

# DB13

## 河北省地方标准

DB 13/T 5016—2019

---

### 保健食品中钙的测定 自动电位滴定法

2019 - 07 - 04 发布

2019 - 08 - 01 实施

河北省市场监督管理局 发布



## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由河北省疾病预防控制中心提出。

本标准由河北省卫生健康委员会归口。

本标准起草单位：河北省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人：刘玉欣、秦晓娟、付志斌、李锦、燕阔、卢振敏、常凤启。



# 保健食品中钙的测定 自动电位滴定法

## 1 范围

本标准规定了自动电位滴定法测定保健食品中钙含量的原理、试剂和材料、仪器设备、分析步骤、分析结果的表述、精密度、定量限。

本标准适用于补充钙的保健食品中钙含量的测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB 5009.92 食品安全国家标准 食品中钙的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

## 3 原理

试样经过处理后制备成溶液，选用钙复合电极（或等效电极）与被测溶液组成工作电池。在强碱性（ $\text{pH}=12\sim 13$ ）条件下，以乙二胺四乙酸二钠（EDTA）滴定，钙与EDTA形成络合物。随着滴定剂的加入，待测钙离子浓度不断减小，电极电位随之变化。在滴定终点时，溶液中钙离子全部与EDTA形成络合物引起电极电位的突跃。根据电极电位突跃发生时所消耗EDTA的量计算试样中钙的含量。

## 4 试剂和材料

除非另有规定，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为GB/T 6682规定的三级水。

### 4.1 试剂

4.1.1 氢氧化钠(NaOH)。

4.1.2 硫化钠( $\text{Na}_2\text{S}$ )。

4.1.3 柠檬酸钠( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。

4.1.4 盐酸(HCl,  $\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$ ): 优级纯。

4.1.5 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$ ): 优级纯。

4.1.6 乙二胺四乙酸二钠(EDTA,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。

### 4.2 试剂配制

4.2.1 硝酸溶液(1+99): 吸取 10 mL 硝酸, 加入 990 mL 水中, 混匀。

4.2.2 盐酸溶液(1+1): 量取 500 mL 盐酸, 加入 500 mL 水中, 混匀。

4.2.3 氢氧化钠溶液(2.5 mol/L): 称取 100 g 氢氧化钠, 用水溶解并稀释至 100 mL, 混匀。

4.2.4 硫化钠溶液(10 g/L): 称取 1 g 硫化钠, 用水溶解稀释至 100 mL, 混匀。

4.2.5 柠檬酸钠溶液(0.05 mol/L): 称取 14.7 g 柠檬酸钠, 用水溶解并稀释至 1000 mL, 混匀。

### 4.3 标准滴定溶液配制

4.3.1 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(0.05 mol/L): 按GB/T 601的规定配制和标定。

4.3.2 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(0.01 mol/L): 准确吸取乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(4.3.1) 20.00 mL于100 mL容量瓶中, 用水定容至刻度, 摇匀。临用现配。

## 5 仪器设备

5.1 自动电位滴定仪: 电位范围-1200 mV~1200 mV, 电位分辨率 0.1 mV, 配钙复合电极(或等效电极)。

5.2 分析天平: 感量为 0.01 g, 0.001 g 和 0.0001 g。

5.3 微波消解系统: 配聚四氟乙烯消解内罐。

5.4 马弗炉。

5.5 电热板或电热炉。

## 6 分析步骤

### 6.1 试样制备

#### 6.1.1 固体样品

取不少于20g样品于研钵中, 粉碎, 研磨至粉末。

#### 6.1.2 液体样品

取不少于20g样品, 混匀。

### 6.2 试样消解

按GB 5009.92中规定的方法消解, 同时作空白试验。

### 6.3 试样测定

根据钙的含量, 准确吸取试样消化液及空白溶液于100 mL滴定杯中, 加0.5 mL硫化钠溶液(4.2.4), 1 mL柠檬酸钠溶液(4.2.5), 10 mL氢氧化钠溶液(4.2.3), 加水至50 mL, 以EDTA标准滴定溶液(4.3.2)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。

注: 滴定用试样消化液的体积参考附录A规定。对于空白试验或消耗滴定剂体积过小的滴定反应, 可考虑将滴定参数中最小加液量、最大加液量均设置为较低的数值再进行实验, 以得到曲线更平滑、突跃更明显的实验数据。或增大取样量。

## 7 分析结果的表述

样品中钙的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{C \times (V_1 - V_0) \times V_2 \times 40.08}{m \times V_3 \times 1000} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X ——试样中钙的含量，单位为克每百克或克每百毫升（g/100g 或 g/100mL）；

C ——EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_1$  ——滴定试样溶液时所消耗的EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_0$  ——滴定空白溶液时所消耗的EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_2$  ——试样消化液的定容体积，单位为毫升（mL）；

1000 ——mL转换为L的换算系数；

m ——试样质量或移取体积，单位为克或毫升（g或mL）；

$V_3$  ——滴定用试样消化液的体积，单位为毫升（mL）；

40.08 ——钙的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

计算结果保留三位有效数字。

## 8 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的5%。

## 9 定量限

以称样量2 g（或2 mL），样品处理后，定容至100 mL，按6.3步骤取50 mL进行测定，方法的检出限为0.002 g/100 g或0.002 g/100 mL，定量限为0.006 g/100 g或0.006 g/100 mL。