, 可信度相对较高。

关键词: 自动电位滴定法; 钙; 检出限

Determination of detection limit of calcium in health care products by automatic potentiometric titration

QIN Xiao-Juan, LI Jin, FU Zhi-Bin, LIU Yu-Xin*, YAN Kuo, LU Zhen-Min

(Hebei Province Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China)

ABSTRACT: Objective To determine the detection limit of calcium in health care products by automatic potentiometric titration. **Methods** The content of protein in health care products was determined by automatic potentiometric titration. The detection limit was calculated by 5 different methods. **Results** The blank standard deviation method was used to calculate the detection limit of calcium in health food by automatic potentiometric titration. The detection limit was 0.002 g/100 g or 0.002 g/100 mL. **Conclusion** The blank standard deviation method is more reasonable to determine the detection limit of this method and it has higher reliability.

KEY WORDS: automatic potentiometric titration; calcium; detection limit

0 引 言

检出限一般分为方法检出限和仪器检出限。通常所说的检出限指方法检出限。文献^[1-4]多报道光谱法检出限的测算方法, 对电位滴定法检出限的详细分析和探讨鲜有报道。目前我国尚未对检出限计算方法做出统一规定。并且同一方法在应用过程中, 分析条件和污染不能固定, 加上计算方法的不同, 可能会出现不同的检出限^[5]。陈云南等^[6]用电位滴定法测定水中高锰酸盐指数, 用滴定法计算方法的检出限。赵如琳等^[7]用硫氰酸钾-自动电位滴定法测定锡铅焊料中银, 测定 11 次低浓度银溶液的相对标准偏差, 用 3s/k 法(即 3 倍相对标准偏差

与校准曲线斜率的比值)确定方法的检出限, 戴兴德等^[8]在重铬酸钾自动电位滴定法测定有效氯方法的建立中也采用此法求得检出限。刘炜等^[9]用电位滴定法分析测定青霉素类抗生素时, 通过绘制 E-log[Hg²⁺]曲线计算检出限。叶树才等^[10-12]在用电位滴定法测定废水中化学需氧量、氯离子的研究中, 采用空白标准偏差法计算电位滴定法检出限。

本研究在 DB13/T 5016—2019《保健食品中钙的测定 自动电位滴定法》^[13]地方标准制定过程中, 用多种方法对电位滴定法的检出限进行了实验, 并参照 HJ 168—2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》^[14]附录 A 给出的检出限的计算方法, 结合检出限的

*通信作者: 刘玉欣, 主任技师, 主要研究方向为食品及饮用水质量与安全检测技术。E-mail: hbcdc1208@163.com

*Corresponding author: LIU Yu-Xin, Senior Technologist, Hebei Province Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China. E-mail: hbcdc1208@163.com

定义,对自动电位滴定法测定保健食品中的钙的检出限进行分析和确定,以期为电位滴定法检出限的测定方法提供借鉴和参考。

1 材料与方 法

1.1 仪器及试剂

809 自动电位滴定仪[配 Metrohm 钙复合电极(内充液为 1 mol/L NH_4NO_3 溶液),瑞士 Metrohm 公司];AL204-IC 分析天平(美国 Mettler Toledo 公司);SX2-5-12 马弗炉(天津市东丽实验电炉厂)。

氢氧化钠、硫化钠、柠檬酸钠(分析纯,天津市永大化学试剂开发中心);盐酸(优级纯,北京化工厂);乙二胺四乙酸二钠标准溶液(0.05 mol/L)[编号为 GBW(E)080459,中国计量科学院]:使用时稀释 5 倍。

样品:市售某品牌含钙保健食品。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器条件

DET 动态滴定模式;电位分辨率:0.1 mV;滴定管加液单元:10 mL。

1.2.2 样品前处理及测定

准确称取混合均匀试样 2 g 于坩埚中,经炭化、550 °C 灰化,用盐酸溶液(1:1, V:V)溶解并转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。准确吸取 1.0 mL 试样消化液于 100 mL 滴定杯,加 0.5 mL 硫化钠溶液,1 mL 柠檬酸钠溶液,10 mL 氢氧化钠溶液,加水至 50 mL,以 0.01 mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液作为滴定剂,将滴定头和钙复合电极放入试样溶液中,开始滴定,仪器自动识别滴定终点,记录结果^[13]。同时做试剂空白实验。

2 结果与分析

本研究分别采用滴定法^[14]、标准曲线法^[14]、依据电极出厂证书给出值、滴定突跃范围、空白标准偏差法^[14]进行检出限的测算及实验。

2.1 滴定法

滴定法一般根据所用的滴定管产生的最小液滴的体

积来计算,计算公式(1)为:

$$MDL = k\lambda \frac{\rho V_0 M_1}{M_0 V_1} \quad (1)$$

式中: λ —被测组分与滴定液的摩尔比; ρ —滴定液的质量浓度, g/mL; V_0 —滴定管所产生的最小液滴体积, mL; M_0 —滴定液的摩尔质量, g/mol; V_1 —被测组分的取样体积, mL; M_1 —被测项目的摩尔质量, g/mol; k —当为一次滴定时, $k=1$; 反滴定时, $k=2$ 。

本实验中, $\lambda=1$; $\rho=3.7224 \times 10^{-3}$ g/mL; $M_0=372.24$ g/mol; $V_1=1.0$ mL; $M_1=40.08$ g/mol。本研究滴定管加液单元为 10 mL,根据仪器使用说明,滴定管步进为 1/10000,即每次最小加液体积为滴定管加液单元的万分之一,故 $V_0=10/10000=0.001$ mL。由此计算出检出限为 0.4 mg/L。

2.2 标准曲线法

配制 Ca^{2+} 浓度为 18~1800 mg/L 的标准溶液系列,分别测定各浓度的电极电位,绘制 $E-\log[\text{Ca}^{2+}]$ 曲线,该校准曲线符合能斯特方程(详见表 1)。当校准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时,其交点所对应的浓度值即为该方法的检出限。绘制 $E-\log[\text{Ca}^{2+}]$ 曲线,所得方程为 $Y=12.51X-171.7$,空白溶液电位为 -217.4 mV,按上述方法得出该方法的检出限为 0.0002 mg/L。

2.3 电极出厂证书给出值计算检出限

查询该电极出厂证书,其最低检测浓度为 5×10^{-7} mol/L。结合实验方法,称样量 2 g(或 2 mL),样品处理后,定容至 100 mL,取 1.0 mL 进行测定。由此计算出方法定量限为 0.0001 g/100 g 或 0.0001 g/100 mL,3 倍的检出限可以作为定量限^[15],则检出限为 $0.0001/3=0.00003$ g/100 g 或 0.00003 g/100 mL。

2.4 按照滴定曲线突跃范围计算检出限

通过滴定曲线突跃范围内滴定剂体积的变化来计算方法检出限。对浓度为 100 mg/L 的 Ca^{2+} 标准溶液进行电位滴定。通过观察每一条滴定曲线,以滴定曲线中突跃部分的起点(V_1)和终点(V_2)对应的体积变化来计算方法的定量限(limits of quantification, LOQ)(详见表 2)。这种计算方式得到方法的定量限为 0.0072 g/100 g,则检出限为 $0.0072/3=0.0024$ g/100 g。

表 1 Ca^{2+} 标准系列浓度及电位
Table 1 The concentration and potential of Ca^{2+} standard series

Ca^{2+} 浓度/(mg/L)	18	36	72	180	900	1200	1800
$\log[\text{Ca}^{2+}]$	1.255	1.556	1.857	2.255	2.954	3.079	3.255
电位 E/mV	-154.8	-153.1	-148.7	-144.4	-135.1	-133	-130.4

2.5 空白标准偏差法

按照样品分析的全部步骤, 重复 n 次($n \geq 7$)空白实验, 将各测定结果换算为样品中的浓度或含量, 计算 n 次平行测定的标准偏差, 按公式 $MDL=t(n-1,0.99) \times S$ 计算方法检出限。其中, MDL —方法检出限; n —样品平行测定次数; t —自由度, 为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t 分布(单侧); S — n 次平行测定的标准偏差。按照样品分析步骤, 重复 11 次空白实验。测定结果如表 3 所示。

由此计算出本方法检出限 $MDL=t_{(10,0.99)} \times S=2.764 \times 0.00072\% = 0.002\%$ 。本方法计算的检出限要求任意测定值之间可允许的差异范围为“空白实验测定值的均值 \pm 估计检出限的 $1/2$ ”以内。即允许的差异范围为 (0.00148 ± 0.001) , 经检验 11 次空白测定值的差异最大值为 0.00122, 在方法要求的差异范围内。最终得出该方法的检出限为 0.002 g/100 g 或 0.002 g/100 mL。

3 结论与讨论

本研究通过不同的计算方法, 从不同的角度、不同的侧重点对电位滴定法测定保健食品中钙的方法检出限进行分析。滴定法适用于手工滴定使用滴定管方法, 用肉眼判断一滴滴定液引起的终点颜色变化; 标准曲线法计算检出限的方法针对离子选择电极法测定未知物; 电极出厂证书给出值计算检出限, 只是单纯电极的检出限, 未考虑滴定仪器的电器设备情况及样品前处理过程。本研究认为滴定曲线突跃范围计算实验的定量限, 由此计算检出限, 与空白标准偏差法计算结果基本吻合, 但是没有相应的标准文本的支持。空白实验包括从样品处理、消化、滴定整个实验过程的信息, 每次实验均应有空白样品, 因此本方法最终确定用空白标准偏差法计算方法的检出限。

表 2 滴定曲线突跃部分体积变化
Table 2 Change in volume of abrupt part of titration curve

编号	V_1/mL	V_2/mL	$\Delta V/\text{mL}$	定量限/(g/100 g)	平均定量限/(g/100 g)
1	2.9855	3.2080	0.2225	0.0089	
2	2.8846	3.0924	0.2078	0.0083	
3	2.2531	2.3862	0.1331	0.0053	
4	2.0657	2.2043	0.1386	0.0056	
5	2.5727	2.8100	0.2373	0.0095	
6	3.2781	3.4686	0.1905	0.0076	0.0072
7	2.0758	2.2465	0.1707	0.0068	
8	2.8724	3.0119	0.1395	0.0056	
9	3.3183	3.5067	0.1884	0.0076	
10	2.7603	2.9439	0.1836	0.0074	
11	2.7313	2.9041	0.1728	0.0069	

表 3 空白实验测定结果($n=11$)
Table 3 Testing results of blank ($n=11$)

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
测定值($\times 10^{-3}\%$)	1.20	2.40	2.40	2.00	0.80	0.80	2.00	2.24	0.80	0.80	0.80
平均值($\times 10^{-3}\%$)	1.48										
标准偏差($\times 10^{-4}\%$)	7.2										

参考文献

[1] 文慧, 刘珣, 张尚青, 等. 比率荧光法传感 pH 检出限的探讨[J]. 分析化学, 2019, 47(4): 597-604.
WEN H, LIU X, ZHANG SQ, et al. Discussion on definition of detection limit for ratio fluorescence pH sensing methods [J]. Chin J Anal Chem,

2019, 47(4): 597-604.

[2] 蒲玲, 姜虹, 李萌, 等. 吸收型冷原子测汞仪检出限检定的问题讨论及建议[J]. 计量与测试技术, 2016, 43(11): 68-69.
PU L, JIANG H, LI M, et al. Discussion and suggestion on the problem of the detection limit of the absorption type cold atomic mercury analyzer [J]. Measure Test Technol, 2016, 43(11): 68-69.

- [3] 赖永忠, 黄意敏. 顶空-气相色谱/质谱法检测水质中 56 种挥发性有机物的方法检出限筛选方法探讨[J]. 化学试剂, 2020, 42(8): 948-953.
LAI YZ, HUANG YM. Screening method for detection limits of 56 volatile organic compounds in environmental water by headspace-gas chromatography /mass spectrometry [J]. Chem Reag, 2020, 42(8): 948-953.
- [4] 贾离离, 祁志红, 彭立军, 等. 超高效液相色谱仪检出限计算方法的比较分析[J]. 现代食品科技, 2018, 37(4): 212-217.
JIA LL, QI ZH, PENG LJ, *et al.* Comparison analysis of the calculation methods of detection limit for UPLC [J]. Mod Food Technol, 2018, 37(4): 212-217.
- [5] 黄葵, 李天明, 黄安模. 检出限和检验结果表示的商榷[J]. 中国公共卫生, 2001, 17(2): 174.
HUANG K, LI TM, HUANG AM. Discussion of detection limit and inspection result representation [J]. Chin Pub Heal, 2001, 17(2): 174.
- [6] 陈云南, 黄菲, 赵红, 等. 电位滴定法测定水中高锰酸盐指数[J]. 四川环境, 2012, 31(1): 42-45.
CHEN YN, HUANG F, ZHAO H, *et al.* Determination of permanganate index in water by potentiometric titration [J]. Sichuan Environ, 2012, 31(1): 42-45.
- [7] 赵如琳, 黄劲松, 张红玲. 硫氰酸钾-自动电位滴定法测定锡铅焊料中银[J]. 分析试验室, 2015, 34(5): 545-548.
ZHAO RL, HUANG JS, ZHANG HL. Determination of silver in tin-Lead solder by potassium thiocyanate by automatic potentiometric titration [J]. Anal Lab, 2015, 34(5): 545-548.
- [8] 戴兴德, 白莹, 张小林. 重铬酸钾自动电位滴定法测定有效氯方法的建立[J]. 中国消毒学杂志, 2018, 35(2): 88-90.
DAI XD, BAI Y, ZHANG XL. Establishment of potassium dichromate automatic potentiometric titration method for the determination of effective chlorine [J]. Chin J Disinfect, 2018, 35(2): 88-90.
- [9] 刘炜, 杜增辉, 张筱红, 等. 硫酸亚汞电极的研制与电位滴定法分析测定青霉素类抗生素[J]. 药品质量与检验, 2002, 37(4): 294-298.
LIU W, DU ZH, ZHANG XH, *et al.* Preparation of mercurous sulfate reference electrode and its analytical application on penicillins [J]. Chin Pharm J, 2002, 37(4): 294-298.
- [10] 叶树才, 陈志红. 微波消解-自动电位滴定仪测定废水中化学需氧量[J]. 广东化工, 2009, 36(195): 222-224.
YE SC, CHEN ZH. Detect COD_{Cr} in waste water with microwave digestion-AEP titrimeter [J]. Guangdong Chem Ind, 2009, 36(195): 222-224.
- [11] 王婷. 自动电位滴定法测定水和废水中的氯化物[J]. 广东化工, 2013, 41(14): 162-163.
WANG T. Determination of chloride in water and waste - water by automatic potentiometric titrimeter [J]. Guangdong Chem Ind, 2013, 41(14): 162-163.
- [12] 李莉, 郑璇, 赵彬, 等. 自动电位滴定仪测定氯化物的探讨[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(4): 104-106.
LI L, ZHENG X, ZHAO B, *et al.* Determination of chloride with automatic potentiometric titration [J]. Environ Sci Technol, 2012, 35(4): 104-106.
- [13] DB13/T 5016—2019 保健食品中钙的测定 自动电位滴定法[S].
DB13/T 5016—2019 Determination of calcium in health food-Automatic potentiometric titration [S].
- [14] HJ 168—2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].
HJ 168—2010 Environmental monitor-Technical guidelines for developing and revising standards of analysis methods [S].
- [15] 鲁静, 付凌燕, 王旭. 质量分析方法验证中检出限和定量限测定方法探讨[J]. 中国药品标准, 2012, 13(1): 33-35.
LU J, FU LY, WANG X. Discussion on detection limit and quantitative limit in the verification of quality analysis method [J]. Drug Stand Chin, 2012, 13(1): 33-35.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



秦晓娟, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品理化检验。

E-mail: lanye1987032@126.com



刘玉欣, 主任技师, 主要研究方向为食品及饮用水质量与安全检测技术。

E-mail: hbcdc1208@163.com