

HNO₃-HClO₄ 湿消化的 EDTA 减量滴定法快速测定饲料中微量铜

王瑞斌, 刘士义² (1. 榆林学院化学与化学工程学院, 陕西榆林 719000; 2. 陕西省榆林市畜牧研究所, 陕西榆林 719000)

摘要 采用 HNO₃-HClO₄ 湿消化的 EDTA 减量滴定法测定饲料中的微量铜。即样品用 HNO₃-HClO₄ 湿消化后, 先在 pH 值 5~6 时, 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 标准溶液测定金属离子的总量; 然后在另一份试样中, 用硫脲掩蔽铜, 再用 EDTA 标准溶液测定铜以外的其他金属离子; 两者之差即相当于铜的量。结果表明, 该方法没有干扰, 准确度高, 适用性强, 样品消化快捷, 测定方法简单, 终点易于判断, 测定结果的相对标准偏差 (RSD) 为 0.47%, 回收率 (R) 在 98.4%~101.2%。

关键词 湿消化; EDTA; 减量法; 饲料; 硫脲; 铜测定

中图分类号 S816.2 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2006)15-3570-02

Determining Method of Copper in the Feed with the HNO₃-HClO₄ Wet Digestion and EDTA Titration

WANG Rui-lin et al (School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin College, Yulin, Shaanxi 719000)

Abstract The study on the determining method of copper in the feed with the EDTA was carried out. After the sample was digested with HNO₃-HClO₄, while the pH was 5~6 and the XO was used as the indicator, the total of the metal ions was tested with the standard solution of EDTA, and another sample was added with the thiourea to protect Cu²⁺ and then the ions except Cu²⁺ was titrated by means of EDTA. The amount of the copper was determined through the balance between two values. The result showed it was not disturbed and with the high accuracy, applicability better, sample digest fast, easy-determination and the end point was easily estimated. RSD=0.47%, and R was between 98.4% and 101.2%.

Key words Wet digestion; EDTA; Feed; Thiourea; Determination of copper

铜是动物必需的微量元素之一, 适当添加一定剂量的铜, 可提高动物生长速度, 但含铜量过高的饲料也会引起铜中毒。所以, 铜是饲料工业分析中的一个重要项目。定量分析主要采用国标 (GB/T 13885-92) 规定的原子吸收光度法^[1-3]、可见分光光度法^[4]和萃取光度法^[5]等。上述方法虽灵敏、准确, 但由于所用仪器昂贵而难以普及。文献[6]用间接碘量法测定饲料中铜含量, 方法虽简单, 但误差较大。有关 EDTA 减量法测定饲料铜的研究尚未见报道。笔者经大量试验, 采用 HNO₃-HClO₄ 湿消化的 EDTA 减量滴定法测定饲料中的微量铜。实验证明, 该方法简单、准确、快速、无干扰, 可满足生产要求。

1 方法原理

试样采用 HNO₃-HClO₄ 湿消化法^[7]进行消解, 由于 Cu²⁺ 与 EDTA 可形成稳定的配合物 (log K_形 = 18.80)^[8], 所以, 先在 pH 值 5~6 的消化液中, 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定金属离子的总量; 然后在另一份消化液中, 加入硫脲掩蔽 Cu²⁺ 后, 再用 EDTA 滴定除 Cu²⁺ 以外的其他金属离子。根据两者之差即相当于铜的量来计算饲料中铜含量。

2 材料与试剂

2.1 仪器 电子分析天平 (ESJ60-4 型, 上海龙腾电子有限公司); 60 目筛 (孔径 0.25 mm); 微量滴定管 (5 mL, 酸式) 等。

2.2 试剂 EDTA 标准溶液: 0.01 mol/L, 称取 4.0 g 乙二胺四乙酸二钠盐 (Na₂H₂Y·2H₂O) 于 400 mL 烧杯中, 加入 200 mL 二次去离子水, 温热使其完全溶解, 转入聚乙烯瓶中, 用去离子水稀释至 1000 mL, 摇匀后用纯铜标定其浓度; 铜标准溶液: 1 ng/mL, 准确称取 3.9291 g CuSO₄·5H₂O 分析纯, 用少量去离子水溶解后, 定容于 1000 mL 容量瓶中, 摇匀; 六亚甲基四胺溶液: 200 g/L; 硫脲溶液: 100 g/L; HCl 溶液 2 mol/L; 浓 HNO₃; 浓 HClO₄; 二甲酚橙指示剂: 2 g/L。

以上试剂均为分析纯级或优级纯, 所用水为二次去离子水。

2.3 方法

2.3.1 试样溶液的制备。准确称取经风干、粉碎并过 60 目筛后混合均匀的饲料样品 5.0 g (准确至 0.0001 g), 于 250 mL 烧杯中, 加入 50~60 mL 浓 HNO₃ 后, 盖上表面皿, 在电炉或电热板上加热消化至体积为 6~10 mL, 稍冷后, 加入 5 mL HClO₄, 去掉表面皿, 继续加热至冒浓厚白烟, 消化液呈白色透明 (若有颜色, 补加 HNO₃ 并加热消化至无色), 取下冷却后, 加二次去离子水 80 mL, 无损转入 250 mL 洁净容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。

2.3.2 铜含量测定。用移液管准确移取上述消化液 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 加去离子水 20 mL, 2 mol/L HCl 溶液 2.0 mL 及六亚甲基四胺溶液 10.0 mL, 使 pH 值稳定在 5~6, 滴加 3 滴二甲酚橙指示剂, 在微量滴定管中用标定好的 EDTA 标准溶液滴至紫红色突变为亮黄色, 即为终点, 记取为 V₁ (mL); 同样, 另移取 25.00 mL 消化液于锥形瓶中, 加 20 mL 去离子水, 10 mL 2 mol/L HCl 溶液及 15 mL 100 g/L 的硫脲溶液, 摇动 1 min, 加入 3 滴二甲酚橙指示剂, 用六亚甲基四胺溶液及 HCl 溶液将溶液的酸度值调至 pH 值 5~6 (稳定的红紫色), 用 EDTA 标准溶液滴定至亮黄色, 即为终点, 记取为 V₂ (mL)。

2.4 铜含量计算 可按下列式计算饲料中的铜含量 (μg/g):

$$C_{Cu} = \frac{c(V_1 - V_2) \times 10^{-3} \times M_{Cu}}{m_s \times 25/250} \times 10^6$$

式中: c 表示 EDTA 标准溶液的浓度 (mol/L); V₁、V₂ 分别表示滴定金属离子的总量及滴定除 Cu²⁺ 外其他金属离子时用去 EDTA 标准溶液的体积 (mL); M_{Cu} 表示 Cu 的摩尔质量, 为 63.55 (g/mol); m_s 表示称取样品的质量 (g)。

3 结果与分析

3.1 测定结果的比较 笔者以猪浓缩饲料 (榆林市牧研所提供) 为样品, 分别用国标法的原子吸收光度法和 EDTA 减量滴定法同时测定试样 5 次, 结果见表 1。

作者简介 王瑞斌 (1956-), 男, 陕西佳县人, 副教授, 从事化学分析研究。

鸣谢 本文承蒙陕西师范大学化学与材料科学学院院长、博士生导师张成孝教授的指导, 谨致谢忱。

收稿日期 2006-04-29

表1 不同方法测定饲料中铜的结果比较 (n = 5)

	Cu $\mu\text{g/g}$					D	RSD	R
	\bar{X}	\bar{X}	%	%	%			
国标法	1 292, 1 294, 1 299, 1 301, 1 305	1 298				0.41		
EDTA 法	1 276, 1 278, 1 283, 1 288, 1 290	1 283	1.16	0.47	98.4	~101.2		

3.2 准确度与精密度试验 由表1 可看出, 2 种方法测定结果的相对偏差(D) < 2.0%, 说明同一样品用2 种不同的方法比较测定, 其结果基本相符, 无显著性差异。为了检验 EDTA 减量滴定法的准确度, 样品平行测定5 次, 分别加入 1 ng/ml 的铜标准溶液进行了加标回收试验, 其测定结果的平均回收率在 98.4% ~ 101.2%, 说明该法的准确度高。同时, 由表1 可知, 测定结果的相对标准偏差, 即变异系数(RSD) 仅为 0.47%。从 EDTA 减量滴定法测定结果的平均值(\bar{X}) 和变异系数来看, 该法的重复性好, 精密度理想。

3.3 试样的前处理 国标法饲料及浓缩饲料中铜的原子吸收测定中, 试样前处理采用的是干灰化法消解, 方法耗时(仅灰化样品需 16 ~ 18 h), 操作烦琐, 且易造成元素的损失^[7]。EDTA 减量滴定法改用湿消化法处理样品, 其方法简便、分解快速、消化完全、样品损失少, 可用于各种浓缩饲料、配合饲料及植物源秸秆饲料的前处理。

3.4 干扰离子的影响 由于该法采用 EDTA 来滴定试液中的所有金属离子, 或掩蔽 Cu^{2+} 后的所有金属离子, 所以通常除 Hg^{2+} 能与硫脲发生配位外, 其他金属离子一般不干扰其测定, 因此该法的准确度高。

3.5 溶液的酸度及指示剂 在以二甲酚橙作指示剂的 EDTA 滴定法中, 溶液的酸度值应控制在 pH 值 5 ~ 6。由于 pH 值 > 6.3 时指示剂本身为红色, pH 值 < 6.3 时呈黄色, 它与金属离子配位后呈红紫色。因此, 二甲酚橙只能在 pH 值 < 6.3 的酸性溶液中使用。其酸度过高或过低不仅会影响指示剂的显色, 而且可能使部分金属离子水解而干扰测定。EDTA 减量滴定法选择六亚甲基四胺溶液及稀 HCl 来控制

溶液的酸度, 可将 pH 值稳定在 5 ~ 6。在用硫脲掩蔽 Cu^{2+} 时, 适宜的酸度应为 0.2 ~ 0.5 mol/L, 可用稀盐酸调节。但滴定前, 必须将溶液的酸度值调至 pH 值 5 ~ 6, 才能用 EDTA 滴定。

3.6 Cu^{2+} 的掩蔽 EDTA 减量滴定法中, 在测定了所有金属离子总量后, 应加入掩蔽剂将 Cu^{2+} 掩蔽后再测定除铜离子外的其他离子的含量。所以 Cu^{2+} 的掩蔽要完全彻底, 否则会造成一定的误差。该法选用硫脲作为 Cu^{2+} 的掩蔽剂, 可在 0.2 ~ 0.5 mol/L 酸度下将 Cu^{2+} 全部掩蔽, 而其他离子在此条件下大都不与硫脲试剂作用, 从而可提高测定结果的准确度。

4 结语

原子吸收光度法与 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 湿消化的 EDTA 减量滴定法均可作为饲料中微量铜的测定方法。但后者没有干扰, 准确度高, 适用性强, 样品消化快速完全, 测定方法简单快捷, 滴定终点易于判断, 是一种准确而快捷的测铜方法。实验证明, 该法不仅可用于浓缩饲料中铜的测定, 也可用于各种配合饲料、预混合饲料及植物源秸秆饲料中铜的测定。

参考文献

- [1] 司文会, 王和才, 解鹏, 等. 微波密闭消解- 原子吸收光度法测定饲料铜[J]. 中国饲料, 2004(9): 29- 30.
- [2] 范文秀, 荆瑞俊. 饲料中铅和铜的测定[J]. 广东饲料, 2005, 14(1): 40- 41.
- [3] 邓世林, 黄勇, 李新风, 等. 用次灵敏线原子吸收法测定高铜预混合饲料和浓缩饲料中铜[J]. 饲料研究, 2002(5): 28.
- [4] 刘文彬. 预混合饲料中铜的测定方法[J]. 饲料工业, 1997, 18(5): 41- 42.
- [5] 李子荣, 司文会. 巯基棉富集 $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ 萃取光度法测定饲料铜[J]. 中国饲料, 2000(21): 27- 28.
- [6] 朱聪英, 施杏芳, 宣士荣. 预混合饲料中铜、铁的快速连续测定[J]. 中国饲料, 2002(7): 24- 25.
- [7] 邓世林, 李新风, 郭小林, 等. 配合饲料及浓缩饲料铜锰测定的两种前处理方法比较[J]. 兽药与饲料添加剂, 2002, 7(6): 19- 20.
- [8] 华中师范大学, 东北师范大学, 陕西师范大学, 等. 分析化学: 上册[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2001: 345.