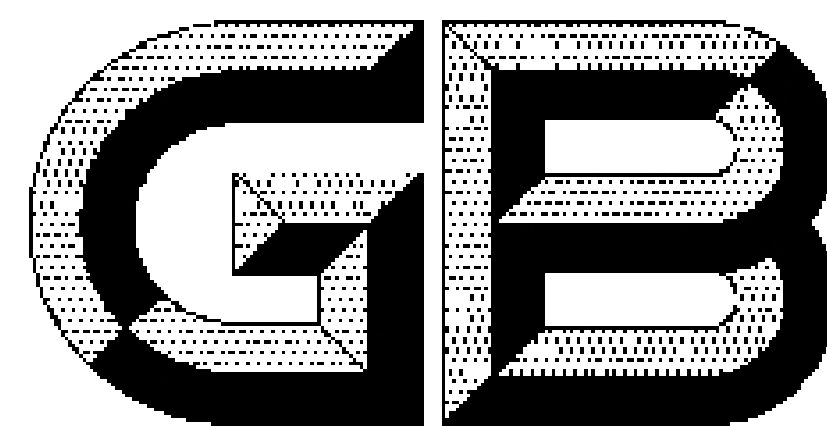




中华人民共和国国家标准

GB/T 6436—2018
代替 GB/T 6436—2002

饲料中钙的测定

Determination of calcium in feeds

2018-05-14 发布

2018-12-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 6436—2002《饲料中钙的测定》。

本标准与 GB/T 6436—2002 相比主要技术内容差异如下：

- 修改了标准的使用范围(见第 1 章,2002 年版的第 1 章)；
- 增加了钙的定量限(见第 1 章)；
- 修改了采样和试样制备的方法(见 3.4,2002 年版的第 6 章)；
- 修改了称样量(见 3.5.1 和 4.4.1,2002 年版的 7.1 和 13.1)。

本标准由全国饲料工业标准化技术委员会(SAC/TC 76)提出并归口。

本标准起草单位：国粮武汉科学研究设计院有限公司[国家饲料质量监督检验中心(武汉)]。

本标准主要起草人：高丽红、王思思、黄婷、王峻、何旭孔。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 6436—1992、GB/T 6436—2002。



饲料中钙的测定

1 范围

本标准规定了饲料中钙含量测定的高锰酸钾法和乙二胺四乙酸二钠络合滴定法。
本标准适用于饲料原料、配合饲料、浓缩饲料、精料补充料和添加剂预混合饲料中钙的测定。
本标准方法的检出限为 0.015%，定量限为 0.05%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备
- 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 高锰酸钾法

3.1 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。

3.2 试剂或材料

除非另有说明，本标准所有试剂均为分析纯和符合 GB/T 6682 规定的三级水。

- 3.2.1 浓硝酸。
- 3.2.2 高氯酸：70%~72%。
- 3.2.3 盐酸溶液(1+3)。
- 3.2.4 硫酸溶液(1+3)。
- 3.2.5 氨水溶液(1+1)。
- 3.2.6 氨水溶液(1+50)。
- 3.2.7 草酸铵溶液(42 g/L)：称取 4.2 g 草酸铵溶于 100 mL 水中。
- 3.2.8 高锰酸钾标准溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0.05\text{ mol/L}]$ 的配制按 GB/T 601 规定。
- 3.2.9 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。
- 3.2.10 有机微孔滤膜：0.45 mm。
- 3.2.11 定量滤纸：中速，7 cm~9 cm。

3.3 仪器设备

- 3.3.1 实验室用样品粉碎机或研钵。
- 3.3.2 分析天平：感量 0.000 1 g。
- 3.3.3 高温炉：可控温度在 $(550 \pm 20)^\circ\text{C}$ 。
- 3.3.4 坩埚：瓷质 50 mL。
- 3.3.5 容量瓶：100 mL。
- 3.3.6 滴定管：酸式，25 mL 或 50 mL。
- 3.3.7 玻璃漏斗：直径 6 cm。
- 3.3.8 移液管：10 mL，20 mL。
- 3.3.9 烧杯：200 mL。
- 3.3.10 凯氏烧瓶：250 mL 或 500 mL。

3.4 采样和试样制备

按 GB/T 14699.1 的规定，抽取有代表性的饲料样品，用四分法缩减取样，按 GB/T 20195 制备试样。粉碎至全部过 0.45 mm 孔筛，混匀装于密封容器，备用。

3.5 分析步骤

3.5.1 试样提取

3.5.1.1 干法

称取试样 0.5 g~5 g 于坩埚中，精确至 0.000 1 g，在电炉上小心炭化，再放入高温炉于 550 $^\circ\text{C}$ 下灼烧 3 h，在坩埚中加入盐酸溶液(3.2.3)10 mL 和浓硝酸(3.2.1)数滴，小心煮沸，将此溶液转入 100 mL 容量瓶中，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀，为试样分解液。

3.5.1.2 湿法

称取试样 0.5 g~5 g 于 250 mL 凯氏烧瓶中，精确至 0.000 2 g，加入浓硝酸(3.2.1)10 mL，小火加热煮沸，至二氧化氮黄烟逸尽，冷却后加入高氯酸(3.2.2)10 mL，小心煮沸至溶液无色，不得蒸干，冷却后加水 50 mL，且煮沸驱逐二氧化氮，冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，为试样分解液。

警示——小火加热煮沸过程中如果溶液变黑需立刻取下，冷却后补加高氯酸，小心煮沸至溶液无色；加入高氯酸后，溶液不得蒸干，蒸干可能发生爆炸。

3.5.2 测定

准确移取试样分解液 10 mL~20 mL(含钙量 20 mg 左右)于 200 mL 烧杯中，加水 100 mL，甲基红指示剂(3.2.9)2 滴，滴加氨水溶液(3.2.5)至溶液呈橙色，若滴加过量，可加盐酸溶液(3.2.3)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(3.2.7)10 mL，且不断搅拌，如溶液变橙色，则应补加盐酸溶液(3.2.3)使其呈红色，煮沸 2 min~3 min，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，用氨水溶液(3.2.6)洗沉淀 6 次~8 次，至无草酸根离子[接滤液数毫升加硫酸溶液(3.2.4)数滴，加热至 80 $^\circ\text{C}$ ，再加高锰酸钾标准溶液(3.2.8)1 滴，呈微红色，且 30 s 不褪色。

将沉淀和滤纸转入原烧杯中，加硫酸溶液(3.2.4)10 mL，水 50 mL，加热至 75 $^\circ\text{C}$ ~80 $^\circ\text{C}$ ，用高锰酸

钾标准溶液(3.2.8)滴定,溶液呈粉红色且 30 s 不褪色为终点。
同时进行空白溶液的测定。

3.6 试验数据处理

试样中钙的含量 X ,以质量分数表示(%),按式(1)计算:

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

式中:

- V —— 试样消耗高锰酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 空白消耗高锰酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c —— 高锰酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V' —— 滴定时移取试样分解液体积,单位为毫升(mL);
- m —— 试样的质量,单位为克(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。

测定结果用平行测定的算术平均值表示,结果保留三位有效数字。

3.7 重复性

- 含钙量 10%以上时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于这两个测定值得算术平均值的 3%;
- 含钙量在 5%~10%时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于这两个测定值得算术平均值的 5%;
- 含钙量 1%~5%时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于这两个测定值得算术平均值的 9%;
- 含钙量 1%以下时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于这两个测定值得算术平均值的 18%。

4 乙二胺四乙酸二钠络合滴定法

4.1 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滴定溶液络合滴定钙,可快速测定钙的含量。

4.2 试剂或材料

除非另有说明,本标准所有试剂均为分析纯和符合 GB/T 6682 规定的三级水。

- 4.2.1 盐酸羟胺。
- 4.2.2 三乙醇胺。
- 4.2.3 乙二胺。
- 4.2.4 盐酸溶液(1+3)。

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

4.2.6 淀粉溶液(10 g/L):称取 1 g 可溶性淀粉于 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)。

4.2.7 孔雀石绿溶液(1 g/L)。

4.2.8 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 百里香酚酞、5 g 氯化钾研细混匀,贮存于磨口瓶中备用。

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

4.2.10 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液:称取 3.8 g EDTA 于 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,用水定容至刻度。

4.2.10.1 EDTA 标准滴定溶液的标定:准确吸取钙标准溶液(4.2.9)10.0 mL 按试样测定法进行滴定。

4.2.10.2 EDTA 滴定溶液对钙的滴定度按式(2)计算:

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

式中:

T ——EDTA 标准滴定溶液对钙的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

ρ ——钙标准溶液的质量浓度,单位为克每毫升(g/mL);

V ——所取钙标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——EDTA 标准滴定溶液的消耗体积,单位为毫升(mL)。

所得结果应表示至 0.000 1 g/mL。

4.3 仪器设备



仪器和设备同 3.3。

4.4 分析步骤

4.4.1 试样提取

试样提取同 3.5.1。

4.4.2 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(4.2.6) 10 mL、三乙醇胺(4.2.2)2 mL、乙二胺(4.2.3)1 mL、1 滴孔雀石绿溶液(4.2.7),滴加氢氧化钾溶液(4.2.5)至无色,再过量 10 mL,加 0.1 g 盐酸羟胺(4.2.1)(每加入一种试剂后都需要摇匀),加钙黄绿素—甲基百里香草酚蓝指示剂(4.2.8)少许,在黑色背景下立即用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(4.2.10)滴定至绿色荧光消失呈现紫红色且 30 s 不回头为滴定终点。同时做空白实验。

4.5 试验数据处理

试样中钙的含量 X ,以质量分数表示(%),按式(3)计算:

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

式中:

T ——EDTA 标准滴定溶液对钙的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

- V_0 ——试样分解液的总体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——分取试样分解液的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——试样实际消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样的质量,单位为克(g)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示,结果保留三位有效数字。

4.6 重复性

同 3.7。

