

实验技术与方法

容量法测定保健食品中钙的不确定度分析

肖香兰¹ 田庆民²

(1. 北京市疾病预防控制中心营养与食品卫生所,北京 100013;

2. 北京市丰台区疾病预防控制中心业务部,北京 100071)

摘要:依据容量法测定保健食品中钙的含量,分析了测量不确定度的主要来源,即滴定管不确定度和移液管不确定度,计算得到食品中钙的测定结果的合成标准不确定度为 0.012%,伸展不确定度为 0.03%。

关键词:保健食品;钙;不确定度

Evaluation on the Uncertainty of Calcium in Health Food Determined by Volumetric Analysis

XIAO Xiang-lan, TIAN Qing-min

(Institute of Nutritional and Food Hygiene, Beijing CDC, Beijing 100013, China)

Abstract: The calcium content of health food was determined by volumetric analysis. The main source of uncertainty on detection was analyzed, including the uncertainty of calibrated burette and pipette. The compound standard uncertainty of calcium determination was 0.012%, the extended uncertainty was 0.03%.

Key words: Dietary Supplements; Calcium; Uncertainty Evaluation

参考文献

[1] 沈莹. 单核细胞增生性李斯特菌在食品安全中的研究近况[J]. 中国热带医学, 2008, 8(3): 484-487.

[2] 巢国祥, 焦新安, 徐勤, 等. 8类食品单核细胞增生李斯特菌流行特征及耐药性状研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(5): 19-521.

[3] 沈红, 蒋兴祥, 赵霞, 等. 食品中单核细胞增生性李斯特氏菌检测及污染现状分析[J]. 中国人兽共患病学报, 2007, 23(4): 417.

[4] PARK Y S, LEE S R, KIM Y G. Detection of *Escherichia coli* O157 H7, *Salmonella* spp., *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes* in Kimchi by Multiplex Polymerase Chain Reaction (mPCR) [J]. Journal of Microbiology, 2006, 44(1): 92-97.

[5] WHO. Food safety and foodborne illness [EB/OL]. http: www.who.int/intfs/en/fact237, html, 2002.

[6] WHO. WHO global strategy for food safety[S]. 2002.

[7] 金莉莉, 王芳, 郭振坤, 等. 食品中单核增生李斯特氏菌检测研究进展[J]. 微生物学杂志, 2001, 21(2): 63-65.

[8] 张淑红, 吴清平, 张菊梅, 等. 显色培养基在几种食源性致病菌快速检测中的应用[J]. 微生物学通报, 2006, 33(6): 108-111.

[9] 韩斌, 刘战民, 高海燕, 等. 单核细胞增生李斯特菌的检测技术[J]. 中国生物工程杂志, 2008, 28(6): 125-128.

[10] KOO K, JAYKUS L A. Detection of *Listeria monocytogenes* from a model food by fluorescence resonance energy transferbased PCR with an asymmetric fluorogenic probe set[J]. App 1 Environ Microbiol, 2003, 69(2): 1082-1088.

[11] LIU D Y. Identification, subtyping and virulence determination of *Listeria monocytogenes*, an important foodborne pathogen[J]. Journal of Medical Microbiology, 2006, 55: 645-659.

[12] 陈敏, 王颖, 顾其芳, 等. 食品中李斯特菌快速检测方法的建立与研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(3): 286-287.

[13] 居建华, 叶虹, 顾伟忠, 等. 应用不同培养基检测单增李斯特菌结果比较[J]. 上海预防医学, 2008, 20(1): 23-24.

[14] 杜萍, 王心祥, 付竹霓. 食源性疾病及食源性疾病微生物的监测是全球性工作[J]. 医学动物防制, 2008, 24(3): 221-222.

[15] 崔京辉, 李达, 王永全, 等. 2004 - 2005 年北京市食品中单核细胞增生性李斯特菌的污染情况调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(12): 1508-1509.

[16] 陆屹. 2003 年上海市部分食品中食源性致病菌污染情况分析[J]. 上海预防医学杂志, 2004, 16(9): 449-4511.

[17] 梅玲玲, 程苏云, 朱敏, 等. 2000 - 2004 年浙江省食品中单核李斯特菌污染状况调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(7): 784-8151.

[18] 宋曼丹, 倪汉忠, 杨冰, 等. 广东省食品中单核细胞增生李斯特菌污染状况调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 4(1): 81-82.

[19] 李秀桂, 吕素玲, 唐振柱, 等. 2002 - 2004 年广西食品中单核细胞增生李斯特氏菌的监测[J]. 广西预防医学, 2005, 11(3): 140-142.

[20] 马弋, 吴杨, 吕斌, 等. 湖北省食品中李斯特氏菌污染现状分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2003, 15(3): 222-223.

[收稿日期: 2009 - 03 - 16]

中图分类号: R15; R155; Q93-332; R194; TS207.4 文献标识码: B 文章编号: 1004 - 8456(2009)04 - 0361 - 04

作者简介: 肖香兰 女 主管检验技师



钙是人体中含量最多的无机元素,对人体所有细胞功能的发挥起着重要的生理调节作用。人体获取钙元素的主要渠道是食品,测量食品中钙含量测量结果的准确性,直接影响到人每天钙的摄入量是否达到要求。目前有关食品中钙的不确定度分析的报道较少,测量不确定度就是对测量结果质量的定量表征,因此分析测量不确定度是非常必要的^[1]。

1 材料与方法

1.1 仪器

电热板,分析天平。

1.2 试剂

浓硝酸、浓高氯酸,购自北京市化学试剂公司; 0.05 mol/L EDTA 标准溶液购自国家标准物质中心。

1.3 样品

某公司含钙保健食品。

1.4 实验方法

1.4.1 实验原理 钙与氨羧络合剂能定量地形成金属络合物,其稳定性较钙与指示剂所形成的络合物为强。在适当的 pH 值范围内,以氨羧络合剂 EDTA 滴定,在达到当量点时,EDTA 就自指示剂络合物中夺取钙离子,使溶液呈现游离指示剂的颜色(终点),根据 EDTA 络合剂用量,可计算钙的含量^[2]。

1.4.2 实验步骤 精确称取混匀的干试样 0.5 g ~ 1.5 g,湿样 2.0 g ~ 4.0 g 于 150 ml 锥形瓶中,加硝酸 15 ml,高氯酸 2.0 ml 至电热板上加热消化直至无色透明为止,放冷,加 10 ml 纯水,加热以除去多余的硝酸,待消化液中接近 1.0 ml 时取下放冷,用纯水转移至 25 ml 容量瓶中。

取适量混匀的消化液 1.0 ml 及空白液于锥形瓶中,加 1 滴氰化钠溶液和 0.1 ml 柠檬酸钠溶液,加 2.0 ml (1.25 mol/L 氢氧化钾)溶液,加 3 滴钙红指示剂,用 0.025 mol/L EDTA 溶液滴定,至指示剂由紫红色变蓝为止。

1.5 数学模式

$$X = V \times M_{Ca} \times V_2 \times C \times 100 / M_0 \times V_1$$

式中: X ——钙的含量, %; V ——样品消耗 EDTA 标准溶液的体积, ml; M_{Ca} ——钙的摩尔质量, g/mol; M_0 ——样品的质量, g; V_1 ——测定体积, ml; V_2 ——定容体积, ml。C ——EDTA 标准液的浓度, mol/L。

2 结果

2.1 样品消耗 EDTA 溶液体积的不确定度

2.1.1 滴定管体积的不确定度 25 ml 滴定管允许误差为 (± 0.040) ml; B 类不确定度,按均匀分布转

换成标准偏差为 $0.040/\sqrt{3} = 0.023$ ml。

2.1.2 滴定管滴定时的变动性 通过重复称量进行统计,重复 10 次统计出的标准偏差为 0.016 ml。

2.1.3 滴定管和溶液的温度与校正时温度不同引起的体积不确定度 假设差² 对水体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 则 95 % 置信概率时体积变化的区间为 $\pm 25 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4} = (\pm 0.0105)$ ml,按均匀分布转换成标准偏差为 $0.0105/1.96 = 0.0054$ ml

以上三项合成得: $U(V) = [0.023^2 + 0.016^2 + 0.0054^2]^{1/2} = 0.029$ ml。

2.2 样品称量的不确定度

2.2.1 称量的变动性 根据历史记载,在 50 g 以内,变动性标准偏差为 0.07 mg。

2.2.2 天平校正产生的不确定度 检定证书给出的在 95 % 置信概率时为 (± 0.1) mg,按正态分布转换成标准偏差为 $0.1/1.96 = 0.051$ mg。

以上两项合成得: $U(m) = [0.07^2 + 0.051^2]^{1/2} = 0.087$ mg = 0.000087 g。

2.3 EDTA 标准溶液产生的不确定度

EDTA 标准溶液浓度为 0.025 mol/L ± 0.0001 mol/L,按均匀分布转换为标准偏差,则 $S =$ 引用不确定度/ $\sqrt{3}$,见表 1。

表 1 EDTA 标准溶液的不确定度

量值	引用不确定度	相对标准不确定度
0.025 mol/L	0.0001 mol/L	5.8×10^{-5}

$U(C) = [0.000058^2]^{1/2} = 0.000058$ mol/L。

2.4 钙摩尔质量的不确定度

依据 IUPAC 发布的相对原子质量,按均匀分布转换为标准偏差,属于 B 类不确定度, $S =$ 引用不确定度/ $\sqrt{3}$,见表 2。

表 2 钙原子量的标准偏差

元素	相对原子质量	引用不确定度	相对标准不确定度
Ca	40.078	± 0.0001	5.8×10^{-5}

$U(M_{Ca}) = [0.000058^2]^{1/2} = 0.000058$ g/mol。

2.5 1 ml 移液管及消化液定容至 25 ml 容量瓶产生的不确定度

移液管及容量瓶和溶液的温度与校正时温度不同引起的体积不确定度。假设差² 对水体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 则 95 % 置信概率时体积变化的区间分别为 $\pm 1 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4} = \pm 0.00042$ ml 和 $\pm 25 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4} = \pm 0.0105$ ml,按均匀分布转换成标准偏差分别为 $0.00042/1.96 = (\pm 0.000214)$ ml 和 $0.0105/1.96 = (\pm 0.0054)$ ml,见表 3。

表3 移液管和容量瓶的不确定度

仪器	标准不确定度	相对标准不确定度
1 ml 移液管	0.008	8.0×10^{-3}
25 ml 容量瓶	0.030	1.2×10^{-3}

$$U(V_1) = [0.000214^2 + 0.008^2]^{1/2} = 0.008 \text{ ml};$$

$$U(V_2) = [0.0054^2 + 0.0012^2]^{1/2} = 0.0055 \text{ ml}.$$

2.6 求总相对标准偏差

由各不确定度分量的相对标准偏差,求出总相对标准偏差,即 $U(X)/(X) = [(8.0 \times 10^{-3})^2 + (1.4 \times 10^{-6})^2 + (8.0 \times 10^{-3})^2 + (2.2 \times 10^{-4})^2 + (3.0 \times 10^{-5})^2 + (2.3 \times 10^{-3})^2]^{1/2} = 0.012\%$,见表4。

表4 计算钙浓度的不确定度的有关量值

不确定度分量	量值	标准偏差	相对标准偏差
V	3.520 ml	0.028 ml	8.0×10^{-3}
M_{Ca}	40.078 g/mol	0.000058 g/mol	1.4×10^{-6}
V_1	1.000 ml	0.008 ml	8.0×10^{-3}
V_2	25.000 ml	0.0055 ml	2.2×10^{-4}
M	2.859 g	0.000087 g	3.0×10^{-5}
C	0.025 mol/L	0.000058 g/mol	2.3×10^{-3}

2.7 伸展不确定度

取包含因子 $K=2$,则伸展不确定度为 $U(X) = KUC(X) = 2 \times 0.012 = 0.024\%$ 约为 0.03% 。

2.8 某保健食品中钙含量的结果表示

用已知浓度的 EDTA 标准溶液滴定保健食品中钙的含量,对样品进行 6 次平行滴定,滴定结果为 3.51、3.56、3.55、3.48、3.50 和 3.53 mL,平均值为 3.52 mL,标准偏差为 0.0125。计算出保健食品中钙的含量为 3.08%,结果表示为 $X = \bar{X} \pm U(X) = 3.08\% \pm 0.03\%$ 。

3 讨论

依据 GB/T 5009.92—2000 测定保健食品中钙的含量为 3.08%,合成标准不确定度为 0.012%,伸展不确定度为 0.03%,由以上分析可见,其测量不确定度的主要来源为测定时使用的滴定管和移液管引入的不确定度。

参考文献

- [1] 全国化工标准物质委员会. 分析测试质量保证[M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2004: 510-594.
- [2] GB/T 5009.92—2003. 食品卫生理化检验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 657-659.
- [3] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度的评估与表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2005: 32-50.

[收稿日期: 2009-03-08]

中图分类号: TS218; O614.231 文献标识码: B 文章编号: 1004-8456(2009)04-0364-03

卫生部等 6 部局关于含库拉索芦荟凝胶食品标识规定的公告

(2009 年 第 1 号公告)

为规范含库拉索芦荟凝胶食品的标识,保护消费者的健康权益,根据《食品卫生法》和《新资源食品管理办法》的相关要求,对含库拉索芦荟凝胶食品的标识作出规定。现公告如下:

一、芦荟产品中仅有库拉索芦荟凝胶可用于食品生产加工。新资源食品库拉索芦荟凝胶来源于库拉索芦荟叶片的可食用部位凝胶肉,是以库拉索芦荟叶片为原料,经沥醃清洗、去皮、漂烫、杀菌等步骤制成的无色透明至乳白色凝胶,可用于各类食品,每日食用量应不大于 30 克。但是,孕妇、婴幼儿不宜食用。

二、添加库拉索芦荟凝胶的食品必须标注“本品添加芦荟,孕妇与婴幼儿慎用”字样,并应当在配料表中标注“库拉索芦荟凝胶”。

三、添加库拉索芦荟凝胶的食品包装主视页面或食品名称可选择仅标注“芦荟”字样,标识内容不应误导消费者。

四、企业应在企业标准中对添加库拉索芦荟凝胶的食品的每日食用量作出规定。若无法确保消费者芦荟日摄入量在安全范围内,应在包装上标注每日食用量警示语。

五、含芦荟的保健食品应当按照保健食品相关规定进行管理。

自 2009 年 9 月 1 日起,生产和市场销售的含库拉索芦荟凝胶的食品应当符合上述规定。

特此公告。

卫生部 工业和信息化部 农业部
工商总局 质检总局 食品药品监督管理局
二 九年二月六日