

前 言

本标准是非等效采用日本饲料添加物安全法令要览(1995年版)《硫酸锰》(以下简称《要览》)对化工行业标准 HG 2936—1987《饲料级 硫酸锰》修订而成,技术指标达到日本饲料添加物安全法令要览水平。试验方法依据对目前国内生产产品的实际验证情况作了必要的修改和补充。

本标准与《要览》的主要技术差异为:

- 主含量试验方法采用与工业硫酸锰标准相同的硝酸法,较《要览》规定的方法更安全、终点明显、易于掌握。
- 铅含量的测定采用了双硫脲比色法与原子吸收光谱法并列。比色法中与《要览》方法不同的是有机相使用了三氯甲烷代替苯,还原剂使用盐酸羟胺代替亚硫酸钠,试验证明效果更好。
- 根据饲料行业的要求增加了细度的控制。

本标准与 HG 2936—1987 的主要技术差异为

- 主含量试验方法采用与工业硫酸锰标准相同的硝酸法,较原方法准确、终点明显、易于掌握。
- 以铅含量指标取代了重金属指标,与《要览》一致,并增加了相应试验方法。
- 更正了细度的规定。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准自实施之日起,同时代替 HG 2936—1987。

本标准由原化学工业部技术监督司提出。

本标准由化工部无机盐产品标准化技术归口单位负责归口。

本标准起草单位:化学工业部天津化工研究院、天津兽药二厂、成都蜀星矿物元素处理厂。

本标准主要起草人:范国强、高占友、马玲、武纯清。

本标准 1987 年首次发布为国家标准,1997 年调整为强制性化工行业标准,并重新进行编号。

本标准委托化工部无机盐产品标准化技术归口单位负责解释。

中华人民共和国化工行业标准

HG 2936 · 1999

饲料级 硫酸锰

代替 HG 2936—1987

Feed grade—Manganous sulphate

1 范围

本标准规定了饲料级硫酸锰的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存。

本标准适用于饲料级硫酸锰。该产品经预处理后在饲料中作锰的补充剂。

分子式： $MnSO_4 \cdot H_2O$ 。

相对分子质量：169.01(按 1995 年国际相对原子质量)。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 602—1988 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6003.1—1997 金属丝编织网试验筛

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

GB 10648—1993 饲料标签

3 要求

3.1 外观:白色、略带粉红色的结晶粉末。

3.2 饲料级硫酸锰应符合表 1 要求。

表 1 要求

%

项 目		指 标
硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$)含量	\geq	98.0
硫酸锰(以 Mn 计)含量	\geq	31.8
砷(As)含量	\leq	0.000 5
铅(Pb)含量	\leq	0.001
水不溶物含量	\leq	0.05
细度(通过 250 μm 筛)	\geq	95

4 试验方法

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、

国家石油和化学工业局 1999-06-16 批准

2000-06-01 实施

GB/T 602、GB/T 603 规定制备。

4.1 鉴别试验

4.1.1 锰离子的鉴别

取 0.2g 试样,溶于 50mL 水中。取 3 滴于点滴板上,加 2 滴硝酸,加少许铋酸钠粉末产生紫红色。

4.1.2 硫酸根离子的鉴别

取试验溶液,置于白色瓷板上,加 50g/L 氯化钡溶液,即有白色沉淀生成,在盐酸和硝酸中不溶。

4.2 硫酸锰含量的测定

4.2.1 方法提要

在磷酸介质中,于 220~240℃ 下用硝酸铵将试样中的二价锰定量氧化成三价锰,以 *N*-苯代邻氨基苯甲酸作指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定。

4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 磷酸。

4.2.2.2 硝酸铵。

4.2.2.3 无水碳酸钠。

4.2.2.4 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示液:2g/L。

称取 0.2g *N*-苯代邻氨基苯甲酸,溶于少量水中,加 0.2g 无水碳酸钠,低温加热溶解后加水至 100mL,摇匀。

4.2.2.5 硫磷混合酸。

于 700mL 水中徐徐加入 150mL 硫酸及 150mL 磷酸,摇匀,冷却。

4.2.2.6 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 约为 0.1mol/L。

准确称取在 120℃ 烘至质量恒定的基准重铬酸钾约 4.9g(精确至 0.0002g),置于 1 000mL 容量瓶中,加适量水溶解后,稀释至刻度,摇匀。

4.2.2.7 硫酸亚铁铵标准滴定溶液: $c[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$ 约为 0.1mol/L。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的标定应与样品测定同时进行。

配制:称取 40g 硫酸亚铁铵,加入(1+4)硫酸溶液 300mL,溶解后加 700mL 水,摇匀。

标定:称取 25mL 重铬酸钾标准溶液,加 10mL 硫磷混合酸,加水至 100mL。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至橙黄色消失。加入 2 滴 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示液,继续滴定至溶液显亮绿色即为终点。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度(c)按式(1)计算:

$$c = \frac{V_1 m}{49.03V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: m ——称取重铬酸钾的实际质量,g;

49.03——重铬酸钾($1/6K_2Cr_2O_7$)的摩尔质量,g/mol;

V_1 ——移取重铬酸钾标准溶液的体积,mL;

V ——滴定中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,mL。

4.2.3 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(精确至 0.0002 g),置于 500 mL 锥形瓶中,用少量水润湿。加入 20mL 磷酸,摇匀后加热煮沸,至液面平静并微冒白烟(此时温度为 220~240℃),移离热源,立即加入 2 g 硝酸铵并充分摇匀,让黄烟逸尽。冷却至约 70℃ 后,加 100 mL 水,充分摇动,使盐类溶解,冷却至室温。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至浅红色,加入 2 滴 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示液,继续滴定至溶液由红色变为亮黄色即为终点。

4.2.4 分析结果的表述

以质量百分含量表示的硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$)含量(X_1)按式(2)计算:

$$X_1(\%) = \frac{cV \times 0.1690}{m} \times 100 = \frac{cV \times 16.9}{m} \dots\dots\dots (2)$$

以质量百分含量表示的硫酸锰(以 Mn 计)含量(X_2)按式(3)计算:

$$X_2(\%) = \frac{cV \times 0.05494}{m} \times 100 = \frac{cV \times 5.494}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中: c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——滴定中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样的质量, g;

0.1690——与 1.00mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $\{c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]=1.000 \text{ mol/L}\}$ 相当的以克表示的硫酸锰的质量;

0.05494——与 1.00mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $\{c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]=1.000 \text{ mol/L}\}$ 相当的以克表示的锰的质量。

4.2.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计不大于 0.5%; 以锰计不大于 0.2%。

4.3 砷含量的测定

4.3.1 方法提要

在酸性溶液中, 以碘化钾、氯化亚锡将高价砷还原为三价砷, 三价砷与新生态氢作用生成砷化氢气体, 在溴化汞试纸上形成棕黄色砷斑, 与标准砷斑进行比较。

4.3.2 试剂和材料

4.3.2.1 盐酸。

4.3.2.2 无砷金属锌。

4.3.2.3 碘化钾。

4.3.2.4 氯化亚锡溶液: 400g/L。

4.3.2.5 砷标准溶液: 1mL 溶液含有 0.001mg 砷。

用移液管移取 10mL 按 GB/T 602 配制的砷标准溶液, 置于 1000mL 容量瓶中用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液只限当日使用。

4.3.2.6 乙酸铅棉花。

4.3.2.7 溴化汞试纸。

4.3.3 仪器、设备

定砷器。

4.3.4 分析步骤

称取 (1.00 ± 0.01) g 试样, 置于测砷瓶中, 用水溶解并稀释至约 70mL。加 6mL 盐酸, 摇匀, 加 1g 碘化钾和 5 滴氯化亚锡溶液, 摇匀, 放置 10min。向测砷瓶中加入 3g 无砷金属锌, 立即塞上预先装有乙酸铅棉花及溴化汞试纸的测砷管并于暗处放置 1h。取出溴化汞试纸观察, 试样砷斑颜色不得深于标准。

标准是用移液管移取 5.00mL 砷标准溶液, 与试样同时同样处理。

4.4 铅含量的测定

4.4.1 原子吸收光谱法(仲裁法)

4.4.1.1 方法提要

用酸溶解试样, 在 283.3nm 下, 以空气-乙炔火焰测定。

4.4.1.2 试剂和材料

4.4.1.2.1 硝酸溶液: 2+3。

4.4.1.2.2 盐酸溶液: 1+1。

4.4.1.2.3 铅标准储备溶液:1mL 溶液含 0.1mg 铅。

精确称取 0.159 8g 硝酸铅[Pb(NO₃)₂],加 1+1 硝酸 8mL,全部溶解后,转入 1 000mL 容量瓶中,加水至刻度。

4.4.1.2.4 铅标准工作溶液:1mL 溶液含 0.01mg 铅。

精确移取 10mL 铅标准储备溶液,置于 100mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。

4.4.1.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计:配有铅空心阴极灯。

4.4.1.4 分析步骤

4.4.1.4.1 工作曲线的绘制

取 5 个 100mL 容量瓶,分别移取 0.00、1.00、1.50、2.00、3.00mL 铅标准工作溶液,用水稀释至刻度,摇匀。

在原子吸收分光光度计上,用空气-乙炔火焰,在波长 283.3nm 下,用蒸馏水调零,测定上述溶液的吸光度。

以加入标准溶液中铅的质量为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

4.4.1.4.2 测定

称取约 2.5g 试样(精确至 0.01g),置于 100mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 10mL 硝酸溶液和 10mL 盐酸溶液置于电加热板上,蒸至近干,加适量水溶解后转入 100mL 容量瓶中定容(如有沉淀物,导入原子吸收分光光度计前应干过滤)。同时做空白试验。

在原子吸收分光光度计上与工作曲线同样的条件测出吸光度,在工作曲线上查出相应的铅的质量。

4.4.1.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的铅(Pb)含量(X_3)按式(4)计算:

$$X_3(\%) = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-3}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中: m_1 ——工作曲线上查得的试样的铅的质量,mg;

m_0 ——工作曲线上查得的空白试验的铅的质量,mg;

m ——试样的质量,g。

4.4.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 4%。

4.4.2 萃取比色法

安全提示:本方法操作过程中使用到剧毒药品氰化钾,注意避免接触或吸入人体。

4.4.2.1 方法提要

在碱性条件下,用氰化钾掩蔽除铅以外的干扰金属离子,以双硫脲-三氯甲烷溶液萃取样品中的铅并与之显色,与标准比较,判断铅含量是否在限定之内。

4.4.2.2 试剂和溶液

4.4.2.2.1 盐酸羟胺。

4.4.2.2.2 柠檬酸铵溶液:400g/L。

4.4.2.2.3 氨-氯化铵缓冲溶液:pH=10。

4.4.2.2.4 氰化钾溶液:150g/L。

4.4.2.2.5 双硫脲-三氯甲烷溶液。

溶解 0.02g 双硫脲于 1L 三氯甲烷中,避光在 10℃ 下保存。

4.4.2.2.6 铅标准溶液:1mL 溶液含 0.010mg 铅。

按 GB/T 602 配制后,准确稀释 10 倍。

4.4.2.3 分析步骤

称取(0.50±0.01)g 试样,加 20mL 水溶解试样,加 5mL 柠檬酸铵,摇匀;加 0.5g 盐酸羟胺,摇匀。加入 5mL 氨-氯化铵缓冲溶液、2mL 氰化钾溶液,摇匀。加入 5mL 双硫脲-三氯甲烷溶液后振摇 1min。所呈颜色不得红于标准。

标准是用移液管移取 0.5mL 铅标准溶液,与试样同时同样处理。

4.5 水不溶物含量的测定

4.5.1 试剂和材料

氯化钡溶液:100g/L。

4.5.2 仪器、设备

玻璃砂坩埚:滤板孔径 5~15μm。

4.5.3 分析步骤

称取约 10g 试样(精确至 0.01g),置于 250mL 烧杯中,加入 100mL 除去二氧化碳的水溶解。用已于 105~110℃ 下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚过滤,用热水洗涤至无硫酸根为止(用氯化钡溶液检查),于 105~110℃ 下干燥至质量恒定。

4.5.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的水不溶物含量(X_4)按式(5)计算:

$$X_4(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中: m_1 ——玻璃砂坩埚和水不溶物的质量,g;

m_2 ——玻璃砂坩埚的质量,g;

m ——试样的质量,g。

4.5.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.01%。

4.6 细度的测定

4.6.1 仪器、设备

试验筛:符合 GB/T 6003R40/3 系列的要求,φ200mm×50mm/250μm,配有筛盖和筛底。

4.6.2 分析步骤

称取(50±0.1)g 试样,放入试验筛中,装上筛盖和筛底进行筛分。收集落入筛底的筛下物,称量筛下物的质量(精确至 0.1g)。

4.6.3 分析结果的表述

通过试验筛的质量百分含量(X_5)按式(6)计算:

$$X_5(\%) = \frac{m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

式中: m_1 ——筛下物的质量,g;

m ——试样的质量,g。

4.6.4 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.5%。

5 检验规则

5.1 本标准规定的所有项目为出厂检验项目。

5.2 每批产品不超过 50t。

5.3 按照 GB/T 6678-1986 中 6.6 的规定确定采样单元数。采样时,将采样器自包装袋的上方斜插入至料层深度的四分之三处采样,将采得的样品充分混匀后,按四分法缩分至约 500g,立即分装于两个清洁干燥的具塞广口瓶中,密封。瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。

一瓶用于检验,另一瓶保存三个月备查。

5.4 饲料级硫酸锰应由生产厂的质量监督检验部门按本标准的规定进行检验,生产厂应保证所有出厂的饲料级硫酸锰都符合本标准的要求。每批出厂的饲料级硫酸锰都应附有质量证明书,内容同GB 10648的规定。

5.5 检验结果如有一项指标不符合本标准要求时,应自两倍量的包装中采样重新复验。复验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 饲料级硫酸锰包装上应有按GB 10648要求印刷的牢固、清晰的标志。

6.2 每批出厂的产品都应有质量证明书。内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、商标、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

6.3 饲料级硫酸锰采用塑料编织袋包装。内衬一层聚乙烯薄膜袋,厚度不小于0.07mm,外套聚丙烯编织袋。每袋净含量为25kg、50kg,也可按用户要求包装。

6.4 内袋用维尼龙绳或其质量相当的绳人工扎口,或用与其相当的其他方式封口;外袋在距袋边不小于30mm处折边,在距袋边不小于15mm处用维尼龙线或其他质量相当的线缝口,缝线整齐,针距均匀,无漏缝和跳线现象。

6.5 饲料级硫酸锰产品贮存时应注意防止日晒、雨淋,禁止与有毒有害物质混储。

6.6 饲料级硫酸锰产品运输中防止包装破损、日晒、雨淋,禁止与有毒有害物质共运。保质期为24个月。

附 录 A

(标准的附录)

含氟废液的处理

为了防止含氟废液的污染,每天分析后含氟废液均应进行后处理方可排放。

A1 方法提要

在碱性条件下,二价铁和氟离子生成稳定的络合离子。

A2 分析步骤

将废液收集于 500mL 烧杯中,加入 200g/L 的硫酸亚铁溶液 50mL,搅拌,充分反应后排放。
上述所用试剂均为工业级。
