



中华人民共和国国家标准

GB/T 6439—202×

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, MOD)

(征求意见稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

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》，本文件与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) 明确适用范围内，增加了定量限（见1，2007年版的1）；
- 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、配制（见5，2007年版的4）；
- c) 增加了活性炭验证步骤（见5.4）；
- d) 更改了滴定步骤（见8.2，2007年版的8.2）；
- e) 更改了试验数据处理（见9，2007年版的9）；
- f) 更改了精密度要求（见10，2007年版的10）。

本文件修改采用ISO 6495-1: 2015《饲料中水溶性氯化物的测定》。本文件与ISO 6495-1: 2015相比，在结构上有较多调整。本文件与ISO 6495-1: 2015章条编号变化对照一览表见附录C。

本文件与ISO 6495-1: 2015的技术差异及其原因如下：

- a) 明确适用范围中饲料类型（见1）；
- b) 更改了硝酸、硝酸银、硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液浓度（见5.5, 5.10.1, 5.11.1）；
- c) 更改了样品制备方法（见7）；
- d) 更改了称样量、提取液的体积（见8.1）；
- e) 更改了精密度要求（见10）；
- f) 增加了活性炭验证步骤（见附录A）；原标准附录A变更为附录B。

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/TC76）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：

本文件所代替标准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的测定。

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实验方法（ISO 3696:1987，MOD）

GB/T 20195 动物饲料试样的制备（GB/T 20195-2006，ISO 6498，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

试样中的氯离子溶解于水溶液中，如果试样中含有有机物，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。活性炭验证试验见附录 A。

5.5 硝酸溶液（20%）：移取 200mL 硝酸，用水稀释并定容至 1000mL，混匀。

5.6 铬酸钾溶液(5%)。

5.7 硫酸铁铵饱和溶液：称取 125 g 硫酸铁铵溶于 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 $[K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$ ，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 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ ，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（0.1mol/L）：精确至 0.0001mol/L。将约 20g 细粉末状氯化钠放置

于表面皿上，铺成薄层。于 250℃干燥 1h 至 2h。使之在干燥器中冷却，精确称取 5.8g (精确至 0.0001g) 溶解，用水定容至 1000 mL，混匀。

标准氯化钠浓度可以用公式 (1) 计算：

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

式 (1) 中

C_{NaCl} ——氯化钠标准溶液浓度，单位为 mol/L；

m_{NaCl} ——氯化钠重量，单位为克 (g)。

5.11 氯化钠标准溶液 (0.020 00 mol/L)：准确移取 100mL 置于 500 mL 棕色容量瓶中，用水稀释定容，混匀。避光储存。使用期限不超过 7 天。

5.12 硝酸银标准溶液 (0.1 mol/L)：标准溶液浓度应精确至 0.0001mol/L，且重复滴定误差不得超过 ±0.1mL。或购买有标准物质认定证书硝酸银溶液。

将约 20g 细粉末状硝酸银放置于表面皿上，铺成薄层。于 80℃干燥 2h 至 3h。使之在干燥器中冷却，称取约 17.0g 溶解于水 (5.1) 中，用水定容至 1000mL，摇匀。

用移液管吸取 20mL 标准氯化钠溶液 (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 (5.12) 滴定，充分摇晃直至红棕色 30 秒不褪色。

标准硝酸银溶液浓度可以用公式 (2) 计算：

$$C_S = \frac{20 \times C_{NaCl}}{V_S} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式 (2) 中

C_S ——标准硝酸银溶液浓度 (5.12)，单位为 mol/L；

C_{NaCl} ——标准氯化钠溶液浓度 (5.10)，单位为 mol/L；

V_S ——滴定所消耗标准硝酸银溶液体积，单位为 mL。

5.13 硝酸银标准滴定溶液 (0.02 mol/L)：准确移取 100 mL 硝酸银标准滴定溶液 (5.12) 置于 500 mL 棕色容量瓶中，用水稀释定容，混匀。避光储存。使用期限不超过 7 天。

5.14 硫氰酸钾或硫氰酸铵标准溶液 (0.1mol/L)：标准溶液浓度应精确至 0.0001mol/L，且重复滴定误差不超过 ±0.1mL。或购买有标准物质认定证书硫氰酸钾溶液。

称取 9.7g 硫氰酸钾或 7.6g 硫氰酸铵，在 1000 mL 容量瓶中用水定容至 1000 mL，摇匀。

用移液管吸取 20 mL 标准硝酸银 (5.12) 加入 200 mL 锥形瓶中，加入 1.0 mL 稀硝酸 (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 秒不褪色。

硫氰酸钾或硫氰酸铵标准溶液浓度可以用公式 (3) 计算：

$$C_t = \frac{20 \times C_S}{V_t} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式 (3) 中

C_t ——硫氰酸钾或硫氰酸铵标准溶液浓度，单位为 mol/L；

C_S ——标准硝酸银溶液浓度 (5.12)，单位为 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 mL。

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

限不超过 7 天。

6 仪器设备

- 6.1 分析天平：精度 0.000 1 g。
 6.2 具塞磨口三角瓶：250 mL。
 6.3 回旋振荡器：200 r/min。
 6.4 移液管：5 mL、10.0 mL、20.0 mL、25.0 mL、50.0 mL、100 mL。
 6.5 滴定管：酸式滴定管，25 mL。

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 提取

平行做两份试验。称取适量样品（表 1），精确至 0.000 1 g。置于具塞磨口三角瓶中。

表1 试样称样量、分取滤液体积和氯化物预计量参考表

氯化物含量	试样称样量 (g)	分取滤液体积(V_a , mL)	氯化物预计量 (8.2)
<0.5%	6.0	50.0	<15 mg
0.5%~1.2%	3.0	50.0	<15 mg
1.2%~2.5%	3.0	25.0	<15mg
>2.5%	1.0	稀释后, >10.0	<15 mg

8.1.1 不含有机物试样

在盛有试样的三角瓶中用移液管准确加入 100 mL 水，混匀，在回旋振荡器（6.3）中以 200 r/min 振荡 30 min，使用滤纸过滤，弃去最初滤液约 10 mL，剩余滤液待用。按 8.2 执行。

8.1.2 含有机物的试样(8.1.3 所列试样除外)

在盛有试样的三角瓶中准确加入 100 mL 水振荡分散样品，加入 1 g 活性炭，混匀。依次加入 2.50 mL 沉淀剂 I 和 2.50 mL 沉淀剂 II，每次加后摇匀。在回旋振荡器（6.3）中以 200 r/min 振荡 30 min，静置 30 min。过滤，弃去初滤液约 10 mL，剩余滤液待用。按 8.2 执行。

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

在盛有试样的三角瓶中准确加入 100 mL 水振荡分散样品，加入 1 g 活性炭，混匀。依次加入 2.50 mL 沉淀剂 I 和 2.50 mL 沉淀剂 II，每次加后摇匀。在回旋振荡器（6.3）中以 200 r/min 振荡 30 min，静置 30 min。过滤，弃去初滤液约 10 mL，剩余滤液待用。

用移液管(6.4)移取50mL滤液至100mL容量瓶中,加丙酮混合,稀释至刻度,混匀并使用滤纸过滤。

8.2 滴定

准确移取适量的滤液(V_a)于三角瓶中,其中氯化物含量不超过15 mg。

如溶液体积小于50 mL,用水补充至50 mL。用滴定管滴加2滴硫氰酸钾或硫氰酸铵标准滴定溶液(5.15),依次加入2.5mL硝酸溶液(5.5)、5 mL丙酮、2 mL硫酸铁铵饱和溶液(5.7),摇晃,再加入20.0 mL(V_{s1})硝酸银标准滴定溶液(5.13),剧烈摇晃。加入5mL正己烷,继续用硫氰酸钾标准或硫氰酸铵标准滴定溶液(5.15)滴定,剧烈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,记录消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积 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

空白试验需与测定平行进行,用同样的方法和试剂,但不加试样。

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:

$$\omega = \frac{M \times [(v_{s1} - v_{s0}) \times c_s - (v_{t1} - v_{t0}) \times c_t]}{m} \times \frac{v_i}{v_a} \times F \times 100 \dots \dots \dots (4)$$

式(4)中:

- M ——氯化钠的摩尔质量, $M=58.44\text{g/mol}$;
- V_{s1} ——测试溶液移取硝酸银滴定溶液体积,单位为毫升(mL), (8.2);
- V_{s0} ——空白溶液移取硝酸银滴定溶液体积,单位为毫升(mL), (8.3);
- c_s ——硝酸银标准溶液(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滴定溶液体积,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滴定溶液体积,单位为毫升(mL), (8.3);
- C_t ——硫氰酸钾或硫氰酸铵溶液(5.15)浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——试样的质量,单位为毫克(mg);
- V_i ——试液的体积,单位为毫升(mL), (8.1.1, 8.1.2, 8.1.3);
- V_a ——移出液的体积,单位为毫升(mL), (8.2);
- F ——稀释因子

$F=1$,用于其他饲料(8.1.1, 8.1.2);

$F=2$,用于热加工处理饲料、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(8.1.3)。

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B,从该实验室间试验得到的数据,可

能不适用于与附录 B 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，大于下式计算得到的重复性限（ r ）的概率不超过 5%。

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

式(5)中

r ——重复性限，%；

w_{wc} ——二次测定结果平均值，%。

或表述为在重复性条件下，两次独立测定结果与其算术平均值的绝对差值，当含量不大于 5% 时，不大于 10%；当含量大于等于 5% 时，不大于该算术平均值的 5%。

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结果的绝对差值，大于式（6）计算得到的重复性限（ R ）的概率不超过 5%。

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

式(6)中

R ——再现性限，%；

w_{wc} ——二次测定结果平均值，%。

10.4 实验报告

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用事件细节；
- 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)
活性炭验证试验

A.1 活性炭不含有氯离子的验证：在 1 g 活性炭中加入 50 mL 热水，混匀，在回旋振荡器（6.3）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（5.12），不得有浑浊。

A.2 活性炭不能吸收氯离子验证：称取 1.0 g 活性炭中置于 100 mL 容量瓶中，加入 10.0 mL 氯化钠标准溶液（5.11），混匀，按 8 试验步骤。结果判定回收率大于 98%，可作为实验试剂使用。

附录 B
(资料性附录)
实验室间试验结果

表 A.1 实验室间试验的统计结果

参数	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
除去超差后实验室数	22	21	21	22	21	22
含量 (%)	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 /%	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 (Hor)	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 /%	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 (HoR)	2.0	4.4	1.4	3.5	2.2	3.7

样品 1: 鱼粉

样品 2: 酵母

样品 3: 预混合饲料

样品 4: 浓缩饲料

样品 5: 浓缩饲料

样品 6: 配合饲料

附录 C
(资料性附录)

本文件与 ISO 6495-1: 2015 相比的结构变化情况

本文件与 ISO 6495-1: 2015 相比在结构上有调整，具体章条号对照情况表见表 A.1

本文件章条编号	ISO 6495-1: 2015 章条编号
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
附录 A	—
附录 B	Annex A
附录 C	—