

◆分析与检测◆

光度滴定法测定饲料级磷酸二氢钙的钙含量

陈雨, 文丹妮, 杨璧媛, 张健梅

(瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 福泉 550501)

[摘要] 将饲料级磷酸二氢钙按照GB 22548—2017方法前处理后, 通过自动电位滴定仪用EDTA对其进行络合滴定。光度电极作为指示电极, 以特定波长光照射待测液, 将滴定过程中颜色变化引起的光信号变化转换为电信号变化, 通过滴定仪上电位的突跃找到滴定终点, 从而实现用光度滴定法测定饲料级磷酸二氢钙的钙含量。本方法相对标准偏差小于0.6%, 测定结果与国标法一致, 精密度好、操作简便、效率高, 终点判断准确。

[关键词] 光度滴定法; 饲料级磷酸二氢钙; 钙含量

[中图分类号] TQ075 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 09-0116-03

Determination of calcium content in feed grade calcium dihydrogen phosphate by photometric titration methodCHEN Yu, WEN Danni, YANG Bihuan, ZHANG Jianmei
(Wengfu (Group) Co., Ltd., Fuquan 550501, China)

Abstract: Feed grade calcium dihydrogen phosphate is pretreated according to the method of GB 22548—2017 and complexed with EDTA by an automatic potentiometric titrator. The photometric electrode serves as an indicator electrode, irradiates the test solution with specific wavelength light, converts the light signal changes caused by color changes during titration into electrical signal changes. The titration endpoint is found by the sudden jump of the potential on the titrator, achieving the determination of the calcium content of feed grade dicalcium phosphate using photometric titration method. The relative standard deviation of this method is less than 0.6%, and the measurement results are consistent with the national standard method. It has good precision, easy operation, high efficiency, and accurate endpoint determination.

Key words: photometric titration method; feed grade calcium dihydrogen phosphate; calcium content

0 引言

饲料级磷酸二氢钙(MCP)是目前生物学效价最高的一种饲料级磷酸钙盐产品, 主要作为钙、磷补充剂应用在水产饲料、畜禽饲料等领域, 是饲料级磷酸氢钙的良好替代品, 市场规模庞大, 需求相对稳定, 未来行业发展空间广阔。饲料级磷酸二氢钙中的钙含量是衡量其营养价值的重要指标。测定饲料级磷酸二氢钙中钙含量的传统方法主要是用乙二胺四乙酸(EDTA)对样品液进行络合滴定, 通过颜色变化判断终点。由于样品中干扰元素较多, 加入掩蔽剂后产生沉淀, 样品液变浑浊, 对终点判断产生干扰。笔者拟采用光度滴定法代替手工滴定测定MCP中钙含量, 并与国家标准方法进行对比。

1 实验部分**1.1 仪器**

瑞士梅特勒托利多公司DP5光度电极(波长范

围520~660 nm); 瑞士梅特勒托利多公司T5型自动电位滴定仪; 瑞士梅特勒托利多公司ME204E型电子天平; 天津泰斯特仪器有限公司DK-98-2电子万用炉。

1.2 试剂

蔗糖、盐酸、氢氧化钾、三乙醇胺、乙二胺、EDTA均为分析纯, 实验用水为三级水。

蔗糖溶液(25 g/L): 称取蔗糖12.5 g, 用水溶解, 定容至500 mL广口瓶。

氢氧化钾溶液(200 g/L): 称取氢氧化钾100 g, 用水溶解, 定容至500 mL广口瓶。

EDTA滴定溶液(0.019 58 mol/L), 配制与标定按GB/T 601—2002^[1]执行。

[收稿日期] 2024-01-08; [修回日期] 2025-04-03

[作者简介] 陈雨(1989-), 男, 四川宜宾人, 高级工程师, 长期从事磷化工生产管理和分析检测工作。

1.3 实验原理

1.3.1 各试剂作用

蔗糖溶液作保护剂，在碱性条件下能够抑制 PO_4^{3-} 的干扰；三乙醇胺作掩蔽剂络合少量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 及 Mn^{2+} ；乙二胺、盐酸羟胺主要是起还原剂作用；氢氧化钾溶液起调节pH作用^[2]。

1.3.2 手动络合滴定原理

待测液中加入钙黄绿素指示剂，在 $\text{pH} > 12$ 的溶液中，形成荧光绿络合物。加入EDTA标准溶液时，EDTA也与 Ca^{2+} 作用形成无色络合物。由于EDTA与 Ca^{2+} 生成的络合物比指示剂与 Ca^{2+} 生成的络合物更稳定，故滴定至等当点附近时，与指示剂络合的 Ca^{2+} 将被EDTA夺取，释放出指示剂。当指示剂中 Ca^{2+} 全被EDTA夺取时，荧光绿完全消失，溶液呈指示剂的颜色红色，此即滴定终点。

1.3.3 自动电位滴定仪测定原理

电位滴定法是滴定分析方法之一，它通过指示电极电位的变化来观测反应进程。在化学计量点附近，指示电极电位会发生突跃，指示滴定终点。电位滴定法特别适用于化学反应平衡常数较小、滴定突跃不明显或试液有色、呈现浑浊的情况。用电位滴定法的电位变化取代经典指示剂滴定法的颜色变化，提高了实验结果的精密度和准确度，且扩展了滴定分析的应用范围^[3]。

1.3.4 光度滴定法原理

光度滴定法多配有光度电极的电位系统^[4-5]。光度电极射出特定波长的光，探头置于均匀搅拌的溶液中测试出实时吸光度值，并将吸光度的变化通过换算实时转换成电位信号输出，本质仍是电位滴定。电信号上传到仪器，仪器通过换算转换成滴定曲线，从而实现滴定过程的定量分析。滴定至终点，溶液颜色突变时，光度电极上的电位也将发生突跃，滴定曲线斜率产生极值，此时仪器作出电位和体积的二阶导数图和E-V曲线图共同判断滴定终点。得到终点消耗的滴定液体积数据后，根据曲线和预先输入的计算公式进行体积和所测元素含量之间的换算，计算出对应的元素含量，完成测试任务。

1.4 实验方法

1.4.1 手动滴定

按GB 22548—2017执行^[6]。

称取样品（已知钙含量范围）约0.8 g置于100 mL烧杯中，加入盐酸溶液（1+1）10 mL和少量水，盖上表面皿，用电子万用炉加热至沸腾，煮沸10 min。待溶液冷却至室温后移入250 mL容量瓶，

用水稀释至刻度，摇匀备用。

从容量瓶中移取25 mL样品液至250 mL锥形瓶，依次添加水50 mL、蔗糖溶液5 mL、三乙醇胺2 mL、乙二胺1 mL、孔雀石绿指示液1滴。用氢氧化钾溶液将锥形瓶中液体滴至无色，再加入10 mL过量氢氧化钾溶液，加入0.1 g盐酸羟胺和少量钙黄绿素。上述每一种样品加入后都要将锥形瓶中液体摇匀。

黑色背景下用EDTA标准溶液滴定锥形瓶中液体，荧光绿消失，溶液呈粉红色即为滴定终点。

1.4.2 自动电位滴定仪滴定

待测液前处理部分与1.4.1节相同，自“加入少量钙黄绿素”一步起改用自动电位滴定仪滴定。调整光强，使纯水电位在1 000 mV左右。滴定过程及终点由自动电位滴定仪根据预先设置的参数自行控制识别。

1.5 钙含量计算公式

钙含量以钙的质量分数计，按式（1）计算：

$$w = \frac{V_{(\text{EDTA})}cM \times 10^{-3}}{m \times V / (250 \text{ mL})} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $V_{(\text{EDTA})}$ —— 实验溶液所消耗的EDTA标准滴定溶液的体积，mL；

c —— EDTA标准滴定溶液的准确实际浓度，mol/L；

m —— MCP样品的质量，g；

M —— 钙的摩尔质量，40.08 g/mol；

V —— 移取定容后的样品液的体积，mL。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次测定结果的绝对差值不大于0.3%。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

2.1.1 滴定参数

光度电极射出的入射光波长影响着电位变化灵敏度和终点突跃值的大小。实验将入射光波长设置在520 nm时，电位变化灵敏度较高，滴定突跃较大，终点读数更准确。

实验过程发现滴定过慢将导致指示剂提前被释放出，滴定终点提前，所测样品实测出的钙含量偏小，故提前加入10 mL预馈液（EDTA标准滴定溶液），搅拌20 s后，再逐滴加入滴定剂。但加入预馈液也使该方法具有一定局限性。

滴定剂添加模式为动态添加（ $dE=2 \text{ mV}$ ， $V_{\min}=0.02 \text{ mL}$ ， $V_{\max}=0.2 \text{ mL}$ ），平衡控制（ $dE=2 \text{ mV}$ ， $t_{\min}=5 \text{ s}$ ， $t_{\max}=10 \text{ s}$ ）。

终点评估识别时，趋势设置为正向，阈值设置为50 mV/mL²，约为终点值的1/2，以屏蔽其余杂

峰。因本实验所测样品钙含量已知，故可增加识别范围为12~14 mL。

自动电位滴定仪主要参数如表1所示。

表1 自动电位滴定仪主要参数

Table 1 Main parameters of automatic potentiometric titrator

波长/mm	搅拌转速/%	预馈液体积/mL	阈值/(mV·mL ⁻²)	附加EQP标准	滴定终点V _{max} /mL
520	35	10	50	最陡突跃	16

注：滴定搅拌转速调到100%是1 050 r/min。

2.1.2 Ca的电位滴定曲线

随着EDTA的加入，光度电极上的电位开始变化。电极电位、电位与体积二阶微商随着EDTA体积增大的变化曲线见图1。

图中EQP所示值即等当量点即滴定终点。10~11 mL出现高峰是由于先加入了10 mL预馈液，搅拌不充分时提前出现红色，搅拌均匀后又回到绿色，期间电位变化较大导致。

表2 光度滴定法测量结果

Table 2 Test results of photometric titration method

样品编号	测定值w(Ca)/%						极差/%	平均值/%	标准偏差/%	RSD/%
	1	2	3	4	5	6				
1	13.264	13.308	13.261	13.277	13.181	13.226	0.127	13.25	0.044	0.33
2	13.415	13.353	13.379	13.447	13.277	13.285	0.170	13.36	0.069	0.51
3	13.301	13.387	13.479	13.378	13.455	13.329	0.178	13.39	0.069	0.52
4	13.497	13.536	13.503	13.586	13.458	13.479	0.128	13.51	0.045	0.34

表2的数据显示，光度滴定法测定MCP中钙含量的6组平行实验测量值的极差小于0.2%，相对标准偏差小于0.6%，证明本方法精密度满足饲料级磷酸二氢钙中钙含量的测定要求。

2.3 两种方法结果比较

光度滴定法与GB 22548—2017法测定不同样品结果对比见表3。

表3 光度滴定法与GB 22548—2017法测定结果对比

Table 3 Comparison of results for photometric titration method and method in GB 22548—2017

样品编号	测定值w(Ca)/%		差值/%
	国标法	光度滴定法	
1	13.41	13.25	-0.16
2	13.49	13.36	-0.13
3	13.41	13.39	-0.02
4	13.40	13.51	0.11

从表3可以看出，2种方法测出钙含量的差值

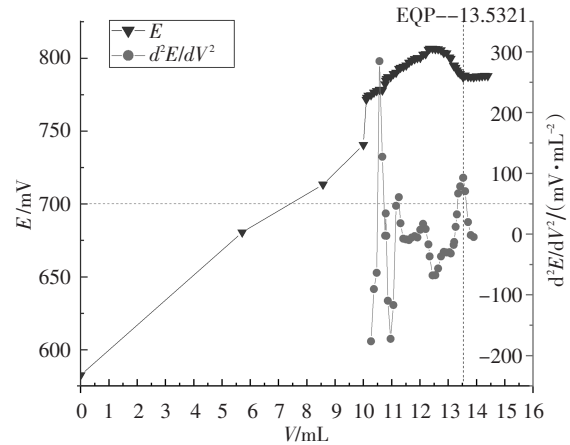


图1 滴定过程E-V、d²E/dV²-V曲线

Fig. 1 Curve of E-V, d²E/dV²-V in titration process

2.2 精密度实验

用光度滴定法测定4份不同日期生产的MCP样品，每个样品进行6组平行实验以检验该方法精密度。滴定前处理以及自动电位滴定仪参数设置如2.1.1节所示。

采用光度滴定法测定样品得到的结果见表2。

在误差允许的范围。

样品3两种方法的平均值和标准偏差见表4。

表4 样品3两种方法的平均值和标准偏差

Table 4 Average value and standard deviation of two methods for sample 3

方法	6次测定w(Ca)/%						平均值/%	标准偏差
	1	2	3	4	5	6		
国标法	13.31	13.38	13.39	13.40	13.44	13.52	13.41	0.070
光度滴定法	13.30	13.39	13.48	13.38	13.46	13.33	13.39	0.069

由表4可知，GB 22548—2017法测定值的平均值 $\bar{x}_1 = 13.41\%$ ，标准偏差 $s_1 = 0.070$ ，样本数 $n_1 = 6$ ，新方法测定值的平均值 $\bar{x}_2 = 13.39$ ，标准偏差 $s_2 = 0.069$ ，样本数 $n_2 = 6$ ，根据公式计算t：

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

(下转第122页)