

鸡蛋壳中钙镁含量的测定

孙彩云, 刘 端, 安志达

(河北理工大学 轻工学院, 河北 唐山 063000)

摘 要: 分别采用干式灰化法、湿式消化法、直接酸溶法处理蛋壳, 并对上述三种方法进行了比较, 从中选出适合实验教学的简便方法为直接酸溶法。采用 EDTA 络合滴定法测定鸡蛋壳样品中的钙、镁含量分别约为 38.77%、0.49%。

关键词: 鸡蛋壳; 钙; 镁; 含量; 滴定

中图分类号: O655.25

文献标识码: A

文章编号: 1009-9115(2009)02-0028-03

Measurement of the Contents of Calcium and Magnesium in Eggshell

SUN Cai-yun, LIU Duan, AN Zhi-da

(College of Light Industry, Hebei Polytechnic University, Tangshan Hebei 063020, china)

Abstract: The contents of calcium and magnesium in eggshell were measured by using dry-ashing, wet-digestion and direct-acid-solution methods respectively, which were compared and the results indicated that direct-acid-solution method was suitable for experimental teaching. Then, the contents of calcium and magnesium in eggshell were measured with EDTA complexometric titration method and the results were about 38.77% and 0.49% respectively.

Key words: eggshell; calcium; magnesium; content; titration

1 前言

鸡蛋壳中含有大量钙, 主要以碳酸钙形式存在, 其余还有少量镁、钾和微量铁^[1]。蛋壳在生活中来源广泛易得, 在实验教学中开设“蛋壳中钙镁含量的测定”实验, 不仅能激发学生的实验兴趣, 还能提高学生的基本操作水平, 锻炼学生的分析、解决实际问题的能力。蛋壳中钙镁含量的测定方法有络合(配位)滴定法、(KMnO₄)氧化-还原滴定法、原子吸收法等^[1], 其中(KMnO₄)氧化-还原滴定法步骤繁琐, 原子吸收法测定条件较高, 不易于学生掌握和操作, 而以络合滴定法最为简便易行^[2]。

在进行定量分析时, 样品处理方法很关键, 选择正确的样品处理方法是获得准确分析结果的基本保证。目前, 常用的预处理方法有干式灰化法(干法)、湿式消化法(湿法)、直接酸溶法等, 本实验分别采用这几种方法处理蛋壳, 采用络合滴定法测定蛋壳中钙、镁含量。通过比较, 从中选择出比较适合实验教学的样品处理方法为直接酸溶法。测定蛋壳中钙含量约为 38.77%, 镁含量约为 0.49%。

2 实验部分

2.1 鸡蛋壳的预处理

将鸡蛋壳去内膜, 洗净烘干, 研细成粉过 40 目筛备用。

2.2 络合滴定法测定蛋壳中钙、镁含量原理

测定蛋壳中的钙镁总量是以三乙醇胺掩蔽铁离子的干扰, 在(pH=10)的 NH₃-NH₄Cl 缓冲液中, 以铬黑 T 为指示剂测定钙镁消耗的 EDTA 标准溶液总量。而测定蛋壳中的钙含量是在 pH>12.5 的碱性条件下进行, 使少量的镁离子形成 Mg(OH)₂ 沉淀而消除镁离子的干扰, 以钙羧酸为指示剂, 通过测定 Ca²⁺ 消耗的 EDTA 标准溶液的量来计算的。钙镁总量减去钙含量即为镁的含量。

2.3 主要仪器和试剂

主要仪器: BS124S 电子天平(北京赛多利斯); sx2-6-13a 箱式高温电炉(金坛)。

主要试剂: 乙二胺四乙酸二钠(Na₂H₂Y·2H₂O); 无水 CaCl₂; 15%NaOH; 1:2 三乙醇胺; 纯锌片(99.9%以上); 0.2%二甲酚橙; 0.5%铬黑 T; 钙羧酸指示剂(用 NaCl 配制

收稿日期: 2008-09-21

作者简介: 孙彩云(1972-), 女, 河北遵化人, 硕士, 河北理工大学轻工学院助教。

-28-

1:100 固体指示剂); $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$; $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液 ($\text{pH}=10$); 20%六次甲基四胺 ($\text{pH}=5.5$) 缓冲溶液。试剂均为分析纯。

2.4 实验方法

2.4.1 Zn 标准溶液 ($0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的配制

准确称取纯锌片 $0.15\sim 0.16\text{g}$ 于小烧杯中, 加入 $5\text{mL } 6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 至完全溶解, 转移到 250mL 容量瓶中, 水稀释至刻度, 摇匀备用, 计算 Zn 标准溶液的浓度 C_{Zn} 。

2.4.2 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液的配制及标定

(1) 称取 $2\text{g Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 加水溶解后稀释至 500mL , 摇匀备用。

(2) EDTA 浓度的标定方法^[3]

用移液管准确移取 25.00mL Zn^{2+} 标准溶液于 250mL 锥形瓶中, 加 2 滴二甲酚橙指示剂, 滴加 20%六次甲基四胺 ($\text{pH}=5.5$) 至溶液呈现稳定的紫红色, 再多加 3mL 六次甲基四胺, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色突变为亮黄色即为终点, 记录所消耗的 EDTA 标液体积 V_{EDTA} 。平行滴定 3 次, 取平均值, 计算 EDTA 的准确浓度。

2.4.3 待测液的制备

法一: 采用直接酸溶法处理样品

准确称取蛋壳粉 $0.24\sim 0.26\text{g}$, 加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 约 5mL , 加热溶解完全, 继续蒸发除去大量的酸, 用去离子水转移到 250mL 容量瓶中, 定容, 摇匀待测。

法二: 采用湿法消化处理样品

准确称取蛋壳粉 $0.24\sim 0.26\text{g}$, 加入浓 HNO_3 约 5mL , 加热溶解完全, 溶液呈黄色, 蒸发除去大量的硝酸, 加高氯酸 1mL 继续蒸发至白烟冒尽, 溶液近乎无色, 转移到 250mL 容量瓶中, 定容, 摇匀待测。

法三: 采用干法灰化处理样品

准确称取蛋壳粉 $0.24\sim 0.26\text{g}$ 于瓷坩埚中, 电炉上加热炭化, 转入高温炉中于 600°C 灰化 2h, 冷却后用少量水润湿, 滴加 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶解, 用去离子水转移到 250mL 容量瓶中, 定容, 摇匀待测。

2.4.4 钙和镁总量的测定

准确移取上述待测溶液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中, 加入 5mL 三乙醇胺, 加入 $10\text{mL NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液 ($\text{pH}=10$), 加入 2~3 滴铬黑 T, 摇匀, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色即为终点, 记录所消耗的 EDTA 标液总体积 $V_{\text{总}}(\text{mL})$ 。平行滴定三次, 求平均值 $\overline{V}_{\text{总}}(\text{mL})$ 。

2.4.5 钙含量的测定

准确移取上述待测溶液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中, 加入 5mL 三乙醇胺, 加入 15% NaOH 溶液 10mL , 加入钙指示剂 0.1g , 摇匀, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由粉红色变为蓝色为终点, 记录所消耗的 EDTA 标液体积 $V_{\text{Ca}}(\text{mL})$ 。平行滴定三次, 求平均值 $\overline{V}_{\text{Ca}}(\text{mL})$, 计算鸡蛋壳中 Ca (或

CaCO_3) 的百分含量。

$$\text{Ca}\% = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{Ca}} \cdot M_{\text{Ca}}}{m_{\text{蛋壳}} \times 1000} \times \frac{250}{25} \times 100$$

$$\text{CaCO}_3\% = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{Ca}} \cdot M_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{蛋壳}} \times 1000} \times \frac{250}{25} \times 100$$

2.4.6 计算 Mg (或 MgCO_3) 的百分含量

Mg 消耗的 EDTA 标液体积数 $V_{\text{Mg}}(\text{mL}) = \overline{V}_{\text{总}} - \overline{V}_{\text{Ca}}$ 。

$$\text{Mg}\% = \frac{C_{\text{EDTA}} (\overline{V}_{\text{总}} - \overline{V}_{\text{Ca}}) \cdot M_{\text{Mg}}}{m_{\text{蛋壳}} \times 1000} \times \frac{250}{25} \times 100$$

$$\text{MgCO}_3\% = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{Mg}} \cdot M_{\text{MgCO}_3}}{m_{\text{蛋壳}} \times 1000} \times \frac{250}{25} \times 100$$

2.4.7 回收率实验

(1) 配制约 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钙标液

称取 0.28g 无水 CaCl_2 于烧杯中, 加水溶解, 定量转入 250mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀待用。

(2) 钙标液浓度的标定

准确移取 25.00mL 钙标液于锥形瓶中, 加 10mL 15% NaOH, 加 0.1g 钙指示剂, 用 EDTA 标液滴定至溶液由红色转为蓝色即为终点, 记录所消耗的 EDTA 体积 $V_1(\text{mL})$, 平行滴定三次, 计算平均值 $\overline{V}_1(\text{mL})$ 。

(3) 回收率实验

①准确移取 25.00mL 待测蛋壳试样溶液于 250mL 锥形瓶中, 再加入 25.00mL 钙标液, 加 10mL 15% NaOH 溶液, 加 0.1g 钙指示剂, 用 EDTA 标液滴定至溶液由红色转为蓝色即为终点, 记录所消耗的 EDTA 体积 $V_2(\text{mL})$ 。

②另外准确移取 25.00mL 待测蛋壳试样溶液于 250mL 锥形瓶中, 加 10mL 15% NaOH 溶液, 加 0.1g 钙试剂, 用 EDTA 标液滴定至溶液由红色转为蓝色为终点, 记录蛋壳试样溶液中 Ca 所消耗的体积 $V_3(\text{mL})$, 计算回收率:

$$\text{回收率}\% = \frac{V_2 - V_3}{\overline{V}_1} \times 100$$

3 结果与讨论

3.1 EDTA 标准溶液浓度

表 1 EDTA 标准溶液标定结果

项目	I	II	III
m_{Zn}/g		0.1587	
$C_{\text{Zn}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		0.009709	
$V_{\text{EDTA}}/\text{mL}$	23.74	23.78	23.76
$\overline{V}_{\text{EDTA}}/\text{mL}$		23.76	
$C_{\text{EDTA}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.01021	0.01023	0.01022
$\overline{C}_{\text{EDTA}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		0.01022	
相对平均偏差%		0.07	

EDTA 标准溶液浓度的标定结果如表 1 所示。经标定, EDTA 标准溶液的浓度为 $0.01022\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.2 钙镁含量

表 2 钙镁含量

项目	法一	法二	法三
$m_{\text{蛋壳}}/\text{g}$	0.2540	0.2541	0.2458
	24.55	24.52	23.72
$V_{\text{总}}/\text{mL}$	24.54	24.54	23.78
	24.56	24.56	23.75
$\overline{V}_{\text{总}}/\text{mL}$	24.55	24.54	23.75
	24.00	24.05	23.30
V_{Ca}/mL	24.10	24.06	23.25
	24.05	24.00	23.28
$\overline{V}_{\text{Ca}}/\text{mL}$	24.05	24.04	23.28
V_{Mg}/mL	0.50	0.50	0.47
Ca%	38.78	38.75	38.79
CaCO ₃ %	96.86	96.78	96.88
Mg%	0.49	0.49	0.48
MgCO ₃ %	1.70	1.70	1.65

三种消化方法下蛋壳中钙镁含量的测定结果如表 2 所示。由表 2 可见,三种消化方法的滴定结果无明显差异,但湿法消化比较繁琐,干法灰化耗时较长,所以采用直接酸溶法处理蛋壳样品,操作简单易行,耗时短。

3.3 回收率

回收率实验结果如表 3 所示。由表 3 可看出此方法加钙回收率在 99.8~100.1%。采用直接酸溶法处理样品,EDTA 络合滴定法测定蛋壳中钙镁含量,方法准确度较高,重现性

较好。

表 3 加钙回收率

项目	I	II	III
$m_{\text{蛋壳}}/\text{g}$		0.2531	
V_1/mL	17.97	17.94	17.95
\overline{V}_1/mL		17.95	
V_2/mL	41.91	41.91	41.93
V_3/mL	23.98	23.94	24.01
$V_2 - V_3/\text{mL}$	17.93	17.97	17.92
回收率/%	99.9	100.1	99.8

4 结论

采用干法灰化,湿法消化和直接酸溶法处理样品蛋壳对滴定结果无明显影响,其中以直接酸溶法简单易操作,耗时短。样品溶解后用 EDTA 络合滴定法测定蛋壳样品中的钙含量约为 38.77% (以 CaCO₃ 计含量约为 96.84%); 镁含量约为 0.49% (以 MgCO₃ 计含量约为 1.68%)。方法准确可靠,简便易行。

[参考文献]

- [1] 张振英,解从霞.蛋壳中钙镁含量的测定[J].内蒙古石油化工,2006,(11):15-16.
- [2] 廉波,谢定北.鸡蛋壳中钙含量三种测定方法比较的研究[J].牡丹江师范学院学报(自然科学版),2000,(4):17-18.
- [3] 刘淑萍,孙晓然,高筠,高桂霞.分析化学实验教程[M].冶金工业出版社,2004,5.

(责任编辑、校对: 琚行松)