



中华人民共和国国家标准

GB/T 6439—2023

代替 GB/T 6439—2007

饲料中水溶性氯化物的测定

Determination of water-soluble chlorides in feeds

(ISO 6495-1:2015, Animal feeding stuffs—Determination of
water-soluble chlorides content—Part 1: Titrimetric method, MOD)

2023-09-07 发布

2024-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 6439—2007《饲料中水溶性氯化物的测定》，与 GB/T 6439—2007 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 明确了适用范围，增加了定量限(见第1章，2007年版的第1章)；
- b) 更改了硝酸、氯化钠标准溶液、硝酸银标准滴定溶液和硫氰酸钾标准滴定溶液的浓度和配制(见第5章，2007年版的第4章)；
- c) 增加了活性炭验证步骤(见5.4)；
- d) 更改了称样质量、分取滤液体积(见8.1.1，2007年版的第8章)；
- e) 更改了试验数据处理(见第9章，2007年版的第9章)。

本文件修改采用 ISO 6495-1:2015《动物饲料 水溶性氯化物含量的测定 第1部分：滴定法》。与 ISO 6495-1:2015 相比，在结构上有所调整，两个文件之间的结构编号变化对照见附录 A。

本文件与 ISO 6495-1:2015 的技术差异及其原因如下：

- 更改了适用范围，为满足我国饲料中水溶性氯化物检测需要(见第1章)；
- 将硝酸溶液浓度更改为 20%，为增加可操作性，便于本文件的应用(见5.5)；
- 增加了氯化钠标准溶液Ⅱ(0.02 mol/L)，为增加可操作性，便于本文件的应用(见5.11)；
- 增加了硝酸银标准滴定溶液Ⅱ(0.02 mol/L)，为增加可操作性，便于本文件的应用(见5.13)；
- 增加了硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液Ⅱ(0.02 mol/L)，为增加可操作性，便于本文件的应用(见5.15)；
- 删除了规范性引用文件 ISO 6497，为增加可操作性，便于本文件的应用(见 ISO 6495-1:2015 的第6章)；
- 更改了称样质量、分取滤液体积，为增加可操作性，便于本文件的应用(见8.1.1)；
- 增加了试验数据处理推导式，为增加可操作性，便于本文件的应用(见第9章)；
- 增加了活性炭验证步骤，为增加可操作性，便于本文件的应用(见附录 B)。

本文件做了下列编辑性改动：

- 为与现有标准协调，将标准名称改为《饲料中水溶性氯化物的测定》。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国饲料工业标准化技术委员会(SAC/TC 76)提出并归口。

本文件起草单位：国粮武汉科学研究设计院有限公司[国家饲料质量检验检测中心(武汉)]、广东旺大集团股份有限公司、广东恒兴饲料实业股份有限公司、广州汇标检测技术中心。

本文件主要起草人：刘小敏、黄承德、杨曦、王智民、郝燕娟、陈大为、莫彩娜、康绍峰、黄婷、王博媛。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1986年首次发布为 GB/T 6439—1986，1992年第一次修订，2007年第二次修订；
- 本次为第三次修订。

饲料中水溶性氯化物的测定

1 范围

本文件描述了以氯化钠表示的饲料中水溶性氯化物含量测定的滴定法。

本文件适用于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料和饲料原料中水溶性氯化物的测定。

本文件定量限为 0.05%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6682 分析实验室用水规格和试验方法（GB/T 6682—2008，ISO 3696:1987，MOD）

GB/T 20195 动物饲料 试样的制备（GB/T 20195—2006，ISO 6498:1998，IDT）

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样中的氯离子溶于水（试样中若含有有机物，用沉淀剂将溶液澄清），用硝酸溶液酸化，再加入硝酸银标准溶液使氯化物生成氯化银沉淀，过量的硝酸银采用福尔哈德法用硫氰酸铵或硫氰酸钾标准溶液滴定。

5 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

5.1 水：GB/T 6682，三级。

5.2 丙酮。

5.3 正己烷。

5.4 活性炭：不含有氯离子也不能吸收氯离子，按附录 B 验证。

5.5 硝酸溶液（20%）：移取 200 mL 硝酸，用水稀释并定容至 1 000 mL，混匀。

5.6 铬酸钾溶液（5%）：称取 5.0 g 铬酸钾，用水溶解并定容至 100 mL，混匀。

5.7 硫酸铁铵饱和溶液：称取 125 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100 mL 水，再逐渐增加硫酸铁铵直至饱和。

5.8 沉淀剂 I：称取 10.6 g 亚铁氰化钾 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ，用水溶解并定容至 100 mL，混匀。

5.9 沉淀剂 II：称取 21.9 g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ，加入 70 mL 水和 3 mL 冰乙酸溶解，用水

定容至 100 mL,混匀。

5.10 氯化钠标准溶液 I (0.1 mol/L):标准溶液的浓度应精确至 0.000 1 mol/L。将约 20 g 细粉末状氯化钠(基准试剂)放置于表面皿上,铺成薄层。于 250 °C 干燥 1 h~2 h。干燥器中冷却至室温,准确称取 5.8 g 氯化钠(精确至 0.000 1 g),用水溶解,容量瓶定容至 1 000 mL,混匀。

氯化钠标准溶液浓度按公式(1)计算:

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{58.44} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c_{NaCl} ——氯化钠标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m_{NaCl} ——氯化钠的质量,单位为克(g)。

5.11 氯化钠标准溶液 II (0.02 mol/L):准确移取 100 mL 氯化钠标准溶液 I (5.10)置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释定容,混匀。临用现配。

5.12 硝酸银标准溶液 I (0.1 mol/L):标准溶液浓度应精确至 0.000 1 mol/L,且重复滴定误差不超过 ±0.1 mL。或购买有证标准物质。

将约 20 g 细粉末状硝酸银放置于表面皿上,铺成薄层。于 80 °C 干燥 2 h~3 h。干燥器中冷却至室温,称取约 17.0 g 置于 1 000 mL 容量瓶中,水(5.1)溶解定容至 1 000 mL,混匀。

用单标线吸量管准确移取 20 mL 氯化钠标准溶液 I (5.10)至 200 mL 锥形瓶中,加入 1 mL 铬酸钾溶液(5.6)。用硝酸银标准溶液 I (5.12)滴定,充分摇晃直至红棕色 30 s 不褪色。

硝酸银标准溶液浓度按照公式(2)计算:

$$c_s = \frac{20 \times c_{\text{NaCl}}}{V_s} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c_s ——硝酸银标准溶液 I (5.12)浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_{NaCl} ——氯化钠标准溶液 I (5.10)浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_s ——滴定所消耗硝酸银标准溶液体积,单位为毫升(mL)。

5.13 硝酸银标准滴定溶液 II (0.02 mol/L):准确移取 100 mL 硝酸银标准溶液 I (5.12)置于 500 mL 棕色容量瓶中,用水稀释定容,混匀。避光储存。临用现配。

5.14 硫氰酸钾或硫氰酸铵标准溶液 I (0.1 mol/L):标准溶液浓度应精确至 0.000 1 mol/L,且重复滴定误差不超过 ±0.1 mL。或购买有证标准物质。

称取 9.7 g 硫氰酸钾或 7.6 g 硫氰酸铵,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水溶解定容至 1 000 mL,摇匀。

用单标线吸量管准确移取 20 mL 硝酸银标准溶液 I (5.12)加入 200 mL 锥形瓶中,加入 1.0 mL 硝酸溶液(5.5)和 2 mL 硫酸铁铵饱和溶液(5.7),用硫氰酸钾或硫氰酸铵标准溶液滴定,充分摇晃直至红棕色 30 s 不褪色。

硫氰酸钾或硫氰酸铵标准溶液浓度按照公式(3)计算:

$$c_t = \frac{20 \times c_s}{V_t} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c_t ——硫氰酸钾或硫氰酸铵标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_s ——硝酸银标准溶液 I (5.12)浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_t ——滴定所消耗硫氰酸钾或硫氰酸铵标准溶液体积,单位为毫升(mL)。

5.15 硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液 II (0.02 mol/L):准确移取 100 mL 硫氰酸钾或硫氰酸铵标准溶液 I (5.14)置于 500 mL 棕色容量瓶中,用水稀释定容,混匀。避光储存。临用现配。

5.16 中速定量滤纸。

6 仪器设备

- 6.1 分析天平:精度 0.000 1 g。
 6.2 回旋振荡器:不低于 200 r/min。
 6.3 单标线吸量管:5 mL、10 mL、20 mL、25 mL、50 mL、100 mL, A 级。
 6.4 刻度吸量管:5 mL、10 mL, A 级。
 6.5 酸式滴定管:25 mL、50 mL, A 级。
 6.6 容量瓶:100 mL、500 mL、1 000 mL, A 级。
 6.7 电热恒温干燥箱:精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。
 6.8 离心机:不低于 7 000 r/min。

7 样品

按 GB/T 20195 制备样品,至少 200 g,粉碎使其全部通过 1.0 mm 孔径的分析筛,充分混匀,装入磨口瓶中,保存,备用。

8 试验步骤

8.1 试样溶液的制备

8.1.1 通则

平行做两份试验。称取试样适量,精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 具塞磨口三角瓶中。具体称取试样质量、分取滤液体积和分取滤液中氯化物预计量见表 1。

表 1 称样质量、分取滤液体积和分取滤液中氯化物预计量

氯化物含量/%	称取试样质量/g	分取滤液体积(V_a)/mL	氯化物预计量(8.2)/mg
<0.5	6	50	<15
0.5~1.0	3	50	<15
>1.0~2.0	3	25	<15
>2.0	1	稀释后,>10	<15

8.1.2 不含有机物的试样

准确加入 100 mL 水于盛有试样的三角瓶中,混匀,200 r/min 振荡 30 min,用滤纸(5.16)过滤,弃去最初滤液约 10 mL,滤液待用。

8.1.3 含有机物的试样(8.1.4 所列试样除外)

准确加入 100 mL 水于盛有试样的三角瓶中,加入 1 g 活性炭(5.4),混匀。依次准确加入 2.5 mL 沉淀剂 I (5.8)和 2.5 mL 沉淀剂 II (5.9),每次加后摇匀。200 r/min 振荡 30 min,静置 30 min。用滤纸(5.16)过滤,弃去初滤液约 10 mL,滤液待用。

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

准确加入 100 mL 水于盛有试样的三角瓶中,加入 1 g 活性炭(5.4),混匀。依次准确加入 2.5 mL 沉淀剂 I (5.8)和 2.5 mL 沉淀剂 II (5.9),每次加后摇匀。200 r/min 振荡 30 min,静置 30 min。用滤纸(5.16)过滤,弃去初滤液约 10 mL,滤液待用(如无法过滤,以 7 000 r/min 离心 10 min)。

准确移取 50 mL 滤液至 100 mL 容量瓶中,加丙酮(5.2)混合,稀释至刻度,混匀,用滤纸(5.16)过滤。

注:熟化饲料包括采用膨化、压片、调质、制粒、膨胀、烘焙等工艺处理,淀粉糊化后的饲料和饲料原料。富含黏液或胶体物质(如糊化淀粉)包括经过发酵、酶解的饲料和饲料原料。

8.2 滴定

准确移取适量滤液(8.1.1, V_a ,氯化物含量不超过 15 mg)于 250 mL 锥形瓶中。如溶液体积小于 50 mL,用水补充至 50 mL。依次加入 2.5 mL 硝酸溶液(5.5)、2 mL 硫酸铁铵饱和溶液(5.7),从加满硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液 II (5.15)至 0 刻度的滴定管中滴加 2 滴硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液 II (5.15),摇晃,准确加入 20 mL (V_{s1})硝酸银标准滴定溶液 II (5.13),加入 5 mL 丙酮(5.2)、5 mL 正己烷(5.3),剧烈摇晃。继续用硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液 II (5.15)滴定,摇晃至溶液近产生红棕色,边滴边慢摇至溶液产生红棕色,能保持 30 s 不褪色,记录消耗硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液 II (5.15)的体积 V_{t1} (包括先前加入的 2 滴硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液)。

8.3 空白试验

同步进行试剂空白测定。

9 试验数据处理

水溶性氯化物(以氯化钠计)的含量以质量分数 w 计,数值以百分含量(%)表示,按式(4)计算:

$$w = \frac{M \times [(V_{s1} - V_{s0}) \times c_s - (V_{t1} - V_{t0}) \times c_t]}{m \times 1\,000} \times \frac{V_i}{V_a} \times F \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$= \frac{M \times [(V_{s1} \times c_s - V_{t1} \times c_t) - (V_{s0} \times c_s - V_{t0} \times c_t)]}{m \times 1\,000} \times \frac{V_i}{V_a} \times F \times 100$$

式中:

M ——氯化钠的摩尔质量($M=58.44$),单位为克每摩尔(g/mol);

V_{s1} ——测试溶液移取硝酸银标准滴定溶液 II (5.13)体积,单位为毫升(mL) (8.2);

V_{s0} ——空白溶液移取硝酸银标准滴定溶液 II (5.13)体积,单位为毫升(mL) (8.3);

c_s ——硝酸银标准滴定溶液 II (5.13)浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_{t1} ——测试溶液滴加硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液 II (5.15)体积,单位为毫升(mL) (8.2);

V_{t0} ——空白溶液滴加硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液 II (5.15)体积,单位为毫升(mL) (8.3);

c_t ——硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液 II (5.15)浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量,单位为克(g);

V_i ——试液的总体积,单位为毫升(mL), $V_i=100$ (8.1.2), $V_i=105$ (8.1.3、8.1.4);

V_a ——移出液的体积,单位为毫升(mL) (8.2);

F ——稀释因子(丙酮稀释), $F=1$,用于其他饲料(8.1.2、8.1.3), $F=2$,用于熟化饲料、亚麻饼粉、富含亚麻粉的产品、富含黏液或胶体物质(如糊化淀粉)试样 (8.1.4)。

10 精密度

10.1 实验室间试验

本方法精密度实验室间的统计结果见附录 C,由本试验得出的结果可能不适用于附录 C 未列出的浓度范围和矩阵表中的样品,但给出的值除外。

10.2 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按式(5)计算:

$$r = 0.314 w_{wc}^{0.521} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

r ——重复性限,%;

w_{wc} ——二次测定结果平均值,%。

10.3 再现性

在不同实验室,由不同操作者使用不同的设备,按相同的测试方法,对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按式(6)计算:

$$R = 0.552\% + 0.135w_{wc} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

R ——再现性限,%;

w_{wc} ——二次测定结果平均值,%。

11 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,说明使用的采样方法;
- 所用的文件和方法;
- 文件中未规定的或未认为是非强制的,以及可能影响测定结果的全部细节;
- 获得的测试结果,如果已检查重复性,则为获得的最终引用结果。

附 录 A

(资料性)

本文件与 ISO 6495-1:2015 结构编号对照一览表

本文件与 ISO 6495-1:2015 结构编号对照情况见表 A.1。

表 A.1 本文件与 ISO 6495-1:2015 结构编号对照情况

本文件结构编号	ISO 6495-1:2015 结构编号
1	1
2	2
3	—
4	3
5	4
5.4	4.8
5.5	4.5
5.6	4.6
5.8	4.9
5.9	4.10
5.10	4.11
5.11	—
5.12	4.12
5.13	—
5.14	4.13
5.15	—
6	5
8.1.1	8.1
8.1.2	8.2
8.1.3	8.3
8.1.4	8.4
8.2	8.5
8.3	8.6
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	附录 A

附 录 B**(规范性)****活性炭验证试验**

B.1 活性炭不含有氯离子的验证:在 1.0 g 活性炭(5.4)中加入 50 mL 水,混匀,在回旋振荡器(6.2)中振荡 10 min,静置 10 min,使用滤纸过滤。在滤液中滴加 3 滴硝酸银标准溶液 I (5.12),不应有浑浊。

B.2 活性炭不能吸收氯离子验证:称取 1.0 g 活性炭(5.4),置于 100 mL 容量瓶中,加入 10.0 mL 氯化钠标准溶液 II (5.11),混匀,在回旋振荡器(6.2)中振荡 10 min,静置 10 min,使用滤纸过滤,按 8.2 滴定,计算回收率,若回收率大于 98%,可作为试验试剂使用。

附 录 C
(资料性)
实验室间试验结果

1987 年,ISO/TC 34/SC 10“动物饲料”组织 24 个实验室参与实验室间试验,根据 ISO 5725:1986 进行了试验,并根据 GB/T 6379.2—2004 进行了最终统计分析,统计结果见表 C.1。

表 C.1 实验室间试验的统计结果(舍弃离群值后)

参数	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
舍弃离群值后实验室数	22	21	21	22	21	22
测试结果平均值/%	3.226	1.62	14.3	3.52	2.49	1.07
重复性标准偏差(s_r)/%	0.112	0.056	0.21	0.10	0.08	0.03
重复性变异系数(CV_r)/%	3.5	3.5	1.46	2.92	3.11	2.9
重复性限(r)($r=2.8\times s_r$)/%	0.312	0.156	0.586	0.287	0.217	0.087
Horrat value(Ho_r)	1.6	1.4	0.8	1.3	1.4	1.1
再现性标准偏差(s_R)/%	0.22	0.27	0.55	0.406	0.192	0.16
再现性变异系数 CV_R /%	7	16	4	12	8	15
再现性限(R)($R=2.8\times s_R$)/%	0.612	0.744	1.537	1.138	0.537	0.443
Horrat value(Ho_R)	2.0	4.4	1.4	3.5	2.2	3.7
样品 1:鱼粉(8.1.3); 样品 2:酵母(8.1.3); 样品 3:预混合饲料(8.1.2、8.1.4); 样品 4:浓缩饲料(8.1.4); 样品 5:浓缩饲料(8.1.4); 样品 6:配合饲料(8.1.4)。						

参 考 文 献

[1] GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

[2] ISO 5725:1986 Precision of test methods—Determination of repeatability and reproducibility for standard test method by inter-laboratory tests(now withdrawn)
