

前 言

本标准是 GB/T 6436—1992《饲料中钙的测定》的修订版。

本标准第一篇高锰酸钾法等效采用美国公职分析家协会(AOAC)《动物饲料中钙的测定》(1995), 在技术内容上对高锰酸钾标准溶液的浓度进行了调整, 由 $c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 0.1 \text{ mol/L}$ 调为本标准的 0.05 mol/L 。而第二篇乙二胺四乙酸二钠络合滴定法依据原国家标准 GB/T 6436—1992 附录 B(补充件)“乙二胺四乙酸二钠络合滴定快速测定钙”制定。

本标准第一篇高锰酸钾法为仲裁法。

本标准自实施之日起, 同时代替 GB/T 6436—1992。

本标准由全国饲料工业标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位: 国家饲料质量监督检验中心(武汉)、四川龙蟒集团有限责任公司。

本标准主要起草人: 高丽红、周晓葵、朱洪成、陈大为。

中华人民共和国国家标准

饲料中钙的测定

GB/T 6436—2002

Determination of calcium in feed

代替 GB/T 6436 1992

1 范围

本标准规定了用高锰酸钾法和乙二胺四乙酸二钠络合滴定法测定饲料中钙含量的方法。
本标准适用于饲料原料和饲料产品。本方法钙的最低检测限为 150 mg/kg(取试样 1 g 时)。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和实验方法(neq ISO 3696:1987)

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

第一篇 高锰酸钾法(仲裁法)

3 原理

将试样中有机物破坏,钙变成溶于水的离子,用草酸铵定量沉淀,用高锰酸钾法间接测定钙含量。

4 试剂和溶液

实验用水应符合 GB/T 6682 中三级用水规格,使用试剂除特殊规定外均为分析纯。

4.1 硝酸。

4.2 高氯酸:70%~72%。

4.3 盐酸溶液:1+3。

4.4 硫酸溶液:1+3。

4.5 氨水溶液:1+1。

4.6 草酸铵水溶液(42 g/L):称取 4.2 g 草酸铵溶于 100 mL 水中。

4.7 高锰酸钾标准溶液 $[c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)=0.05\text{ mol/L}]$ 的配制按 GB/T 601 规定。

4.8 甲基红指示剂(1 g/L):称取 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 95%乙醇中。

5 仪器和设备

5.1 实验室用样品粉碎机或研钵。

5.2 分析筛:孔径 0.42 mm(40 目)。

5.3 分析天平:感量 0.000 1 g。

5.4 高温炉:电加热,可控温度在(550±20)℃。

- 5.5 坩埚:瓷质。
 5.6 容量瓶:100 mL。
 5.7 滴定管:酸式,25 mL 或 50 mL。
 5.8 玻璃漏斗:直径 6 cm。
 5.9 定量滤纸:中速,7 cm~9 cm。
 5.10 移液管:10,20 mL。
 5.11 烧杯:200 mL。
 5.12 凯氏烧瓶:250 mL 或 500 mL。

6 试样制备

取具有代表性试样至少 2 kg,用四分法缩分至 250 g,粉碎过 0.42 mm 孔筛,混匀,装入样品瓶中,密闭,保存备用。

7 测定步骤

7.1 试样的分解

7.1.1 干法

称取试样 2 g~5 g 于坩埚中,精确至 0.000 2 g,在电炉上小心炭化,再放入高温炉于 550℃ 下灼烧 3 h(或测定粗灰分后连续进行),在盛灰坩埚中加入盐酸溶液(4.3)10 mL 和浓硝酸数滴,小心煮沸,将此溶液转入 100 mL 容量瓶中,冷却至室温,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,为试样分解液。

7.1.2 湿法

称取试样 2 g~5 g 于 250 mL 凯氏烧瓶中,精确至 0.000 2 g,加入硝酸(4.1)10 mL,加热煮沸,至二氧化氮黄烟逸尽,冷却后加入高氯酸(4.2)10 mL,小心煮沸至溶液无色,不得蒸干(危险)冷却后加蒸馏水 50 mL,且煮沸驱逐二氧化氮,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,为试样分解液。

7.2 试样的测定

准确移取试样液 10 mL~20 mL(含钙量 20 mg 左右)于 200 mL 烧杯中,加蒸馏水 100 mL,甲基红指示剂(4.8)2 滴,滴加氨水溶液(4.5)至溶液呈橙色,若滴加过量,可加盐酸溶液(4.3)调至橙色,再多加 2 滴使其呈粉红色(pH 为 2.5~3.0),小心煮沸,慢慢滴加热草酸铵溶液(4.6)10 mL,且不断搅拌,如溶液变橙色,则应补加盐酸溶液(4.3)使其呈红色,煮沸数分钟,放置过夜使沉淀陈化(或在水浴上加热 2 h)。

用定量滤纸过滤,用 1+50 的氨水溶液洗沉淀 6~8 次,至无草酸根离子[接滤液数毫升加硫酸溶液(4.4)数滴,加热至 80℃,再加高锰酸钾溶液(4.7)1 滴,呈微红色,且半分钟不褪色]。

将沉淀和滤纸转入原烧杯中,加硫酸溶液(4.4)10 mL,蒸馏水 50 mL,加热至 75~80℃,用高锰酸钾标准溶液(4.7)滴定,溶液呈粉红色且半分钟不褪色为终点。

同时进行空白溶液的测定。

8 测定结果的计算与表述

8.1 结果计算

测定结果按式(1)计算:

$$X(\%) = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.02}{m \times \frac{V'}{100}} \times 100 = \frac{(V - V_0) \times c \times 200}{m \times V'} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: X —— 以质量分数表示的钙含量, %;

V ——试样消耗高锰酸钾标准溶液的体积, mL;

V_0 ——空白消耗高锰酸钾标准溶液的体积, mL;

c ——高锰酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

V' ——滴定时移取试样分解液体积, mL;

m ——试样质量, g;

0.02——与 1.00 mL 高锰酸钾标准溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}]$ 相当的以克表示的钙的质量。

8.2 结果表示

每个试样取两个平行样进行测定, 以其算术平均值为结果, 所得结果应表示至小数点后两位。

9 允许差

含钙量 10% 以上, 允许相对偏差 2%; 含钙量在 5%~10% 时, 允许相对偏差 3%; 含钙量 1%~5% 时, 允许相对偏差 5%; 含钙量 1% 以下, 允许相对偏差 10%。

第二篇 乙二胺四乙酸二钠络合滴定法

10 原理

将试样中有机物破坏, 钙变成溶于水的离子, 用三乙醇胺、乙二胺、盐酸羟胺和淀粉溶液消除干扰离子的影响, 在碱性溶液中以钙黄绿素为指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠标准溶液络合滴定钙, 可快速测定钙的含量。

11 试剂和溶液

实验用水应符合 GB/T 6682 中三级用水规格, 使用试剂除特殊规定外均为分析纯。

11.1 盐酸羟胺。

11.2 三乙醇胺。

11.3 乙二胺。

11.4 盐酸水溶液: 1+3。

11.5 氢氧化钾溶液 (200 g/L): 称取 20 g 氢氧化钾溶于 100 mL 水中。

11.6 淀粉溶液 (10 g/L): 称取 1 g 可溶性淀粉入 200 mL 烧杯中, 加 5 mL 水润湿, 加 95 mL 沸水搅拌, 煮沸, 冷却备用 (现用现配)。

11.7 孔雀石绿水溶液 (1 g/L)。

11.8 钙黄绿素-甲基百里香草酚蓝指示剂: 0.10 g 钙黄绿素与 0.10 g 甲基麝香草酚蓝与 0.03 g 百里香草酚酞、5 g 氯化钾研细混匀, 贮存于磨口瓶中备用。

11.9 钙标准溶液 (0.001 0 g/mL): 称取 2.497 4 g 于 105°C~110°C 干燥 3 h 的基准物碳酸钙, 溶于 40 mL 盐酸 (11.4) 中, 加热赶除二氧化碳, 冷却, 用水移至 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度。

11.10 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液: 称取 3.8 g EDTA 入 200 mL 烧杯中, 加 200 mL 水, 加热溶解冷却后转至 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

11.10.1 EDTA 标准滴定溶液的标定: 准确吸取钙标准溶液 (11.9) 10.0 mL 按试样测定法进行滴定。

11.10.2 EDTA 滴定溶液对钙的滴定度按式 (2) 计算:

$$T = \frac{\rho \times V}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中: T ——EDTA 标准滴定溶液对钙的滴定度, g/mL;

ρ ——钙标准溶液的质量浓度, g/mL;

V ——所取钙标准溶液的体积, mL;

V_0 ——EDTA 标准滴定溶液的消耗体积, mL。

所得结果应表示至 0.000 1 g/mL。

12 仪器和设备

仪器和设备同第 5 章。

13 测定步骤

13.1 试样分解

试样分解同 7.1。

13.2 测定

准确移取试样分解液 5 mL~25 mL(含钙量 2 mg~25 mg)。加水 50 mL,加淀粉溶液(11.6) 10 mL、三乙醇胺(11.2)2 mL、乙二胺(11.3)1 mL、1 滴孔雀石绿(11.7),滴加氢氧化钾溶液(11.5)至无色,再过量 10 mL,加 0.1 g 盐酸羟胺(11.1)(每加一种试剂都须摇匀),加钙黄绿素(11.8)少许,在黑色背景下立即用 EDTA 标准滴定溶液(11.10)滴定至绿色荧光消失呈现紫红色为滴定终点。同时做空白实验。

14 测定结果的表示与计算

14.1 测定结果按式(3)计算:

$$X(\%) = \frac{T \times V_2}{m \times \frac{V_1}{V_0}} \times 100 = \frac{T \times V_2 \times V_0}{m \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: X ——以质量分数表示的钙含量, %;

T ——EDTA 标准滴定溶液对钙的滴定度, g/mL;

V_0 ——试样分解液的总体积, mL;

V_1 ——分取试样分解液的体积, mL;

V_2 ——试样实际消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样的质量, g。

14.2 结果表示同 8.2。

15 允许差

允许差同第 9 章。