



中华人民共和国国家标准

GB/T 6439—2007/ISO 6495:1999
代替 GB/T 6439—1992

饲料中水溶性氯化物的测定

Determination of water-soluble chlorides in feeds

(ISO 6495:1999, IDT)

2007-06-21 发布

2007-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 6495:1999《动物饲料中水溶性氯化物的测定》(英文版)。

本标准做了下列编辑性修改:

——将“本国际标准”改为“本标准”;

——删除了国际标准的前言;

——在“规范性引用文件”中,引用了与“ISO 3696 实验室用水”相对应的“GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法”;引用了与“ISO 6498 动物饲料 试样的制备”相对应的“GB/T 20195 动物饲料 试样的制备”;

——在“规范性引用文件”中,增加了“GB/T 14699.1 饲料 采样”;

——在正文“6 取样”中,用与“ISO 6498 动物饲料试样的制备”相对应的“GB/T 20195 动物饲料 试样的制备”代替;

——计算公式按 GB/T 1.1—2000 的要求加编号。

本标准代替 GB/T 6439—1992《饲料中水溶性氯化物的测定方法》。

本标准与 GB/T 6439—1992 的主要技术差异如下:

——详细规定不同样品采用的分析步骤要求;

——规定了以氯化钠表示的饲料中水溶性氯化物含量的测定而不是原标准“氯化钠”和“氯元素”两种表示方式;

——增加了“GB/T 14699.1 饲料 采样”和“GB/T 20195 动物饲料 试样的制备”;

——删去水溶性氯化物快速滴定法(补充件)。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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)、广东恒兴集团有限公司。

本标准主要起草人:刘小敏、黄智成、高利红、何一帆、张勇。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB 6439—1986、GB/T 6439—1992。

饲料中水溶性氯化物的测定

1 范围

本标准规定了以氯化钠表示的饲料中水溶性氯化物含量的测定。

本标准适用于饲料中水溶性氯化物的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14699.1 饲料 采样

GB/T 20195 动物饲料 试样的制备

3 原理

试样中的氯离子溶解于水溶液中,如果试样含有有机物质,需将溶液澄清,然后用硝酸稍加酸化,并加入硝酸银标准溶液使氯化物生成氯化银沉淀,过量的硝酸银溶液用硫氰酸铵或硫氰酸钾标准溶液滴定。

4 试剂和溶液

所使用试剂为分析纯。

4.1 水:应至少符合 GB/T 6682 中 3 级用水的要求。

4.2 丙酮。

4.3 正己烷。

4.4 硝酸: $\rho_{20}(\text{HNO}_3)=1.38 \text{ g/mL}$ 。

4.5 活性炭:不含有氯离子也不能吸收氯离子。

4.6 硫酸铁铵饱和溶液:用硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 制备。

4.7 Carrez I:称取 10.6 g 亚铁氰化钾 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$,溶解并用水定容至 100 mL。

4.8 Carrez II:称取 21.9 g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,加 3 mL 冰乙酸,溶解并用水定容至 100 mL。

4.9 硫氰酸钾标准溶液: $c(\text{KSCN})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

硫氰酸铵标准溶液: $c(\text{NH}_4\text{SCN})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

4.10 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 。

5 仪器、设备

除常用实验室仪器设备外,其他如下。

5.1 回旋振荡器:35 r/min~40 r/min。

5.2 容量瓶:250 mL,500 mL。

5.3 移液管。

5.4 滴定管。

5.5 分析天平:感量 0.000 1 g。

5.6 中速定量滤纸。

6 采样

采样方法不是本标准规定的内容,采样方法见 GB/T 14699.1。

实验室得到真实、具代表性的样品非常重要,应保证样品在运输储存过程中不变质。

7 试样制备

按 GB/T 20195 制备样品。

如样品是固体,则粉碎试样(通常 500 g),使之全部通过 1 mm 筛孔的样品筛。

8 分析步骤

注:如需检查是否符合重复性(见 10.2),根据 8.1 和 8.5 进行二次平行测定。

8.1 步骤的选择

如果试样不含有机物,按 8.2 执行。

如果试样是有机物,按 8.3 执行。但熟化饲料、亚麻饼粉或富含亚麻粉的产品和富含黏液或胶体物质(例如糊化淀粉)除外,后面的这些试样需按 8.4 执行。

8.2 不含有机物试样试液的制备

称取不超过 10 g 试样,精确至 0.001 g,试样所含氯化物含量不超过 3 g,转移至 500 mL 容量瓶(5.2)中,加入 400 mL 温度约 20℃ 的水,混匀,在回旋振荡器(5.1)中振荡 30 min,用水稀释至刻度(V_i),混匀,过滤,滤液供滴定用,按 8.5 执行。

8.3 含有机物试样试液的制备(8.4 列出的产品除外)

称取 5 g 试样(质量 m),精确至 0.001 g,转移至 500 mL 容量瓶(5.2)中,加入 1 g 活性炭(4.5),加入 400 mL 温度约 20℃ 的水(4.1)和 5 mL Carrez I 溶液(4.7),搅拌,然后加入 5 mL Carrez II 溶液(4.8)混合,在振荡器(5.1)中摇 30 min,用水稀释至刻度(V_i),混匀,过滤,滤液供滴定用,按 8.5 执行。

8.4 熟化饲料、亚麻饼粉或富含亚麻粉的产品和富含黏液或胶体物质(例如糊化淀粉)试样试液的制备

称取 5 g 试样,精确至 0.001 g,转移至 500 mL 容量瓶中,加入 1 g 活性炭(4.5),加入 400 mL 温度约 20℃ 的水(4.1)和 5 mL Carrez I 溶液(4.7),搅拌,然后加入 5 mL Carrez II 溶液(4.8)混合,在振荡器(5.1)中摇 30 min,用水稀释至刻度(V_i),混合。

轻轻倒出(必要时离心),用移液管(5.3)吸移 100 mL 上清液至 200 mL 容量瓶中,加丙酮(4.2)混合,稀释至刻度,混匀并过滤,滤液供滴定用。

8.5 滴定

用移液管(5.3)移取一定体积滤液至三角瓶中,大约 25 mL~100 mL(V_a),其中氯化物含量不超过 150 mg。

必要时(移取的滤液少于 50 mL),用水稀释到 50 mL 以上,加 5 mL 硝酸(4.4),2 mL 硫酸铁铵饱和溶液(4.6),并从加满硫氰酸铵或硫氰酸钾标准滴定溶液(4.9)至 0 刻度的滴定管中滴加 2 滴硫氰酸铵或硫氰酸钾溶液(4.9)。

注:剩下的硫氰酸铵或硫氰酸钾标准滴定溶液用于滴定过量的硝酸银溶液。

用硝酸银标准溶液(4.10)滴定直至红棕色消失,再加入 5 mL 过量的硝酸银溶液(V_{s1}),剧烈摇动使沉淀凝聚,必要时加入 5 mL 正己烷(4.3),以助沉淀凝聚。

用硫氰酸钾或硫氰酸铵溶液(4.9)滴定过量硝酸银溶液,直至产生红棕色能保持 30 s 不褪色,滴定体积为(V_{d1})。

8.6 空白试验

空白试验需与测定平行进行,用同样的方法和试剂,但不加试料。

9 结果的表述

试样中水溶性氯化物的含量 W_{wc} (以氯化钠计),数值以%表示,按式(1)进行计算:

$$W_{wc} = \frac{M \times [(V_{s1} - V_{s0}) \times c_s - (V_{t1} - V_{t0})] \times c_t \times \frac{V_i}{V_a} \times f \times 100}{m} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

M ——氯化钠的摩尔质量, $M=58.44$ g/mol;

V_{s1} ——测试溶液滴加硝酸银溶液体积,单位为毫升(mL), (8.5);

V_{s0} ——空白溶液滴加硝酸银溶液体积,单位为毫升(mL), (8.6);

c_s ——硝酸银标准溶液(4.10)浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_{t1} ——测试溶液滴加硫氰酸铵或硫氰酸钾溶液(4.9)体积,单位为毫升(mL), (8.5);

V_{t0} ——空白溶液滴加硫氰酸铵或硫氰酸钾溶液(4.9)体积,单位为毫升(mL), (8.6);

c_t ——硫氰酸钾或硫氰酸铵溶液(4.9)浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样的质量,单位为克(g);

V_i ——试液的体积,单位为毫升(mL), (8.2、8.3、8.4);

V_a ——移出液的体积,单位为毫升(mL), (8.5);

f ——稀释因子:

$f=2$,用于熟化饲料、亚麻饼粉或富含亚麻粉的产品和富含黏液或胶体物质的试样(8.4);

$f=1$,用于其他饲料(8.2,8.3)。

结果表示为质量分数(%),报告的结果如下:

水溶性氯化物含量小于1.5%时,精确到0.05%;

水溶性氯化物含量大于或等于1.5%时,精确到0.10%。

10 精密度

10.1 实验室间试验

本方法精密度的实验室间试验的详细情况见附录A,从该实验室间试验得到的数据,可能不适用于与附录A所列的样品浓度范围或基质不同的样品。

10.2 重复性

在同一实验室由同一操作人员,用同样的方法和仪器设备,在很短的时间间隔内对同一样品测定获得的两次独立测试结果的绝对差值,大于式(2)计算得到的重复性限(r)的概率不超过5%。

$$r = 0.314(\bar{W}_{wc})^{0.521} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

r ——重复性限,%;

\bar{W}_{wc} ——二次测定结果的平均值,%。

10.3 再现性

在不同实验室由不同操作人员,用同样的方法和不同的仪器设备,对同一样品测定获得的两次独立测试结果的绝对差值,大于式(3)计算得到的再现性限(R)的概率不超过5%。

$$R = 0.552\% + 0.135\bar{W}_{wc} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

R ——再现性限,%;

\bar{W}_{wc} ——二次测定结果的平均值,%。

10.4 试验报告

试验报告应包括：

- 识别样品所需的全部信息；
- 如果已知采样方法，要说明使用的采样方法；
- 所用的方法和该方法的参考文献；
- 在本标准中没有规定的或认为是可以任选的操作细节，以及能影响试验结果的所有事件细节；
- 如果进行了重复性检验，则写明最后的结果。

附 录 A
(资料性附录)
实验室间试验结果

ISO/TC 34SC/10 动物饲料分会于 1987 年按 ISO 5725:1986 组织了实验室间试验,并根据 ISO 5725-2:1994进行了最后的统计分析。有 24 个实验室参加了试验,所研究的样品有:玉米淀粉渣饲料、配合饲料、鱼粉、浓缩饲料(2 种)、预混合饲料和酵母。实验室间试验的统计结果见表 A.1。

表 A.1 实验室间试验的统计结果

参数	样品 ^a						
	1	2	3	4	5	6	7
除去超差后实验室数	23	23	23	23	23	23	23
水溶性氯化物含量的平均值(干基)/% ^b	3.22	0.105	1.56	14.1	3.56	2.54	1.07
重复性标准偏差(S_r)/% ^b	0.11	0.018	0.05	0.20	0.10	0.08	0.03
重复性变异系数/%	3.5	17.2	3.5	1.4	2.9	3.0	2.9
重复性限(r)($r=2.8 \times S_r$)/%	0.308	0.050	0.140	0.560	0.280	0.224	0.084
再现性标准偏差(S_R)/% ^b	0.22	0.22	0.37	0.88	0.50	0.30	0.16
再现性变异系数/%	7	210	24	6	14	12	15
再现性限(R)($R=2.8 \times S_R$)/%	0.616	0.616	1.036	2.464	1.400	0.840	0.448
^a 1:鱼粉; 2:玉米淀粉渣饲料; 3:酵母; 4:预混合饲料; 5:浓缩饲料; 6:浓缩饲料; 7:配合饲料。 ^b 表示为质量分数(%)。							

参 考 文 献

- [1] ISO 6497 Animal feeding stuffs——Sampling
 - [2] ISO 5725:1986 Precision of test methods—Determination of repeatability and reproducibility for standard test method by inter-laboratory tests(now withdrawn)
 - [3] ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part1: General principles and definitions
 - [4] ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
-