

中华人民共和国国家标准
《饲料中水溶性氯化物的测定》
(征求意见稿)
编制说明

《饲料中水溶性氯化物的测定》标准编制组

二〇二二年六月

项目名称：《饲料中水溶性氯化物的测定》

标准项目计划编号：20193218-T-469

承担单位：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

编制组主要成员：刘小敏，黄承德，杨曦，王智明，郝燕娟，陈大为，康绍峰，黄婷。

目 录

一、工作简况，包括任务来源、制定背景、工作过程等

(一) 标准修订背景

(二) 任务来源

(三) 主要工作过程

1. 成立标准编制小组

2. 查询国内外相关标准和文献资料

3. 确定标准修订技术路线，修订原则

4. 进行论证实验，确定方法主要试验技术内容修订的合理性

5. 编写标准征求意见稿

6. 完成标准定向征求意见稿

7. 组织方法验证

8. 组织专家进行预审

二、国家标准编制原则、主要内容及其确定依据。修订国家标准时，还包括修订前后技术内容的对比

(一) 标准编制原则

(二) 主要技术内容确定的依据

1. 常用水溶性氯化物分析方法的比较

2. 《饲料中水溶性氯化物的测定》的沿革和历次版本发布情况

3. 与国内外相关标准的对比情况

4. 方法主要试验技术修订与验证

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准

六、与有关法律、法规的关系

七、重大分歧意见的处理经过和依据

八、涉及专利的有关说明

九、贯彻国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

十、其他应予说明的事项

参考文献

附件

《饲料中水溶性氯化物的测定》

国家标准修订编制说明

一、工作简况，包括任务来源、制定背景、工作过程等

(一) 标准修订背景

饲料中水溶性氯化物在我国通俗称谓“盐分”，是作为饲喂动物最重要指标，饲料中水溶性氯化物的测定通常称为饲料测定的八大项，为饲料质量检测最常用的指标。氯化物广泛存在于饲料及各种饲料原料之中，水溶性氯化物不仅以最常见的氯化钠形式存在饲料中，也包含氯化胆碱、氯化钾等其他形式存在饲料中，《饲料中水溶性氯化物的快速测定》标准对于快速控制饲料中水溶性氯化物的含量，改善饲料产品质量具有现实意义。

原国家标准《饲料中水溶性氯化物的测定》修订于2007年，标准中存在问题，具体如下：

①原修订的国家标准 GB/T6439-2007《饲料中水溶性氯化物的测定》出现错误，出现的问题在：章节9“结果的表述：”

$$W_{WC} = \frac{M \times [(v_{s1} - v_{s0}) \times c_s - (v_{t1} - v_{t0})] \times c_t \times \frac{v_i}{v_a} \times f \times 100}{m}$$

应改为：

$$W_{WC} = \frac{M \times [(v_{s1} - v_{s0}) \times c_s - (v_{t1} - v_{t0}) \times c_t]}{m \times 1000} \times \frac{v_i}{v_a} \times f \times 100$$

②章节8.5“滴定”中“必要时加入5ml正己烷(4.3)，以助沉淀凝聚。”修改为“加入5ml正己烷(4.3)，以助沉淀凝聚。”

GB/T6439-2007《饲料中水溶性氯化物的测定》等同采用ISO6495:1999“动物饲料中水溶性氯化物的测定”，在有些表述方式上未完全按照我国表述语言习惯，实际上“必要时”就是必须。

③GB/T6439-2007《饲料中水溶性氯化物的测定》等同采用ISO6495:1999“动物饲料中水溶性氯化物的测定”。现ISO6495:1999“动物饲料中水溶性氯化物的测定”修改为ISO6495-1:2015《动物饲料中水溶性氯化物的测定》(英文版)，两者存在差异。

④部分企业分析人员提出国际标准0.1mol/L硫氰酸钾标准滴定溶液和硝酸银标准滴定溶液浓度过大，滴定绝对体积偏少问题。本次修订进行修正。

修订《饲料中水溶性氯化物的测定》标准，可科学界定饲料产品

的质量，确保产品的安全性，保障动物食品的安全具有重要意义。

(二) 任务来源

根据全国饲料工业标准化技术委员会下达的饲料工业国家标准、行业标准制修订文件，国家饲料质量监督检验中心（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共同承担了《饲料中水溶性氯化物的测定》国家标准修订工作（项目编号为 20193218-T-469），该标准由全国饲料工业标准化技术委员会归口。

(三) 工作过程

1. 成立标准编制小组

2019 年 10 月，国家饲料质量监督检验中心（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接到《饲料中水溶性氯化物的测定》国家标准修订任务后，对该标准的具体工作进行了认真研究，确定了总体工作方案，并成立了标准修订工作组。

2. 查询国内外相关标准和文献资料

2019 年 10 月~12 月，本标准编制组成员查询和收集了国内外相关标准和文献资料，确立了标准修订的指导思想，形成了开题报告和标准草案，并修订了初步的实验方案。

3. 确定标准修订技术路线，修订原则

2019 年 12 月，国家饲料质量检验检测中心（武汉）召开了标准开题论证会，会上标准编制组介绍了对国内外相关分析方法的研究，标准修订的技术路线和技术难点，以及拟开展的主要工作等内容。与会专家认为标准安排合理并对具体技术路线提出建议，标准编制组经过充分交流，完善了标准具体工作方案。

4. 进行论证实验，确定方法主要试验技术内容修订的合理性

2020 年 5 月~2020 年 8 月，在查询、收集国内外相关标准、文献和技术资料的基础上，在参照国际和国外先进标准的基础上，结合目前的实际情况，初步确定了标准的修订和相应的试验方法，形成了标准草案。之后，2020 年 9 月~2021 年 5 月，工作组对标准草案进行了多次讨论研究，同时对标准中采用的试验方法进行了研究与方法验证工作，积累了研究数据。

5.编写标准征求意见稿

2021年6月~2021年8月，对方法研究过程中出现的问题和困难，标准工作组进行了认真研究分析，并得以解决，完善了方法的准确性和可靠性，在此基础上完成了标准文本及编制说明的征求意见稿。

6.完成标准定向征求意见稿

根据有关专家意见基础上，对标准内容进行了补充完善，在此基础上，编写完成了《饲料中水溶性氯化物的测定》标准及编制说明征求意见稿，于2021年9月至11月完成征求意见。共发函单位45个，回函单位22个、未回函单位23个，提出意见单位20个，无意见单位2个；共提出意见86条，采纳67条，部分采纳或不采纳19条。标准编制小组根据征求得到意见和建议，对标准草案和编制说明进行认真的修改、完善，并补充相关数据。

7.组织方法验证

在有关专家意见基础上，修订组完成《饲料中水溶性氯化物的测定》标准预审稿，并由广东省农科院农业标准监测与技术研究所、湖北省兽药监察所、湖北省饲料监督检验站进行方法验证，验证报告附后。

8.组织专家

2022年4月14日，全国饲料工业标准化技术委员会饲料检测方法标准化工作组组织专家对国粮武汉科学研究设计院有限公司起草的国家标准《饲料中水溶性氯化物的测定》（预审稿）进行了认真审查。

标准编制小组根据预审会专家组的意见和建议，进一步补充、修改完善标准文本和编制说明，形成国家标准《饲料中水溶性氯化物的测定》（公开征求意见稿）送全国饲料工业标准化技术委员会秘书处。

二、国家标准编制原则、主要内容及其确定依据。修订国家标准时，还包括修订前后技术内容的对比

(一) 标准编制原则

1 依据 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求，以参照国内外相关标准与文献为基础进行修订。

2 修订后的方法性能够满足相关饲料标准和饲料质量安全监管工作的需要。

3 修订后的方法性具科学性、可靠性及普遍适用性，易于推广使用。

(二) 主要技术内容确定的依据

本标准的主要技术内容（包括技术要求和试验方法）说明如下：

1. 常用水溶性氯化物分析方法的比较

氯离子的分析方法一般以下几种，按测试液中氯离子的含量有所选择。

常量	微量
硝酸银滴定法 间接滴定法 电位滴定法	氯离子选择性电极法 离子色谱法

硝酸银滴定法多用于水提取后，测定液含氯离子几毫克以上，试液呈中性或接近中性，且不呈深红色或褐色的样品测定。样品测试液如有色或含有大量的氨基酸、有机酸，则显示终点的铬酸银的红色出现拖后，硝酸银滴定过量产生正误差。国标 GB/T 6439-1992 的附录及采用此法。而现在饲料产品中添加了大量的游离氨基酸，在许多饲料产品中，尤以乳猪料中不仅大量使用氨基酸，并且大量使用复合酸化剂，因此此方法测定饲料中水溶性氯化物存在一定缺陷^[1]。

氯离子选择性电极法用于水提取后，测定液含氯离子 0.02 毫克以上，试液呈中性或接近中性的样品的测定，但测试液如含有溴离子、碘离子、氰根离子、硫离子、硫酸根离子，将影响试液的测定。而饲料以上几种离子都有一定含量，如果仅仅测试饲料中氯离子的相对

量，例如饲料中均匀度的测定，此法可行，但测定饲料中氯离子含量，存在一定困难。另外，氯离子选择性电极使用必须与生产电极厂家相应的电极相匹配，与国标制定原则相违背。从大量文献资料看，此方法在中国《标准物质手册》中除测定自来水中氯离子含量外其他都不采用^[3]。

电位滴定法有硝酸酸性溶液中滴定和中性溶液中滴定两种方法。硝酸酸性溶液中滴定即使存在与银离子反应的干扰物质，如氨基酸、有机酸、蛋白质等，也能准确滴定；但在中性溶液中测定，难以得到明确终点，产生正误差。此法用于饲料分析优于返滴定法可行，但测定样品时使用二级微商，对于基层饲料检验人员是一个棘手的问题，目前主要作为确定标准物质用^[4]和食品检验使用^[5]。

间接滴定法为目前国际上普遍采用分析饲料的方法，目前GB/T6439-2007采用此法，但在测定过程较为晦涩难以理解，是目前饲料厂普遍感到麻烦原因。本文件修改采用ISO6495-1:2015“动物饲料中水溶性氯化物的测定”方法。其基本原理与ISO6495:2015一致，但在测定所用试剂、测定过程根据基层饲料分析人员意见进行调整，对不同饲料产品分别对待。有助于提高方法的精密度。

2. 《饲料中水溶性氯化物的测定》的沿革和历次版本发布情况

《饲料中水溶性氯化物的测定》历次版本发布情况:GB 6439-1986,GB/T 6439-1992,目前有效的版本为GB/T 6439-2007。GB 6439-1986,GB/T 6439-1992采用的是AOAC的测定方法。目前，采用国际标准是我国制定国家标准的趋势，但我们认为主要还以准确实用为主。修订本标准时修改采用ISO6495-1:2015“动物饲料中水溶性氯化物的测定”，同时兼顾历史沿革AOAC(即GB 6439-86)、GB 5009.44-2016(第二法)。

ISO6495:2015与AOAC、和GB 5009.44-2016(第二法)的测定原理无差异，

下表对采用方法的技术路线进行比较

表1 本文件、AOAC、ISO6495：1999、ISO6495-1：2015技术路线比较

项目	本文件	AOAC	ISO6495：1999	ISO6495：2015
原理	一致			
滴定溶液配制及 标定	同 ISO6495： 2015	AOAC同ISO6495： 2015	未细化	AOAC同ISO6495： 2015
试液制备	分三种	根据含量分取	分三种	分三种
滴定分析	移液管添加	移液管添加	滴定管添加	滴定管添加

3. 与国内外相关标准的对比情况

表2 本文件、GB/T6439-2007(ISO6495: 1999)与ISO 6495-1:2015 (英文版)、GB 5009.44-2015

技术差异比较

序号	章节号	本文件	GB/T6439-2007 (ISO6495: 1999)	ISO 6495-1:2015 (英文版)	AOAC (同86版, 92版 在此基础改良)	GB 5009.44-2015 (第二法)
1	范围	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 本文件定量限为 0.05%。	适用于水溶性氯化物 的测定	适用于水溶性氯化物 (以氯化钠计)含量 \geq 0.05%的饲料测定	动物饲料	食品
2	试剂或材料 5.2 硝酸	硝酸溶液 (25%)	硝酸: ρ 20 (HNO ₃) =2%	硝酸: 体积百分含量 ρ (HNO ₃) =2%	浓硝酸, 10mL	硝酸溶液 (1+3)
3	试剂或材料 5.5 指示剂	硫酸铁铵饱和溶液	硫酸铁铵饱和溶液	硫酸铁铵饱和溶液	硫酸亚铁+氨水饱和溶 液	硫酸铁铵饱和溶液:
4	试剂或材料 基准物质	氯化钠或硝酸银标准 滴定溶液 (有证)	按 GB 601	标准规定的氯化钠	未标明	氯化钠
5	试剂或材料 硝酸银与硫氰酸钾标 准滴定溶液	浓度为 0.02 mol/L	浓度为 0.10 mol/L	浓度为 0.10 mol/L	浓度约为 0.03 mol/L	浓度为 0.10 mol/L
6	试剂或材料 “标准滴定溶液”标定 方法	本文件 (同 ISO 6495-1:2015)	按 GB 601	该标准规定	氯化钠作基准标定, 滴 定度表示	该标准规定
7	试剂或材料 硝酸银与硫氰酸钾标准滴定溶 液转换计算采用体积比	不采用	不采用	不采用	采用	采用
8	试液制备	详细表述不同试样、不 同含量称样量及分析 要求, 便于使用	不同试样不同处理, 分 三种	不同试样不同处理, 分 三种	表述不同试样、不同含 量称样量及分析要求	不同试样不同处理, 分 六种
9	试样氯化物的沉降	采用正己烷助凝	采用正己烷助凝	采用正己烷助凝	沸水浴加热	沸水浴加热
10	硝酸银标准滴定溶液 加入方式	移液管加入	滴定管滴定	滴定管滴定	移液管加入	移液管加入

4 本文件方法原理

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。

在 ISO 6495-1:2015（英文版）8.2 中实际分为两段，用 AgNO_3 滴定为直接滴定，过量的硝酸银用硫氰酸铵或硫氰酸钾标准溶液滴定为返滴定。

具体反应式如下：



其中： AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1.77 \times 10^{-10}$ ， $\text{Ag}(\text{SCN})$ 的 $K_{\text{sp}} = 1.07 \times 10^{-12}$ 。

在文献中关于福尔哈德法的介质条件如下：

1、用铁铵钒 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 作指示剂的银量法，可选用 NH_4SCN 、 KSCN 标液作为滴定剂。在直接滴定时，需要注意的是酸度控制在 $0.1 \sim 1 \text{ mol/L HNO}_3$ 之间。过低， Fe^{3+} 易水解。 Fe^{3+} 浓度过大，会出现黄色干扰。

2、返滴定法首先向试液中加入一定量过量的 AgNO_3 标准溶液，完全生成相应的银盐沉淀，然后加入铁铵矾为指示剂，用 KSCN 或 NH_4SCN 标准溶液滴定剩余的 Ag^+ 。

由于 AgCl 的溶解度比 AgSCN 大，临近终点时会发生沉淀转换反应，致使试液出现的红色经摇动后又消失，难以确定终点。同时因为转化缓慢，导致误差较大。因此滴定 Cl^- 时应采取以下措施，减少误差：

a) 煮沸、过滤除去 AgCl ，避免转化（AOAC、GB 5009.44-2015 采用）；

b) 滴定前加入有机溶剂如硝基苯、1~2mL 的 1,2-二氯乙烷或邻苯二甲酸二丁酯，以包裹沉淀。本文件采用正己烷，同 ISO6495-1:2015（英文版）；

c) 提高 Fe^{3+} （至 0.2 mol/L ）的浓度，以减小终点时 SCN^- 的浓度，从而减小滴定误差；

d) 在样品溶液中加入 AgNO_3 用力摇晃，而近终点是减少摇晃力度。

5 方法主要试验技术修订与验证

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。试验中所用溶液在未注明用何种溶剂配制时，均指水溶液。

试样的制备均按 GB/T 14699.1 抽取有代表性的饲料样品，用四分法缩减取约 200 g，按照 GB/T 20195 制备样品，粉碎后过 1 mm 孔径的分析筛，混匀，装入磨口瓶中，备用。

5.1 活性炭

标准规定：

5.4 活性炭：不含有氯离子也不能吸收氯离子。

验证方法见附录 A。

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。

活性炭试验：标准起草小组随机购买二种国药集团化学试剂有限公司活性炭粉末(AR)和活性炭颗粒（AR）。

按标准 5.4.1 活性炭不含有氯离子的验证：通过。

按标准 5.4.2 活性炭不能吸收氯离子验证：：称取 1.0g 活性炭中置于 100.0mL 容量瓶中，加入 10.0 mL 氯化钠标准溶液（5.8），混匀，在回旋振荡器（6.3）中以 200r/min 振荡 30 min，使用滤纸（5.14）过滤，弃去最初滤液约 10 mL，剩余滤液待用。

准确移取的滤液 50.0 mL 于三角瓶中，依次 20.0 mL (V_{s1}) 硝酸银标准滴定溶液(5.11), 5 mL 丙酮, 2 mL 硫酸铁铵饱和溶液(5.5), 5 mL 正己烷，用硫氰酸钾标准滴定溶液（5.15）滴定，剧烈摇晃直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})。同时做试剂空白试验。

表 3 二种活性炭吸收氯化钠试验

	氯化钠标准溶液 (0.020 00 mol/L) 加入量为 10.0mL	滴定所消耗硫氰酸 钾标准滴定溶液体 积, 单位为 mL	氯化钠的计算结果	回收率 (%)
活性炭粉末 (AR)	11. 688mg	15. 05	11. 481 mg	98. 22%
活性炭颗粒 (AR)	11. 688mg	15. 05	11. 481 mg	98. 22%

注: AgNO_3 标准滴定溶液浓度为 0.02000 mol/L, KSCN 为 0.02005 mol/L。

5.2 AgNO_3 标准滴定溶液

国内及国际标准对氯化钠测定规定的硝酸银标准滴定溶液浓度要求不一致。表 4 列出参考资料中硝酸银滴定溶液浓度。

表 4 参考资料中硝酸银滴定溶液浓度

项目	硝酸银标准滴定溶液浓度
本文件	0.02000 mol/L
GB/T6439-2007 (ISO6495: 1999)	0.1000 mol/L
ISO 6495-1:2015 (英文版)	0.1000 mol/L
AOAC	1.0mL 的硝酸银相当于 1.0mg 的氯化钠 (相当于 $C_{\text{AgNO}_3}=0.02909$ mol/L)
GB 5009.44-2015(返滴定法)	0.1000 mol/L
GB 5009.44-2015(电位法)	0.02000 mol/L
GB/T 6439-1992	0.02000 mol/L

5.2.1 AgNO_3 标准滴定溶液浓度的选择

5.2.1.1 现行饲料产品标准对水溶性氯化物的要求

表 5 现行的饲料产品中的水溶性氯化物含量要求

标准号及产品名称	含量要求
GB/T 5916-2020 产蛋鸡和肉用子鸡配合饲料	0.30%-0.80%
GB/T 5915-2020 仔猪、生长育肥猪配合饲料	0.30%-1.00%; 0.30%-0.80%
GB/T 5916-2008 产蛋后备鸡、产蛋鸡、肉用仔鸡配合饲料	0.30%-0.80%
GB/T 20807-2006 绵羊用精饲料	0.60%-1.70%
NY/T 1344-2007 山羊用精饲料	0.4%-1.0%
NY/T 903-2004 肉用仔鸡、产蛋鸡浓缩饲料和微量元素预混合料饲料	0.6%-2.4%
NY/T 1245-2006 奶牛用精饲料	大于 0.5%-1.1%

5.2.1.2 GB/T 18823-2010

表 6 GB/T 18823-2010 饲料检测结果判定的允许误差

食盐	<0.3	0.05
	0.3~1	0.1
	>1~2	0.2
	>2~3	0.3
	>3~4	0.4
	>4~5	0.5
	>5	0.6

从上述文件要求中可以看出，饲料中水溶性氯化物的含量检测方法的最低计算的结果精度须小于 0.05%，而 ISO 6495-1: 2015 “动物饲料中水溶性氯化物的测定”规定的检出限为 0.05%。在 ISO 6495: 1999 水溶性氯化物含量小于 1.5%，精确到 0.05%；溶性氯化物含量大于或等于 1.5%，精确到 0.10%，且结果表达必须以 0.05%进位。

ISO 6495-1: 2015 附录 A 中，最低检测的样品水溶性氯化物的含量为 1.07%。根据表 4 我国大多数配合饲料要求低于 1%，假设按 ISO 6495-1: 2015 规定 AgNO_3 和 KSCN 标准滴定溶液浓度，计算可发现 AgNO_3 的实际消耗量极低（见表 7），误差会很大。

章节 9 的计算公式可以变更为：

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

对大多数分析者比较好理解。

$V_{s0} \times C_s - V_{t0} \times C_t$ 实际上是空白试验，也与 GB/T 6439-92 的 4.8.1 体积比为一样的概念，在理论上这个值为正值，接近于零，实际由于显色表示出有延迟，滴定计算有很小数值；并且空白值不可能为负。

$V_{s1} \times C_s - V_{t1} \times C_t$ 是 AgNO_3 标准滴定溶液实际用量。

表 7 按 ISO 6495-1: 2015 标准测定 AgNO_3 标准滴定溶液实际用量

NaCl	按 8.1.2 处理	移取 100 mL，预计溶液中的 NaCl mg	AgNO_3 实际用量 mL
0.3%	5g→500 mL	3.0	0.51
0.8%	5g→500 mL	8.0	1.37
1.0%	5g→500 mL	10.0	1.71
2.0%	5g→500 mL	20.0	3.42
5.0%	5g→500 mL	50.0	8.56

如按 8.1.3 处理，实际用量还要减半。

综上所述， AgNO_3 标准滴定溶液浓度为 0.02 mol/L 使 AgNO_3 实际用量加大，更能满足精度要求。

5.2.2 方法的定量限

5.2.2.1 原方法的定量限以扣去空白值后再加一滴 0.1mol/L 硝酸银标准滴定溶液的量作为检出限计算值，也就是本标准适用范围限值。测试十次平均按称样量 5.0g，移取 100mL 计算，氯化钠含量在 0.05% 左右。

分别取氯化钠含量极低的饲料原料（玉米、麸皮、豆粕）用靠壁吹洗，每个样品测定 5 次，含量都以氯化钠计算，计算其标准偏差及变异系数，结果见表 7。

表 8 以 0.1mol/L 硝酸银标准滴定溶液低含量试样测定的重复性

		测定值 (%)	平均值 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
饲料原料	玉米	0.03, 0.05, 0.04, 0.04, 0.04	0.04	0.00707	17.8
	麸皮	0.04, 0.04, 0.03, 0.03, 0.04	0.036	0.00548	15.2
	豆粕	0.07, 0.08, 0.06, 0.07, 0.07	0.07	0.00707	10.1

ISO 标准在低含量时滴定终点极难把握，易使 KSCN 用量偏大，结果相对偏低。

综上所述，用 0.1000mol/L 硝酸银标准滴定溶液导致的误差较大。在本次修订的时候，经过调查以及资料查询，数据及大量试验将硝酸银标准滴定溶液的浓度调整为 0.02000mol/L。

5.2.2.2 修订后标准的定量限的确定

5.2.2.2.1 方法理论定量限：以扣去空白值后再加 0.1mL 0.02000mol/L 硝酸银滴定溶液作为 25.0mL 滴定管最低可计量单位，也就是本标准理论定量限。按称样量 6.0g，移取 50.0mL 计算，氯化钠含量在 0.02%。

5.2.2.2.2 依据 GB/T 27417-2017 关于定量限确定方法，本标准以最接近空白的豆粕、玉米、小麦粉作为考察方法定量限实验样品，并按与之对应含量浓度添加氯化钠标准溶液进行添加回收试验，结果见表 9。

表 9 方法检出限回收率实验 (n=5)

试样名称	氯化钠的添加量	测定值 (%)	平均值 (%)	回收率 (%)	RSD (%)
豆粕 (0.05%)	0.05%	0.10; 0.09; 0.09; 0.10; 0.10	0.096	92.0	5.70
	0.10%	0.15; 0.15; 0.14; 0.14; 0.14	0.144	94.0	3.80
	0.15%	0.20; 0.19; 0.18; 0.19; 0.19	0.190	93.3	3.72
玉米 (0.05%)	0.05%	0.09; 0.09; 0.09; 0.10; 0.09	0.092	84.0	4.86
	0.10%	0.15; 0.14; 0.14; 0.14; 0.14	0.142	92.0	3.15
	0.15%	0.19; 0.18; 0.20; 0.19; 0.19	0.190	93.3	3.72
小麦粉 (0.07%)	0.05%	0.12; 0.11; 0.12; 0.11; 0.12	0.116	92.0	4.72
	0.10%	0.17; 0.16; 0.17; 0.16; 0.17	0.166	96.0	3.30
	0.15%	0.21; 0.22; 0.22; 0.22; 0.21	0.216	97.3	2.54

方法适用于饲料中水溶性氯化物含量 $\geq 0.05\%$ 的测定。

5.2.3 标准滴定溶液的配制

本文件规定：

硝酸银标准溶液 (0.1 mol/L)：标准溶液浓度应精确至 0.0001mol/L，且重复滴定误差不超过 $\pm 0.1\text{mL}$ 。或购买有标准物质认定证书硫氰酸钾溶液。

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，测量约 17.0g 溶解于水 (5.1) 中，在 1000mL 容量瓶中用水定容至 1000mL，摇匀。

注：如采用硝酸银为基准试剂，不必进行标定。

硝酸银标准滴定溶液 (0.020 0 mol/L)：准确移取 100.0 mL 置于 500 mL 棕色容量瓶中，用水稀释定容，混匀。避光储存。

硝酸银标准滴定溶液 (0.10 mol/L) 可由三种方法配置。

- a) 购买经国家认证并授予标准证书的硝酸银标准滴定溶液，硝酸银标准滴定溶液保质期为六个月；
- b) 采用基准试剂硝酸银配制标准滴定溶液；
- c) 采用分析纯硝酸银采用硝酸银，需要用基准试剂氯化钠进行标定。



5.2.4 AgNO₃ 标准滴定溶液的标定

AgNO₃ 标准滴定溶液的标定有指示剂滴定法和电位滴定法。

表 10 参考资料中硝酸银滴定溶液标定方法

项目		硝酸银标准滴定溶液浓度
本文件		同 ISO 6495-1:2015 (英文版) 使用氯化钠基准物质
GB/T6439-2007 (ISO6495: 1999)		GB 601, 电位滴定法
ISO 6495-1:2015 (英文版)		使用氯化钠基准物质, 用摩尔法标定。
AOAC		为明示
GB 5009.44-2015	间接沉淀滴定法	采用该文件规定, 使用氯化钠基准物质
GB 5009.44-2015	电位滴定法	电位滴定法
GB/T 6439-1992		采用该文件规定, 使用氯化钠基准物质

5.2.4.1 ISO 6495-1:2015 (英文版) 采用方法

采用摩尔法标定。“4.12 硝酸银标准体积溶液: $c=0.1\text{mol/L}$, 标准体积溶液浓度应精确至 0.0001mol/L , 且重复滴定误差不超过 \pm

0.1mL。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，测量约 17.0g 溶解于水（4.1）中，在 1000mL 容量瓶中用水定容至 1000mL，摇匀。用移液管吸取 20mL 标准氯化钠溶液至 200mL 锥形瓶中，加入 1mL 铬酸钾溶液（4.6）。用硝酸银标准溶液（4.12）滴定，充分摇晃直至红棕色 30 秒不褪去。”

5.2.4.2 GB 5009.44-2015(电位法)采用 GB 601-2016

6.2.2 二级微商法

将滴定管读数 V (mL) 和对应的电位 E (mV) 或 pH 值列成表格，并计算下列数值：
 每次滴加标准溶液的体积 (ΔV)。
 每次滴加标准溶液引起的电位或 pH 值的变化 (ΔE 或 ΔpH)。
 一级微商值。即单位体积标准溶液引起的电位或 pH 值的变化，数值上等于 $\Delta E / \Delta V$ 或 $\Delta \text{pH} / \Delta V$ 。
 二级微商值。数值上等于相邻的一级微商之差。
 一级微商最大、二级微商等于零时就是滴定终点。
 滴定终点时标准溶液的用量按下式计算：

$$V_0 = V + \left(\frac{a}{a-b} \cdot \Delta V \right)$$

式中： V_0 ——滴定终点时标准溶液的用量，mL；
 a ——二级微商为零前的二级微商值；
 b ——二级微商为零后的二级微商值；
 V ——二级微商为 a 时标准溶液的用量，mL；
 ΔV ——由二级微商为 a 至二级微商为 b ，所加标准溶液的体积，mL。

表 11 GB 601 硝酸银标准滴定溶液的标定实例（二级微商法）

V mL	E mv	ΔE mv	ΔV mL	ΔE mv/ ΔV mL	二级微商
15.00	155.0				
16.00	161.7	6.7	1.00	6.70	
16.50	166.0	4.3	0.50	8.60	1.90
17.00	170.5	4.5	0.50	9.00	0.40
17.20	172.6	2.1	0.20	10.50	1.50
17.40	175.8	3.2	0.20	16.00	5.50
17.50	177.1	1.3	0.10	13.00	-3.00
17.60	178.0	0.9	0.10	9.00	-4.00
V_0	17.46				
C	0.02451				

方式较为复杂，不易使用和掌握。

5.2.4.3 本文件规定的方法

5.2.4.3.1 使用有证的硝酸银标准滴定溶液；

5.2.4.3.2 直接使用基准试剂硝酸银配制；

5.2.4.3.3 按本文件规定方法标定，同 ISO 6495-1:2015（英文版）。

5.2.4.4 AgNO₃ 标准滴定溶液的稳定性

按国家标准物质认定证书规定，有效期限为 6 个月。



5.3 硝酸浓度的选择

在硝酸银滴定氯化钠加硝酸—防止生成混晶引起的共沉淀，即避免 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 等杂质离子的干扰。表 12 为不同标准中加入硝酸浓度及体积。

表 12 参考资料中加入硝酸浓度及体积

项目	加入硝酸浓度及体积
本文件	20%，2.5 mL
GB/T6439-2007 (ISO6495: 1999)	2%，5.0mL
ISO 6495-1:2015 (英文版)	2%，5.0mL
AOAC	浓硝酸，10mL
GB 5009.44-2016(返滴定法)	1+3，2.5 mL
GB 5009.44-2016(电位法)	1+3，2.5 mL
GB/T 6439-1992	浓，10 mL (使用硫酸亚铁+过量氨水混合，中和)

5.3.1 本文件与与 ISO6495-1:2015（英文版）加入硝酸浓度及滴定介质中浓度比较

表 13 本文件与 ISO6495-1:2015（英文版）加入硝酸浓度比较

	本文件	ISO6495-1:2015（英文版）
配制硝酸浓度	20%（相当于 2.88mol/L）	2%（相当于 0.288mol/L）
滴定时加入稀硝酸体积 mL	2.5	5
最终滴定溶液体积（约）	50	100
最终滴定溶液硝酸浓度	0.144 mol/L	0.0144 mol/L

在使用 ISO6495-1:2015（英文版）滴定过程中第一阶段硝酸银标准滴定溶液滴定试液时，大多数使用者认为直接滴定时红色消除难以判断。因此，0.1 mol/L 硝酸银一定是过量的，并非一定是过量 5.0mL。

ISO6495-1:2015（英文版）最终滴定溶液硝酸浓度不在最佳范围内。本文件进行了调整。

5.3.2 本文件与与 ISO6495-1:2015（英文版）加入硝酸对结果影响

向不同饲料中按 0.5%，1.0%，1.5%氯化钠的添加，按照本标准规定方法进行试验，通过回收率，考察本方法对于不同浓度硝酸对测定结果的影响。结果表明回收率均大于 95%（表 14）。

表 14 本文件与 ISO6495-1:2015（英文版）加入硝酸对结果影响

品种	硝酸浓度	氯化钠的添加量（%）	测定值% (n=3)	平均回收率 (%)
豆粕	20% 2.5 mL	原值	0.05	/
		0.50%	0.53	96.0
		1.00%	1.01	96.0
		1.50%	1.48	95.3
	$\rho(\text{HNO}_3)$ =2% 5.0 mL	原值	0.06	/
		0.50%	0.54	96.0
		1.00%	1.01	95.0
		1.50%	1.50	96.0
猪配合饲料	20%	原值	0.65	/
		0.50%	1.13	96.0

	2.5 mL	1.00%	1.62	97.0
		1.50%	2.11	97.3
	ρ (HNO ₃) =2% 5.0 mL	原值	0.64	/
		0.50%	1.13	98.0
		1.00%	1.62	98.0
		1.50%	2.11	98.0

试验结果表明，本文件与 ISO6495-1:2015（英文版）加入硝酸浓度及体积对结果无显著影响。但在使用 ISO6495-1:2015（英文版）滴定过程中第一阶段硝酸银标准滴定溶液滴定试液时，大多数使用者认为直接滴定时红色消除难以判断。

5.4 提取

氯化钠在水中易溶，选择水作为提取溶剂即可，根据已选择的 AgNO₃ 标准溶液的浓度以及硫氰酸钾标准滴定溶液的浓度和教科书式的消耗量（即硫氰酸钾标准滴定溶液的滴定体积大于 10 毫升）确定样品的称样量。

平行做两份试验。称取适量样品（见表1），精确至 0.0002 g。置于具塞磨口三角瓶中。

表15 试样称样量、分取滤液体积 (V_a)、氯化物预计量 (8.2)

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

根据不同饲料的水溶性氯化物大致范围，本文件建议采用四个不同处理，详见表15，方便分析人员使用，提高精密度及工作效率。

根据本文件规定的硝酸银和硫氰酸钾标准滴定溶液浓度及滴定管最佳体积计算，氯化钠最大值小于 23.38 mg，本文件将氯化钠预计量 (8.2) 控制在 15mg。硫氰酸钾标准滴定溶液消耗量至少达 8.0mL 以上。

即 $0.02000 \times 58.44 \times 20\text{mL} = 23.38 \text{ mg}$ 。

5.5 不同饲料类型试样的前处理

5.5.1 本文件分三种类型：除缩小提取体积外，同 ISO6495-1:2015（英文版）。另外删去试样所含氯含量不超过 3g（60%氯含量是氯化钠）。

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 50 mL 滤液至 100 mL 容量瓶中，加丙酮混合，稀释至刻度，混匀并使用滤纸过滤。

通过几种饲料品种和原料的试验，表明 ISO 6495-1:2015（英文版）8.1.3 与按本文件 8.1.2 处理试验结果没有显著差异。见表 16。

5.5.2 试样提取方式对提取效率的影响

向不同类型、不同水溶性氯化物含量的饲料原料、饲料产品中按 0.5%，1.0%，1.5% 氯化钠的添加，按照本标准规定方法进行试验，通过回收率，考察本方法对于不同类型、不同水溶性氯化物含量的测定结果影响。结果表明回收率均大于 95%（表 17），说明本方法适用于不同饲料品种、不同水溶性氯化物含量的提取。

表 16 膨化饲料、预糊化淀粉饲料不同处理方式的水溶性氯化物测试结果 (n = 5) (*仅指样品处理方式)

品种	处理	本文件				自动电位滴定法【GB 5009.44-2015(电位法)】			
		测定值%	平均值%	平均回收率(%)	RSD(%)	测定值%	平均值%	平均回收率(%)	RSD(%)
亚麻籽饼	本文件 8.1.2	0.04, 0.03, 0.04, 0.04, 0.04	0.038	/	11.8	0.04, 0.04, 0.05, 0.05, 0.04	0.044	/	12.4
	*ISO 2015 版 8.1.3	0.04, 0.04, 0.04, 0.05, 0.04	0.042	/	10.6	0.04, 0.04, 0.04, 0.05, 0.05	0.044	/	12.4
浮性膨化配合饲料(鱼虾混养料)	本文件 8.1.2	1.26, 1.27, 1.25, 1.28, 1.23	1.258	/	1.53	1.27, 1.27, 1.26, 1.28, 1.29	1.274	/	0.89
	*ISO 2015 版 8.1.3	1.32, 1.30, 1.28, 1.31, 1.29	1.27	/	2.67	1.28, 1.31, 1.30, 1.27, 1.26	1.284	/	1.61
沉性膨化配合饲料(虾蟹混养料)	本文件 8.1.2	0.80, 0.73, 0.74, 0.75, 0.77	0.758	/	3.66	0.79, 0.78, 0.80, 0.79, 0.79	0.79	/	0.90
	*ISO 2015 版 8.1.3	0.77, 0.76, 0.75, 0.78, 0.78	0.768	/	1.70	0.78, 0.78, 0.79, 0.79, 0.80	0.788	/	1.06
观赏鱼膨化配合饲料	本文件 8.1.2	0.44, 0.45, 0.44, 0.46, 0.43	0.444	/	2.57	0.45, 0.46, 0.45, 0.46, 0.46	0.456	/	1.20
	*ISO 2015 版 8.1.3	0.45, 0.46, 0.47, 0.44, 0.45	0.454	/	2.51	0.46, 0.44, 0.45, 0.46, 0.47	0.456	/	2.50
甲鱼饲料 (本文件 8.1.2)	原值	0.89, 0.90, 0.91, 0.89, 0.89	0.896	/	1.00	0.90, 0.91, 0.92, 0.89, 0.90	0.904	/	1.26
	0.5%	1.41, 1.41, 1.42, 1.40, 1.43	1.414	103.6	0.81	1.40, 1.38, 1.41, 1.37, 1.38	1.388	96.8	1.18
	1.0%	1.87, 1.88, 1.87, 1.85, 1.89	1.872	97.6	0.79	1.88, 1.87, 1.88, 1.86, 1.89	1.876	97.2	0.61
	1.5%	2.34, 2.36, 2.37, 2.35, 2.33	2.350	96.9	0.67	2.36, 2.35, 2.35, 2.36, 2.37	2.358	96.9	0.35
甲鱼饲料 (ISO 2015 版 8.1.3)	原值	0.96, 0.94, 0.98, 0.93, 0.92	0.946	/	2.55	0.91, 0.90, 0.92, 0.92, 0.93	0.916	/	1.24
	0.5%	1.44, 1.47, 1.46, 1.46, 1.45	1.456	102.0	0.78	1.43, 1.39, 1.42, 1.39, 1.42	1.41	98.8	1.33
	1.0%	1.98, 1.96, 1.97, 1.95, 1.94	1.96	101.4	0.81	1.91, 1.92, 1.90, 1.89, 1.88	1.90	98.4	0.83
	1.5%	2.48, 2.46, 1.43, 2.44, 2.46	2.454	100.5	0.79	2.42, 2.39, 2.40, 2.41, 2.39	2.402	99.1	0.54

表 17 不同饲料品种、不同添加氯化钠浓度、不同测定方法的水溶性氯化物测试结果 (n = 5)

品种	氯化钠的添加量 (%)	本文件				自动电位滴定法【GB 5009.44-2015(电位法)】			
		测定值%	平均值%	平均回收率 (%)	RSD (%)	测定值%	平均值%	平均回收率 (%)	RSD (%)
玉米	原值	0.04, 0.05, 0.04, 0.05, 0.05	0.05	/	11.91	/	/	/	/
	0.5%	0.55, 0.54, 0.53, 0.54, 0.54	0.54	99.10	1.31	/	/	/	/
	1.0%	1.04 1.03 1.03 1.04 1.04	1.04	99.21	0.53	/	/	/	/
	1.5%	1.55 1.53 1.53 1.54 1.53	1.54	99.21	0.58	/	/	/	/
小麦	原值	0.07, 0.08, 0.07, 0.07, 0.08	0.074	/	7.40	0.08, 0.09, 0.08, 0.09, 0.09	0.086	/	6.37
	0.5%	0.56, 0.55, 0.56, 0.55, 0.55	0.554	96.0	0.989	0.59, 0.58, 0.59, 0.60, 0.59	0.59	100.8	1.20
	1.0%	1.08, 1.05, 1.06, 1.05, 1.06	1.06	98.6	1.15	1.08, 1.09, 1.10, 1.10, 1.08	1.09	100.4	0.92
	1.5%	1.49, 1.52, 1.53, 1.54, 1.50	1.516	96.1	1.37	1.58, 1.57, 1.57, 1.56, 1.57	1.57	98.9	0.45
豆粕	原值	0.05 0.05 0.05 0.06 0.06	0.054	/	10.14	/	/	/	/
	0.5%	0.52 0.52 0.53 0.53 0.55	0.53	95.2	2.31	/	/	/	/
	1.0%	1.02 1.02 1.00 1.00 1.02	1.012	95.8	1.08	/	/	/	/
	1.5%	1.49, 1.46, 1.50, 1.49, 1.47	1.482	95.2	1.11	/	/	/	/
DDGS	原值	0.46 0.46 0.46 0.45 0.45	0.456	/	1.20	/	/	/	/
	0.5%	0.93 0.95 0.95 0.93 0.93	0.938	96.4	1.17	/	/	/	/
	1.0%	1.42 1.42 1.43 1.43 1.43	1.426	97.0	0.38	/	/	/	/
	1.5%	1.94 1.93 1.94 1.93 1.93	1.934	98.5	0.28	/	/	/	/

表 17 不同饲料品种、不同添加氯化钠浓度、不同测定方法的水溶性氯化物测试结果 (n = 5)

发酵豆粕	原值	0.04, 0.04, 0.05, 0.04, 0.04	0.042	/	10.65	0.05, 0.06, 0.05, 0.06, 0.06	0.056	/	9.78
	0.5%	0.54, 0.55, 0.53, 0.53, 0.54	0.538	99.2	1.56	/	/	/	/
	1.0%	1.02, 1.03, 1.02, 1.01, 1.02	1.02	97.8	0.69	/	/	/	/
	1.5%	1.53, 1.52, 1.50, 1.51, 1.55	1.522	98.7	1.26	/	/	/	/
发酵酒糟	原值	0.76, 0.75, 0.76, 0.77, 0.76	0.7634	/	1.82	0.79, 0.80, 0.78, 0.79, 0.80	0.792	/	1.06
	0.5%	1.26, 1.26, 1.25, 1.24, 1.27	1.256	98.5	0.91	1.28, 1.29, 1.28, 1.27, 1.26	1.276	96.8	0.89
	1.0%	1.74, 1.76, 1.75, 1.75, 1.74	1.748	98.5	0.48	1.78, 1.77, 1.76, 1.80, 1.77	1.776	98.4	0.85
	1.5%	2.23, 2.26, 2.24, 2.24, 2.25	2.244	98.7	0.51	2.28, 2.27, 2.25, 2.28, 2.27	2.27	98.5	0.54
鸡肉粉	原值	0.65, 0.65, 0.65, 0.66, 0.63	0.648	/	1.69	/	/	/	/
	0.5%	1.13, 1.17, 1.14, 1.15, 1.13	1.144	99.2	1.46	/	/	/	/
	1.0%	1.63, 1.60, 1.58, 1.59, 1.61	1.602	95.4	1.20	/	/	/	/
	1.5%	2.12, 2.09, 2.08, 2.11, 2.09	2.098	96.7	0.78	/	/	/	/
国产鱼粉	原值	3.00, 3.02, 2.99, 2.98, 3.01	3.00	/	0.53	/	/	/	/
	0.5%	3.49, 3.47, 3.46, 3.47, 3.49	3.476	95.2	0.39	/	/	/	/
	1.0%	3.98, 3.96, 3.95, 3.94, 3.95	3.956	95.6	0.38	/	/	/	/
	1.5%	4.35, 4.33, 4.40, 4.38, 4.36	4.426	95.1	0.82	/	/	/	/
进口鱼粉	原值	3.17, 3.17, 3.18, 3.17, 3.18	3.174	/	0.17	/	/	/	/
	0.5%	3.64, 3.67, 3.63, 3.64, 3.65	3.656	96.4	0.50	/	/	/	/
	1.0%	4.15, 4.16, 4.12, 4.15, 4.14	4.144	97.0	0.37	/	/	/	/
	1.5%	4.62, 4.62, 4.60, 4.58, 4.59	4.602	95.2	0.39	/	/	/	/

表 17 不同饲料品种、不同添加氯化钠浓度、不同测定方法的水溶性氯化物测试结果 (n = 5)

血浆蛋白粉	原值	1.92, 1.93, 1.91, 1.95, 1.92	1.926	/	0.79	1.96, 1.98, 1.95, 1.94, 1.96	1.958	/	0.76
	0.5%	2.42, 2.44, 2.41, 2.39, 2.40	2.412	97.2	0.80	2.44, 2.44, 2.42, 2.45, 2.43	2.436	95.6	0.47
	1.0%	2.92, 2.90, 2.88, 2.89, 2.91	2.90	97.4	0.55	2.95, 2.93, 2.90, 2.92, 2.91	2.922	96.4	0.66
	1.5%	3.40, 3.38, 3.39, 3.41, 3.39	3.394	97.9	0.34	3.42, 3.38, 3.40, 3.41, 3.39	3.40	96.1	0.47
乳猪配合饲料	原值	0.60 0.60 0.61 0.60 0.61	0.61	/	3.27	/	/	/	/
	0.5%	1.12 1.12 1.10 1.10 1.08	1.10	98	2.70	/	/	/	/
	1.0%	1.58 1.57 1.60 1.59 1.57	1.58	97	3.61	/	/	/	/
	1.5%	2.10 2.09 2.10 2.08 2.06	2.09	98	1.91	/	/	/	/
中猪配合饲料	原值	0.55 0.55 0.57 0.57 0.57	0.56	/	3.57	/	/	/	/
	0.5%	1.03 1.03 1.05 1.05 1.03	1.04	94	1.92	/	/	/	/
	1.0%	1.54 1.54 1.55 1.55 1.54	1.54	98	0.65	/	/	/	/
	1.5%	1.99 1.99 1.98 2.00 1.98	1.99	95	1.00	/	/	/	/
大猪配合饲料	原值	0.59 0.60 0.59 0.60 0.60	0.60	/	3.34	/	/	/	/
	0.5%	1.07 1.08 1.08 1.10 1.10	1.09	98	2.75	/	/	/	/
	1.0%	1.63 1.59 1.60 1.62 1.60	1.61	100	2.48	/	/	/	/
	1.5%	2.14 2.14 2.15 2.17 2.15	2.15	103	1.40	/	/	/	/
猪浓缩饲料	原值	1.62 1.62 1.61 1.62 1.62	1.62	/	1.48	/	/	/	/
	0.5%	2.10 2.10 2.12 2.10 2.08	2.10	96	1.90	/	/	/	/
	1.0%	2.60 2.60 2.61 2.63 2.63	2.61	99	1.15	/	/	/	/
	1.5%	3.08 3.10 3.10 3.10 3.07	3.09	98	0.97	/	/	/	/

表 17 不同饲料品种、不同添加氯化钠浓度、不同测定方法的水溶性氯化物测试结果 (n = 5)

浮性膨化配合饲料 (鱼虾混养料)	原值	1.26, 1.27, 1.25, 1.28, 1.23	1.258	/	1.53	1.27, 1.27, 1.26, 1.28, 1.29	1.274	/	0.89
	0.5%	1.74, 1.75, 1.73, 1.75, 1.74	1.742	96.8	0.48	/	/	/	/
	1.0%	2.24, 2.25, 2.25, 2.26, 2.23	2.246	98.8	0.51	/	/	/	/
	1.5%	2.72, 2.74, 2.74, 2.73, 2.72	2.73	98.1	0.37	/	/	/	/
沉性膨化配合饲料 (虾蟹混养料)	原值	0.80, 0.73, 0.74, 0.75, 0.77	0.758	/	3.66	0.79, 0.78, 0.80, 0.79, 0.79	0.79	/	0.90
	0.5%	1.26, 1.27, 1.26, 1.24, 1.25	1.256	99.6	0.91	/	/	/	/
	1.0%	1.77, 1.75, 1.76, 1.77, 1.74	1.758	100.0	0.74	/	/	/	/
	1.5%	2.25, 2.26, 2.25, 2.26, 2.25	2.254	99.7	0.24	/	/	/	/
普通鱼饲料 (草鱼料)	原值	1.10, 1.10, 1.10, 1.09, 1.09	1.096	/	0.500	/	/	/	/
	0.5%	1.59, 1.62, 1.60, 1.59, 1.63	1.592	99.2	0.53	/	/	/	/
	1.0%	2.06, 2.04, 2.05, 2.04, 2.04	2.046	95.0	0.44	/	/	/	/
	1.5%	2.55, 2.57, 2.56, 2.60, 2.55	2.566	98.0	0.81	/	/	/	/
小龙虾配合饲料	原值	0.28, 0.29, 0.31, 0.27, 0.28	0.286	/	5.30	0.29, 0.30, 0.31, 0.30, 0.32/	0.304	/	3.75
	0.5%	0.79, 0.77, 0.76, 0.76, 0.75	0.768	96.4	1.70	0.81, 0.79, 0.80, 0.82, 0.80	0.804	100.0	1.42
	1.0%	1.28, 1.26, 1.24, 1.27, 1.26	1.262	97.6	1.18	1.30, 1.28, 1.29, 1.29, 1.27	1.286	98.2	0.89
	1.5%	1.75, 1.77, 1.74, 1.75, 1.75	1.752	97.7	0.63	1.77, 1.79, 1.78, 1.78, 1.79	1.782	98.5	0.47
苜蓿草粉	原值	0.59, 0.58, 0.57, 0.56, 0.60	0.58	/	2.73	0.60, 0.63, 0.61, 0.62, 0.63	0.618	/	2.11
	0.5%	1.07, 1.09, 1.06, 1.08, 1.09	1.078	99.6	1.21	1.09, 1.07, 1.11, 1.09, 1.09	1.096	95.6	0.82
	1.0%	1.55, 1.57, 1.56, 1.59, 2.56	1.566	98.6	0.97	1.56, 1.57, 1.57, 1.59, 1.58	1.574	95.6	0.72
	1.5%	2.10, 2.07, 2.05, 2.06, 2.07	2.07	99.3	0.90	2.05, 2.07, 2.07, 2.06, 2.04	2.058	96.0	0.63

表 17 不同饲料品种、不同添加氯化钠浓度、不同测定方法的水溶性氯化物测试结果 (n = 5)

燕麦草粉	原值	1.44, 1.45, 1.48, 1.46, 1.43	1.454	/	1.15	1.47, 1.46, 1.47, 1.48, 1.48	1.472	/	0.57
	0.5%	1.92, 1.93, 1.91, 1.95, 1.95	1.932	95.6	0.93	1.94, 1.93, 1.94, 1.95, 1.95	1.948	95.2	0.43
	1.0%	2.40, 2.42, 2.45, 2.39, 2.38	2.414	96.0	0.81	2.42, 2.41, 2.43, 2.42, 2.44	2.424	95.2	0.47
	1.5%	2.90, 2.88, 2.92, 2.87, 2.91	2.896	96.1	0.72	2.90, 2.92, 2.91, 2.93, 2.92	2.916	96.3	0.39
牛精料补充料	原值	0.52, 0.53, 0.51, 0.52, 0.53	0.522	/	1.60	0.55, 0.54, 0.55, 0.55, 0.56	0.55	/	1.29
	0.5%	1.01, 1.02, 1.01, 1.03, 1.02	1.018	99.2	0.82	1.03, 1.02, 1.04, 1.03, 1.03	1.03	96.0	0.69
	1.0%	1.50, 1.49, 1.49, 1.47, 1.46	1.482	96.0	1.11	1.52, 1.53, 1.53, 1.53, 1.52	1.526	97.6	0.36
	1.5%	2.00, 1.98, 1.97, 1.98, 2.02	1.99	97.9	1.01	2.03, 2.02, 2.03, 2.01, 2.02	2.022	98.1	0.41
鱼添加剂预混合饲料	原值	1.88, 1.92, 1.94, 1.89, 1.91	1.908	/	1.25	/	/	/	/
	0.5%	2.37, 2.38, 2.35, 2.40, 2.42	2.388	96.0	0.91	/	/	/	/
	1.0%	2.83, 2.82, 2.80, 2.86, 2.85	2.864	95.6	0.58	/	/	/	/
	1.5%	3.32, 3.31, 3.33, 3.34, 3.32	3.334	95.1	0.50	/	/	/	/
						/	/	/	/
						/	/	/	/
						/	/	/	/
						/	/	/	/
						/	/	/	/
						/	/	/	/
						/	/	/	/
						/	/	/	/

5.6 方法的精密度、回收率及实际样品的检测

为了进一步考察方法精密度、回收率及适用性，按本标准方法对各类预混合饲料产品进行了测定。为保证测定结果的准确性，对每个试样进行了相当于其本底含量的加标，结果见表 17。

5.6.1 方法回收率实验

采用饲料样品进行加标回收率及精密度实验，样品分别添加低、中、高 3 个浓度的标准溶液，每个浓度平行测定 5 次，计算平均回收率及相对标准偏差（RSD），测定结果见表 17。氯化钠各浓度的添加回收率为 95%~102%，结果均符合相应要求。

5.6.2 实际样品的检测

从全国各地收集 23 类饲料原料、配合饲料（含宠物饲料）、浓缩饲料、精料补充料和添加剂预混合饲料作为本实验实际样品，用建立好的实验方法对其进行检测，测定结果如表 17 所示，实际样品中能满足实际饲料样品的测试。

5.7 本文件与 ISO6495-1: 2015 实验结果的比较

根据预审专家的要求，项目组分取样品按两文件要求和具体试验步骤分别试验，具体结果见表 18。

（三）、结论

经上述方法学验证，本文件适用于饲料原料、配合饲料（含宠物饲料）、浓缩饲料、精料补充料和添加剂预混合饲料的水溶性氯化物的测定。定量限为 0.05%，回收率在 95%~102%。

表 18 本文件与 ISO6495-1: 2015 实验结果的比较

品种	本文件										ISO6495-1: 2015									
	1	2	3	4	5	平均值 (%)	Sr	RSD	r=2.8×S _s)	相对偏差	1	2	3	4	5	平均值 (%)	Sr	RSD	r=2.8×S _s)	相对偏差
鱼饲料 (沉)	0.20	0.22	0.25	0.26	0.25	0.236	0.0251	10.64	7.03	29.8	0.17	0.27	0.20	0.19	0.22	0.210	0.038	18.133	10.662	50.8
鸡配合饲料	0.43	0.46	0.46	0.40	0.42	0.434	0.026	6.008	7.302	16.8	0.40	0.45	0.45	0.48	0.42	0.440	0.031	7.005	8.630	19.6
猪配合饲料	0.60	0.62	0.61	0.59	0.66	0.616	0.027	4.386	7.565	12.3	0.55	0.58	0.55	0.61	0.50	0.558	0.041	7.324	11.442	20.5
宠物饲料	0.74	0.79	0.74	0.69	0.75	0.742	0.036	4.803	0.100	13.4	0.61	0.7	0.73	0.69	0.7	0.686	0.045	6.568	0.126	18.4
鸡肉粉	0.95	0.94	0.9	0.92	0.93	0.928	0.019	2.073	0.054	5.8	0.97	0.89	0.92	0.9	0.88	0.912	0.036	3.908	0.100	10.9
猪浓缩饲料	1.60	1.56	1.59	1.60	1.60	1.590	0.017	1.089	4.850	3.1	1.55	1.56	1.60	1.55	1.58	1.568	0.022	1.383	6.070	3.9
鱼饲料 (浮)	2.10	2.19	2.08	2.12	2.14	2.126	0.042	1.984	11.813	5.6	2.09	2.06	1.80	1.91	1.94	1.980	0.089	4.475	24.808	12.5
甲鱼料	2.3	2.21	2.27	2.30	2.26	2.268	0.037	1.632	0.104	4.6	2.34	2.38	2.36	2.3	2.25	2.326	0.052	2.226	0.145	6.2
鱼粉	3.89	3.89	3.93	3.86	3.95	3.904	0.036	0.916	0.100	2.6	3.73	3.95	3.78	3.98	3.89	3.866	0.108	2.790	0.302	7.8
猪预混料	9.29	9.35	9.65	9.29	9.22	9.360	0.169	1.800	0.472	5.0	9.43	8.92	9.58	9.29	9.32	9.308	0.245	2.631	0.686	7.4
鱼预混料	11.15	11.20	11.08	11.18	11.12	11.146	0.048	0.428	0.134	1.2	10.92	11.25	11.14	11.31	11.28	11.180	0.159	1.421	0.445	4.0
鸡预混料	15.80	15.37	15.63	16.01	15.68	15.698	0.235	1.495	0.657	4.2	15.31	15.68	15.32	15.53	15.81	15.530	0.220	1.416	0.616	4.0
模仿配制 1%	0.986	0.998	1.008	1.000	1.006	1.000	0.009	0.865	0.024	2.4	0.899	0.923	0.932	0.909	0.948	0.922	0.019	2.082	0.054	5.8
模仿配制 3%	2.931	2.965	2.984	2.958	2.948	2.957	0.020	0.666	0.055	1.9										

注：模仿配制 1%，模仿配制 3%为粉料，不代表实际样品，未添加矿物质，仅为方法最理想状态考查。

结论：本文件与 ISO6495-1: 2015 实验结果无显著差异，但 RSD 明显小于 ISO6495-1: 2015，特别是在 3%以下低含量区域。

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

方法完成定向征求意见稿后，三家省级饲料检验机构对起草单位标准进行技术验证。标准验证结果满足要求。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

见表 2。

五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准

本文件修改采用 ISO6495-1: 2015 “动物饲料中水溶性氯化物的测定”。

本文件与 ISO 6495-1: 2015 的技术差异及其原因（见表 19）如下：

表 19 本文件与 ISO 6495-1: 2015 的技术差异及其原因

本文件	ISO 6495-1: 2015	原因
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。	本标准适用于饲料中水溶性氯化物（以氯化钠计）含量大于或等于0.05%的饲料测定。	饲料标准通常表述
硝酸（20%）；增加 0.02mol/L 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	硝酸（2%）；	提高检测精确度；方便实验者使用
增加了活性炭验证步骤（见 5.4）	无	方便实验者使用
更改了样品制备方法（见 7）：采用 GB/T 20195 制备样品	ISO 6498 动物饲料 试样的制备	GB/T 20195 为修改采用 ISO 6498
更改了称样量、提取液的体积	称样量 5g, 提取液体积 500mL	不方便使用，未根据实际样品中目标物含量适配。
更改了精密度要求（见 10）		根据我国使用习惯，增加通常表述法。

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 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 20

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	—

六、与有关法律、法规的关系

在标准的修订过程中严格贯彻国家有关方针、政策、法律和规章。与相关的各种基础标准相衔接, 遵循政策性和协调统一性的原则。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

标准在修订过程中, 标准编制组收集调研了国内外相关信息资料, 组织主要生产企业技术专家对标准内容的修订, 进行了详细研讨, 并达成统一修订方案。无重大分歧意见。

八、涉及专利的有关说明

无。

九、贯彻国家标准的要求, 以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

(1) 首先应在实施前保证文本的充足供应, 让每个使用者都能

及时得到文本。这是保证新标准贯彻实施的基础。

(2) 发布后、实施前应将信息在媒体上广为宣传。

(3) 实施的过渡期宜定为 6 个月。

十、其他应予说明的事项

无。

参考文献

参考资料

[1] 农畜水产品品质化学分析，鲍士旦主编，中国农业出版社。

[2] GB/T6439-92《饲料中水溶性氯化物的测定》。

[3] 《标准物质手册》，韩永志主编，中国标准出版社。

[4] GB 9725-88《化学试剂 电位滴定法通则》

[5] GB 5009.44-2016《食品安全国家标准 食品中氯化物的测定》

[6] AOAC 7.104-7.105 动物饲料中的(可溶性)氯-滴定法

[7] ISO6495: 1999 “动物饲料中水溶性氯化物的测定”

[8] ISO 6495-1: 2015 “动物饲料中水溶性氯化物的测定”