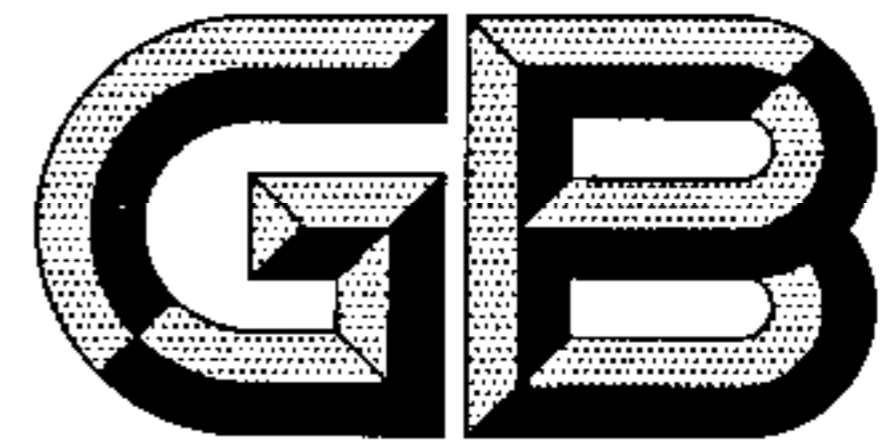


ICS 65.120
B 46



中华人民共和国国家标准

GB/T 13088—2006
代替 GB/T 13088—1991

饲料中铬的测定

Determination of chromium in feeds

2006-06-09 发布

2006-09-01 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

本标准是对 GB/T 13088—1991《饲料中铬的测定方法》的修订。

本标准与 GB/T 13088—1991 相比,主要技术差异是:增加了饲料中铬测定的原子吸收光谱法,并确定其为仲裁法,同时保留了原有的分光光度法。

本标准自实施之日起代替 GB/T 13088—1991。

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:中国农业科学院畜牧研究所、中国农业科学院饲料研究所。

本标准主要起草人:顾宪红、李文英、张萍。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 13088—1991。

饲料中铬的测定

1 范围

本标准规定了用原子吸收光谱仪和分光光度计测定饲料中铬含量的两种方法。

本标准方法 1 为原子吸收光谱法,适用于饲料原料(包括饲料用皮革粉、水解皮革粉)、微量元素预混料、复合预混料、浓缩料和配合饲料,其中石墨炉原子吸收光谱法最低检出限为 0.005 $\mu\text{g}/\text{kg}$;火焰原子吸收光谱法最低检出限为 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本标准方法 2 为分光光度法,适用于饲料原料(包括水解皮革粉)及配合饲料中铬的测定。

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(neq ISO 3696)

GB/T 14699.1 饲料 采样

3 方法 1:原子吸收光谱法

3.1 原理

样品经高温灰化,用酸溶解后,注入原子吸收光谱检测器中,在一定浓度范围,其吸收值与铬含量成正比,与标准系列比较定量。

3.2 试剂和溶液

除非另有说明,本方法 1 所用试剂均为优级纯,水为超纯水或相应纯度的水,符合 GB/T 6682 一级水的规定。

3.2.1 浓硝酸。

3.2.2 硝酸溶液: $V(\text{硝酸})+V(\text{水})=2+98$ 。

3.2.3 硝酸溶液: $V(\text{硝酸})+V(\text{水})=20+80$ 。

3.2.4 铬标准溶液

3.2.4.1 铬标准储备液(100 mg/L):称取 0.283 0 g 经 100 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 烘至恒量的重铬酸钾,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 0.1 mg 铬。

3.2.4.2 铬标准溶液 1(20 mg/L):量取 10.0 mL 铬标准储备液(3.2.4.1)于 50 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(3.2.2)稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 20 μg 铬。

3.2.4.3 铬标准溶液 2(2 mg/L):量取 1.0 mL 铬标准储备液(3.2.4.1)于 50 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(3.2.2)稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 2 μg 铬。

3.2.4.4 铬标准溶液 3(0.2 mg/L):量取 10.0 mL 铬标准溶液 2(3.2.4.3)于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(3.2.2)稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 0.2 μg 铬。

3.3 仪器和设备

所有玻璃器具及坩埚均用硝酸溶液(3.2.3)浸泡 24 h 或更长时间后,用纯净水冲洗,晾干。

3.3.1 实验用样品粉碎机或研钵(无铬)。

3.3.2 超纯水装置(Millipore)。

3.3.3 分析天平:感量为 0.000 1 g。

3.3.4 瓷坩埚:60 mL。

3.3.5 可控温电炉:600 W。

3.3.6 高温电炉(马弗炉)。

3.3.7 容量瓶:20 mL、50 mL、100 mL、1 000 mL。

3.3.8 移液管:0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、10.0 mL、25.0 mL。

3.3.9 短颈漏斗:直径6 cm。

3.3.10 滤纸:11 cm、定量、快速。

3.3.11 原子吸收光谱仪。

3.4 试样制备

根据 GB/T 14699.1,采集具有代表性的饲料原料(包括饲料用皮革粉、水解皮革粉)、矿物元素预混料、复合预混料、浓缩料和配合饲料样品约 2 kg,用四分法缩减至 250 g 左右,磨碎过 1 mm 孔筛,混匀,装入密闭容器。为防止试样变质,应低温保存备用。

3.5 分析步骤

3.5.1 试样溶液的制备

称取 0.1 g~10.0 g 试样(精确到 0.000 1g),置于 60 mL 瓷坩埚中,在电炉上炭化完全后,置于马弗炉内,由室温开始,徐徐升温,至 600℃灼烧 5 h,直至试样呈白色或灰白色、无炭粒为止。

冷却后取出,用硝酸(3.2.3)5 mL 溶解,过滤至 50 mL 容量瓶,并用纯净水反复洗涤坩埚和滤纸,洗涤液并入容量瓶中,然后用纯净水定容,混匀,作为试样溶液。同时配制试剂空白液。

3.5.2 测定

3.5.2.1 测定条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。

3.5.2.1.1 火焰法

光源:Cr 空心阴极灯;

波长:359.3 nm;

灯电流:7.5 mA;

狭缝宽度:1.30 nm;

燃烧头高度:7.5 mm;

火焰:空气-乙炔;

助燃气压力:160 kPa(流速 15.0 L/min);

燃气压力:35 kPa(流速 2.3 L/min);

氘灯背景校正。

3.5.2.1.2 石墨炉法

波长:359.3 nm;

狭缝宽度:1.30 nm;

灯电流:7.5 mA;

干燥温度:100℃,30 s;

灰化温度:900℃,20 s;

原子化温度:2 600℃,6 s;

清洗温度:2 700℃,4 s;

背景校正为塞曼效应。

3.5.2.2 标准曲线绘制

3.5.2.2.1 火焰法

吸取 0.00 mL、1.25 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 铬标准溶液 1(3.2.4.2),分别置

于 20 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(3.2.2)稀释至刻度,混匀,制成标准工作液。容量瓶中每毫升溶液分别相当于 0.00 μg、1.25 μg、2.50 μg、5.00 μg、10.00 μg、20.00 μg 铬。

3.5.2.2.2 石墨炉法

吸取 0.00 mL、1.25 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 铬标准溶液 3(3.2.4.4)于 50 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(3.2.2)稀释至刻度,混匀,制成标准工作液。容量瓶中每毫升溶液分别相当于 0.0 ng、5.0 ng、10.0 ng、20.0 ng、40.0 ng、80.0 ng 铬。

3.5.2.3 试样测定

将各铬标准工作液(3.5.2.2)、试剂空白液和试样溶液(3.5.1)分别导入调至最佳条件的原子化器中进行测定,测得其吸光值,代入标准系列的一元线性回归方程中求得试样溶液(3.5.1)中的铬含量。石墨炉法自动注入 20 μL。

3.6 结果计算

3.6.1 火焰法

饲料中铬的含量 X_1 ,以质量分数微克每克(μg/g)表示,按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(A_1 - A_2) \times V_1 \times 1\,000}{m_1 \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

A_1 ——测定用试样溶液(3.5.1)中铬的含量,单位为微克每毫升(μg/mL);

A_2 ——试剂空白液(3.5.1)中铬的含量,单位为微克每毫升(μg/mL);

V_1 ——试样溶液(3.5.1)的总体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果为同一试样两个平行样的算术平均值,精确到小数点后两位。

3.6.2 石墨炉法

饲料中铬的含量 X_2 ,以质量分数纳克每克(ng/g)表示,按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{(m_2 - m_3) \times 1\,000}{m_4 \times (V_3/V_2) \times 1\,000} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_2 ——用于测定时的试样溶液(3.5.1)中铬的质量,单位为纳克(ng);

m_3 ——用于测定时的试剂空白液(3.5.1)中铬的质量,单位为纳克(ng);

m_4 ——试样质量,单位为克(g);

V_2 ——试样溶液(3.5.1)的总体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——用于测定时的试样溶液(3.5.1)体积,单位为毫升(mL)。

计算结果为同一试样两个平行样的算术平均值,精确到小数点后两位。

3.7 重复性

同一分析者对同一试样同时或快速连续地进行两次测定,所得结果相对偏差:

——在铬含量小于 10 mg/kg 时,相对偏差不得超过 20%;

——在铬含量大于或等于 10 mg/kg 时,相对偏差不得超过 10%。

4 方法 2:分光光度法

4.1 原理

以干灰化法分解样品,在碱性高锰酸钾溶液下将其中的铬离子氧化为六价铬离子,再将溶液调至酸性,使六价铬离子(Cr^{6+})与二苯卡巴肼 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot (\text{NH})_4 \cdot \text{CO}]$ 生成玫瑰红色络合物,进行比色测定,求得铬的含量。

4.2 试剂和溶液

除非另有说明,本方法 2 所用试剂均为分析纯,水为蒸馏水或相应纯度的水,符合 GB/T 6682 三级

水的规定。

4.2.1 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ ，量取 28 mL 浓硫酸，徐徐加入水中，再加水稀释至 1 000 mL。

4.2.2 高锰酸钾溶液：20 g/L，称取 2 g 高锰酸钾，溶于水中，加水稀释至 100 mL。

4.2.3 硫酸溶液： $V(\text{浓硫酸}) + V(\text{蒸馏水}) = 1 + 6$ ，量取 100 mL 浓硫酸，徐徐加入 600 mL 水中，并加入 1 滴 20 g/L 高锰酸钾溶液(4.2.2)，使溶液呈粉红色。

4.2.4 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 4 \text{ mol/L}$ ，称取 32 g 氢氧化钠，溶于水中，加水稀释至 200 mL。

4.2.5 二苯卡巴肼溶液：5 g/L，称取 0.5 g 二苯卡巴肼，溶解于 100 mL 丙酮。

4.2.6 95%乙醇。

4.2.7 铬标准储备液：100 mg/L，称取 0.283 0 g 经 $100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘至恒量的重铬酸钾，用水溶解，移入 1 000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，此溶液每毫升相当于 0.1 mg 铬。

4.2.8 铬标准溶液：2 mg/L，量取 1.0 mL 铬标准储备液(4.2.7)于 50 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，此溶液每毫升相当于 2 μg 铬。

4.3 仪器和设备

4.3.1 分析天平：感量为 0.000 1 g。

4.3.2 高温电炉(马弗炉)。

4.3.3 实验用样品粉碎机或研钵。

4.3.4 可控温电炉：600 W。

4.3.5 容量瓶：50 mL、100 mL、200 mL、1 000 mL。

4.3.6 吸量管：0.5 mL、1.0 mL、5.0 mL、10.0 mL。

4.3.7 移液管：5 mL、10 mL、25 mL。

4.3.8 三角烧瓶：150 mL。

4.3.9 短颈漏斗：直径 6 cm。

4.3.10 瓷坩埚：60 mL。

4.3.11 滤纸：11 cm、定量、快速。

4.3.12 分光光度计：有 10 mm 比色皿，可在 540 nm 处测量吸光度。

4.4 试样制备

根据 GB/T 14699.1，采集具有代表性的饲料用水解皮革粉或配合饲料样品约 2 kg，用四分法缩减至 250 g 左右，磨碎过 1 mm 孔筛，混匀，装入密闭容器。为防止试样变质，应低温保存备用。

4.5 测定步骤

4.5.1 试样处理

称取 1.0 g~1.5 g 试样(精确到 0.000 1 g)，置于 60 mL 瓷坩埚中，在可控温电炉炭化完全后，置于马弗炉内，由室温开始，徐徐升温，至 600°C 灼烧 5 h，直至试样呈白色或灰白色、无炭粒为止。

冷却后取出，加入 5 mL 硫酸溶液(4.2.1)，在电炉上煮沸，内容物全部移入 150 mL 三角瓶中，并用热水反复洗涤坩埚 3 次~4 次，洗涤液并入三角瓶中，加入氢氧化钠溶液(4.2.4)1.5 mL，再加入 2 滴高锰酸钾溶液(4.2.2)，加水使瓶内总体积约为 60 mL~70 mL，摇匀，溶液呈紫红色，在电炉上加热煮沸 20 min(在煮沸过程中，如紫红色消退，应及时补加高锰酸钾溶液，使溶液保持紫红色)，然后沿壁加入乙醇(4.2.6)3 mL，摇匀，趁热过滤，滤液置于 100 mL 容量瓶中，并用少量热水洗涤三角瓶和滤纸 3 次~4 次，洗涤液并入容量瓶中，此滤液即为试样溶液，留作备用。

4.5.2 标准曲线绘制

吸取铬标准溶液(4.2.8) 0.0 mL、5.0 mL、10.0 mL、15.0 mL、20.0 mL、25.0 mL、30.0 mL，分别置于 100 mL 容量瓶中，加入适量水稀释，依次加入 4 mL 硫酸溶液(4.2.3)和 2.0 mL 二苯卡巴肼溶液(4.2.5)，用水稀释至刻度，摇匀，静置 30 min，以空白溶液作为参比，用 10 mm 比色皿，在波长 540 nm

处用分光光度计测量吸光度,以吸光度为纵坐标、铬标准溶液浓度为横坐标,绘制标准曲线。

4.5.3 试样测定

在装有试样溶液(4.5.1)的 100 mL 容量瓶中,依次加入 4 mL 硫酸溶液(4.2.3)和 2.0 mL 二苯卡巴肼溶液(4.2.5),用水稀释至刻度,摇匀,静置 30 min,按 4.5.2 测定其吸光度,求得试样溶液铬的含量。

4.6 测定结果

饲料中铬的含量 X ,以质量分数毫克每千克(mg/kg)表示,按式(3)计算:

$$X = \frac{c \times 100}{m} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

X ——试样中铬的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——试样溶液中铬的含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果为同一试样两个平行样的算术平均值,精确到小数点后两位。

4.7 重复性

同一分析者对同一试样同时或快速连续地进行两次测定,所得结果之间的差值:

——在铬含量小于 1 mg/kg 时,不得超过平均值的 50%。

——在铬含量大于或等于 1 mg/kg 时,不得超过平均值的 20%。