

中华人民共和国农业行业标准

饲料中氯酸盐和高氯酸盐的测定 液相色谱-串联质谱法 (征求意见稿)

编制说明

陕西秦云农产品检验检测股份有限公司

2025 年 03 月

目 录

一、标准制定背景及任务来源	3
二、主要工作过程	4
三、标准的编写规则和编制依据	6
四、标准制定的主要内容及其依据	7
五、结论	27
六、验证试验结果	28
七、与现行法律法规和强制标准的关系	28
八、标准作为强制性或推荐性标准的意见	28
九、重大分歧意见的处理经过和依据	28
十、其他需要说明的事项	28
参考文献	29

中华人民共和国农业行业标准

饲料中氯酸盐和高氯酸盐的测定 液相色谱-串联质谱法

一、标准制定的背景及任务来源

1 标准制定任务来源

本标准根据全国饲料工业标准化技术委员会全饲标[2023]33号文件《关于征集2024年饲料工业标准制定项目建议的通知》的要求，由陕西秦云农产品检验检测股份有限公司、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、陕西省畜牧技术推广总站、中国农业科学院饲料研究所共同承担《饲料中氯酸盐和高氯酸盐的测定 液相色谱-串联质谱法》农业行业标准的制定。该标准由中华人民共和国农业农村部畜牧兽医局提出，由全国饲料工业标准化技术委员会（SAC/TC 76）归口。

2 标准制定背景及意义

氯酸盐是使用液氯、二氧化氯和次氯酸盐消毒时产生的副产物^[1]。常见的有氯酸钾（ KClO_3 ）、氯酸钠（ NaClO_3 ）、氯酸镁（ $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ ）等，主要用于工业生产方面，如饮用水消毒、纸浆漂白、有毒废弃物处理等。氯酸盐具有生理毒性，对人体有很大危害，会刺激眼、鼻、呼吸道，长期摄入会引起慢性中毒，严重时会导致心脏病、冠状动脉硬化、贫血、癌症等疾病^[2-5]。高氯酸盐是一类有毒的无机物， ClO_4^- 能与许多金属离子形成盐类，多数高氯酸盐易溶于水，可用作氧化剂，部分高氯酸盐（高氯酸镁、高氯酸钡）可用作高效脱水剂^[6-8]。高氯酸盐化学性质稳定，水溶性高，流动性强，具有高度扩散性和持久性^[9]。高氯酸盐主要通过废水排放、雨水冲刷等形式进入水体、土壤，富集在植物、谷物中进入人类食物链，通过食物、饮用水为主要污染途径，对人类和动物健康造成威胁^[10,11]。

在现有的报道中，在蔬菜、谷物、饮用水、茶叶、饲料、乳品和畜禽制品中均有氯酸盐和高氯酸盐的检出^[6,8,12-16]。足以看出氯酸盐和高氯酸盐的污染相当严重。2020年，欧盟委员会发布（EU）2020/685号条例，修订了高氯酸盐在部分食品中的最大残留限量，具体数据如表1，我国暂未出台相关限量标准。在陕西省乳品质量安全抽检任务中，所抽检的样品中也筛查出了高氯酸盐，溯源被高氯酸盐污染的鲜乳样品，基本可以确认主要污染物高氯酸盐有三个大致来源。

表1 欧盟委员会（EU）2020/685号条例添加高氯酸盐残留限量

食品	最大残留限量（mg/kg）
----	---------------

9	高氯酸盐	
9.1	水果和蔬菜，除葫芦科、甘蓝、叶菜类蔬菜和香草外	0.05
	葫芦科和甘蓝	0.1
	叶菜类蔬菜和香草	0.5
9.2	茶叶	0.75
9.3	婴儿配方食品、后续配方食品、婴幼儿专用医疗食品和幼儿配方食品	0.01
	婴儿食品	0.02
	加工谷类食品	0.01

1. **饲草带入。**鲜奶中高氯酸盐含量高的主要因素，是给牛羊饲喂高氯酸盐含量高的饲草后，通过食物链传递的方式，使高氯酸盐在牛羊体内富集。高氯酸盐在牛羊体内逐步迁移道乳腺器官，并且溶于分泌的乳液中，导致乳头样品中高氯酸盐含量增高，通过对饲喂的饲草进行筛查，推断油菜壳和花生蔓为主要污染物带入源。

2. **饲料、青贮带入。**精料补充料和青贮是由不同植物源性成分制作而成，植物源性原料中可能含有高氯酸盐，同样会通过食物链传递的方式进入牛羊体内，造成牛羊乳中高氯酸盐超标。

3. **环境污染。**高氯酸盐易溶于水，极易富集在水中，当牛羊喝了含有高氯酸盐的水后，也会造成鲜奶中高氯酸盐超标。此外，土壤中也存在高氯酸盐，植物生长过程中，高氯酸盐被吸收进入植物中，被牛羊啃食或通过饲草喂食，都是可能污染的一种途径。

显然，饲料和饲草为高氯酸盐和氯酸盐的主要污染来源，它们通过饲料、饲草进入反刍动物（牛、羊）体内，并迁移富集在泌乳器官，从而造成分泌的乳液中含量超标的风险。目前，我国现行有效能够监测氯酸盐或高氯酸盐的方法有：

SN/T 4089-2015 出口食品中高氯酸盐的测定^[17]；

BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定^[18]；

GB 5009.291-2023 食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定^[19]。

这三种方法均针对食品建立，难以满足基质复杂的饲料和饲草，因此，建立一种能够有效测定饲料中氯酸盐和高氯酸盐的定量标准非常必要而紧迫。

二、主要工作过程

1 成立标准编制小组

计划任务下达后，我单位成立标准起草小组，对标准起草工作进行分工，明确任务职

责，确保项目顺利实施。

表 2 标准起草小组人员及分工

姓名	性别	工作单位	职称/职务	项目分工	联系电话
樊霞	女	中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所	研究员	项目总体设计	13671043533
贺习文	男	陕西秦云农产品检验检测股份有限公司	工程师	制定试验方案、方法学考察	13369156507
冯玉超	女	中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所	博士后	仪器方法建立、方法前处理建立	18346663469
索德成	男	中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所	副研究员	仪器方法建立	13521981834
谷旭	女	中国农业科学院饲料研究所	研究员	试验方案设计	13811244366
范志影	女	中国农业科学院饲料研究所	副研究员	方法学验证	13683587212
赵彩会	女	陕西省畜牧技术推广总站	畜牧师	样品收集	13772150258
李智文	男	陕西秦云农产品检验检测股份有限公司	主任	试验方案设计	13096990991
洪伟	男	陕西秦云农产品检验检测股份有限公司	教授	仪器方法建立	13038408392
于福利	女	陕西秦云农产品检验检测股份有限公司	总检测师	方法验证	18189258178
张利	女	陕西秦云农产品检验检测股份有限公司	兽医师	样品前处理	15923925435
甘文斌	男	陕西秦云农产品检验检测股份有限公司	高级畜牧师	方法学验证	18108812120
刘妍妍	女	陕西秦云农产品检验检测股份有限公司	助理工程师	样品收集	15091032831
赵娟	女	陕西秦云农产品检验检测股份有限公司	助理工程师	方法前处理、方法学验证	19829160313
孙晓智	女	陕西秦云农产品检验检测股份有限公司	畜牧师	方法学验证	18947126440
李香	女	陕西秦云农产品检验检测股份有限公司	兽医师	样品收集	15114843875

2 相关标准和文献资料

查阅了有关标准和参考文献等技术资料，选取具有代表性的参考资料作为标准起草中的主要技术参考文本。

- (1) SN/T 4089-2015 出口食品中高氯酸盐的测定；
- (2) BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定；
- (3) GB 5009.291-2023 食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定。

3 确定标准制定技术路线

- (1) 确定饲料中氯酸盐和高氯酸盐的最佳提取溶液及提取方式；
- (2) 确定仪器的最佳条件；
- (3) 确定标准溶液和样品溶液中待测物的稳定性；
- (4) 确定出最佳的净化方式和净化条件；
- (5) 确定方法的检出限、定量限；
- (6) 考察方法的稳定性、加标回收率、精密度、线性范围等方法学试验；
- (7) 形成标准编制说明和标准送审稿。

4 标准制定进度安排

2024 年 1 月，成立项目组，明确相关人员具体工作内容及时间；通过查阅国内相关标准和文献，结合成员单位技术积累，确定标准的初期框架。

2024 年 2 月，采集样品、根据代表性样品检测结果，确定项目技术内容和技术路线。

2024 年 3-4 月，进行方法学试验研究，包括样品前处理、线性范围、多残留药物稳定性、定量限和检测限考察等。

2024 年 5-6 月，编写标准稿和编制说明，经 3 家检测机构方法验证，验证结论基本符合本标准设置的技术要素，形成定向征求意见稿。

2024 年 7 月，广泛进行定向征求意见。

2024 年 8-9 月，经定向征求意见，形成预审稿，向标委会申请召开预审会。

2024 年 10 月，按预审会意见修改文本形成公开征求意见稿，向社会公开征求意见。

2024 年 11 月，形成送审稿，报送全国饲料工业标准化技术委员会。

三、标准的编写规则和编制依据

1 编写规则

本标准的结构、技术要素及表述方法按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》以及 GB/T 20001.4-2015《标准编制规则第 4 部分：试验方法标准》的规定和要求进行编写。

2 编制依据

- (1) 遵循国家颁布的相关法律法规；

(2) 国家或行业、团体标准有关文献资料规定；

(3) 标准编制小组调研和实测的样品检测数据。

四、标准制定的主要内容及其依据

根据氯酸盐和高氯酸盐的理化性质，依据查询国内外相关文献和检测标准，采用 Thermo Fisher 公司生产的 Ultimate3000 液相色谱系统串联 TSQ Quantiva 质谱仪测定两种物质，根据仪器特点和性能，进行优化各项参数，具体实施过程如下：

4.1 色谱柱的确定

为了验证不同填料的色谱柱对氯酸盐和高氯酸盐的分离效果，本实验分别选取了 Acclaim™ C₈ (100×2.1mm, 1.9μm)、Hypersil GOLD™ C₁₈ (100×2.1mm, 1.9μm) 和 Acclaim™ Trinity™ P1 ((100×2.1mm, 3μm)) 三种不同填料的色谱柱进行对照实验。三种色谱柱对氯酸盐和高氯酸盐的分离效果如图 1 所示。从图中可以看出，由于氯酸盐和高氯酸盐极性较强，在 C₈ 和 C₁₈ 色谱柱上保留效果较差。C₈ 色谱柱比 C₁₈ 色谱柱碳链更短，因此对两种化合物的保留效果最差，保留时间在 0.8~1.2min 内，无法将两种化合物彻底分离开；C₁₈ 色谱柱的保留效果比 C₈ 稍好，更长的碳链能够将氯酸盐和高氯酸盐完全分离，但是保留时间在 1.4~2.0min 之间，保留时间较短，受到其他杂质峰干扰的可能性更大；P1 色谱柱为离子交换色谱柱，对氯酸盐和高氯酸盐这类离子类物质的分离有更大的优势，实验结果表明，P1 色谱柱对两种物质做到了完全分离，且峰型比 C₈ 和 C₁₈ 柱更为尖锐对称，响应更高，因此本方法选择 Acclaim™ Trinity™ P1 ((100×2.1mm, 3μm)) 色谱柱。不同色谱柱的分离效果见图 1。

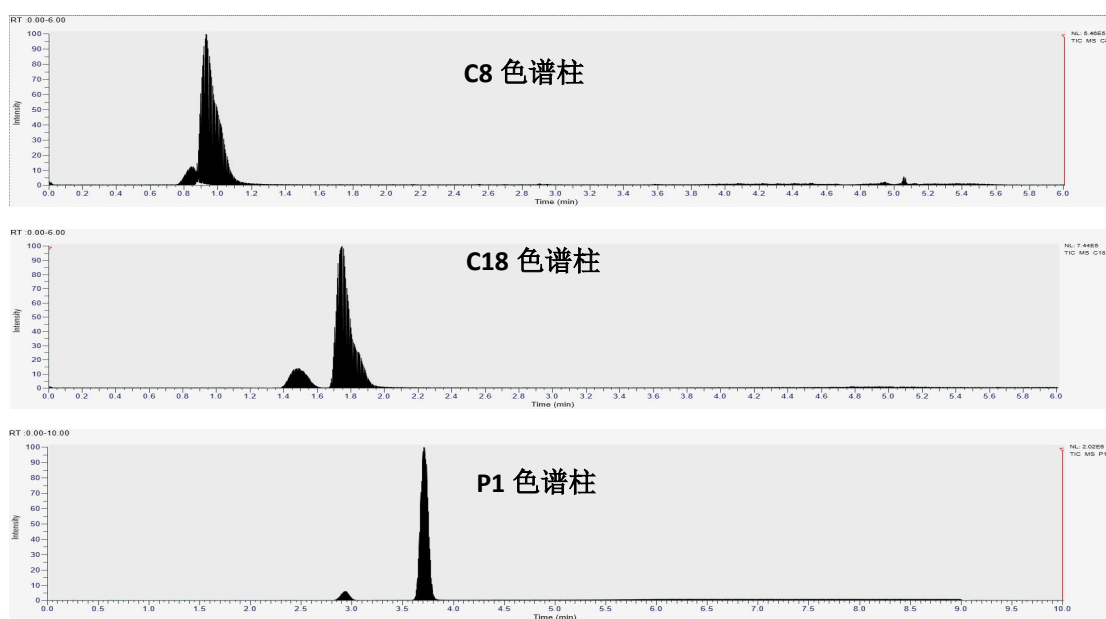


图 1 不同色谱柱的分离效果

4.2 流动相的确定

P1 离子交换色谱柱常用的流动相体系为缓冲盐体系+有机相，首先对缓冲盐体系进行验证。由于流动相需要在质谱离子源中进行电离，因此难以挥发的缓冲盐体系无法作为流动相使用，能够作为质谱用的缓冲盐只有能够被高温气化的部分铵盐，如甲酸铵、乙酸铵等。

缓冲盐溶液的确认 本实验验证了甲酸铵溶液和乙酸铵溶液作为缓冲盐体系的洗脱效果，甲酸铵和乙酸铵浓度均为 20mmol/L，测试结果如图 2 所示。从图中可以看出，两种缓冲溶液均能够完全分离氯酸盐和高氯酸盐，乙酸铵缓冲液的洗脱速度更快，但基线噪音比甲酸铵缓冲液更大，基线漂移更加严重；使用甲酸铵作为缓冲液时，色谱峰对称，分离度良好，而且基线平稳，更有利于积分和定量计算；整体效果为甲酸铵优于乙酸铵。

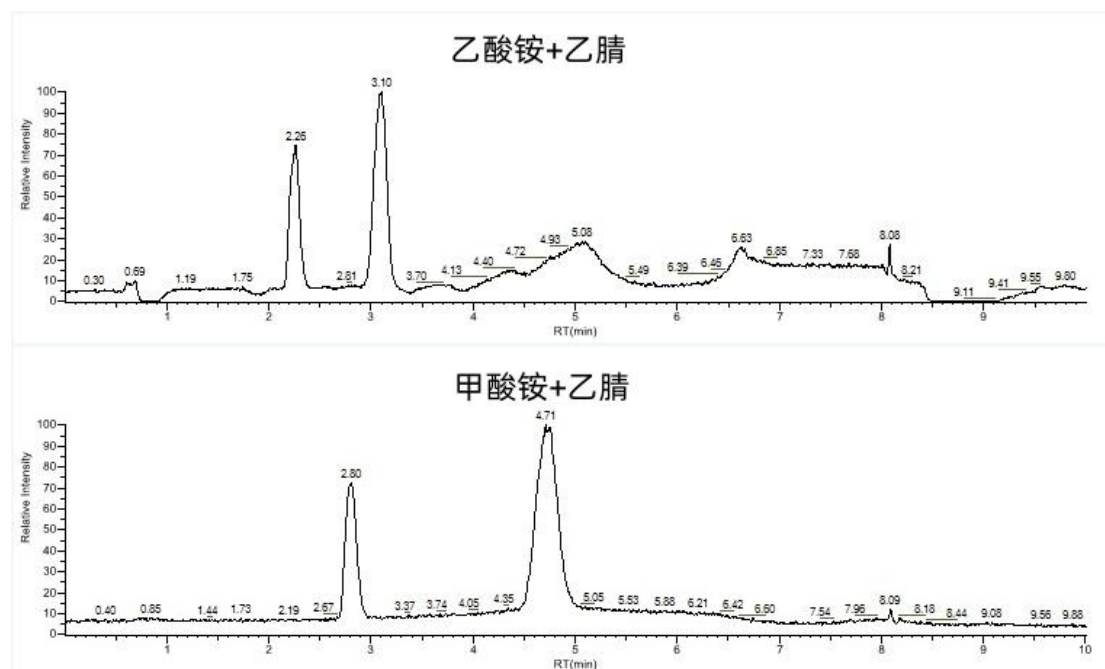


图2 甲酸铵和乙酸铵作为缓冲盐的对比效果

缓冲溶液优势的确认 为了确认缓冲盐体系是否具有分离优势，另外设置了 0.1%甲酸水溶液+有机相、纯水+有机相作为对照组实验，在洗脱条件相同的情况下，0.1%甲酸水溶液+有机相和纯水+有机相两种流动相在 20min 内均未出峰，这表明 P1 色谱柱对流动相的要求较为苛刻，酸溶液和纯水体系对氯酸盐和高氯酸盐的洗脱效果欠佳（图 3）。

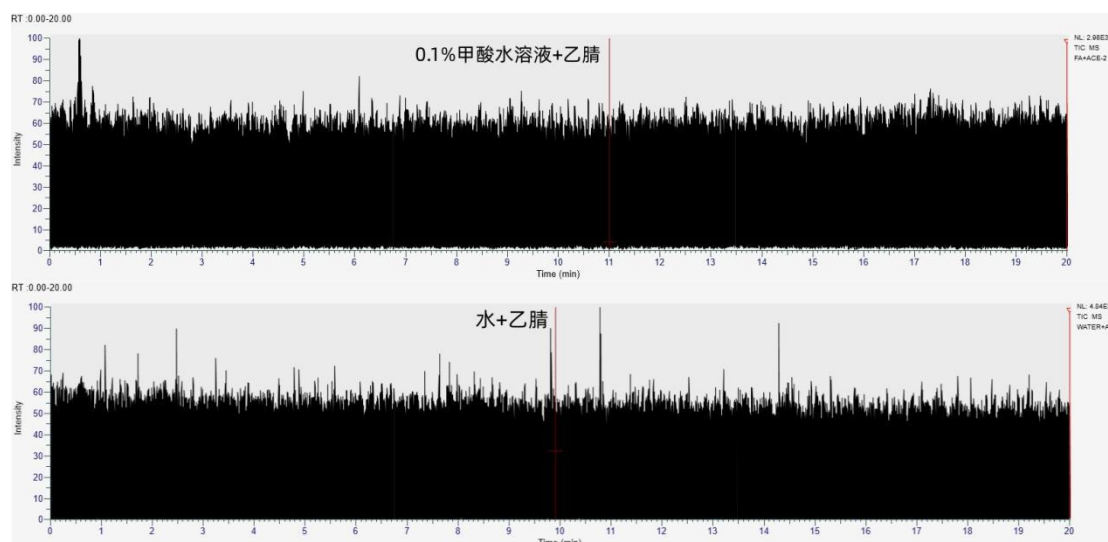


图3 酸溶液和纯水作为流动相的对比效果

缓冲溶液浓度的确认 确定了以甲酸铵溶液作为缓冲溶液后，还须对甲酸铵溶液的最佳浓度进行确认，分别配制成甲酸铵浓度为 10、20、30、40、50 mmol/L 的溶液，对同一浓度的标准溶液进行进样测试，洗脱程序相同，实验结果表明，当甲酸铵浓度 $\geq 20\text{mmol/L}$ 时，色谱峰尖锐对称，无杂峰，无拖尾等现象，考虑到浓度过大可能对仪器造成污染，将甲酸铵溶液浓度确定为 20mmol/L。

有机相的确认 其次，再对有机相进行考察，适用于离子交换色谱柱的常用有机试剂为甲醇和乙腈。在相同梯度条件下，分别对甲醇和乙腈作为流动相进行考察，结果如图 4 所示。可以看出，使用甲醇作为流动相时，由于有机相与水相之间的比例变化，使得基线噪音变大，这会使检出限和定量限的确认变得更加困难，此外，氯酸盐的洗脱时间较长，峰型较宽，而乙腈作为流动相时，效果明显优于甲醇，因此，最终确定流动相为 20mmol/L 甲酸铵溶液+乙腈。

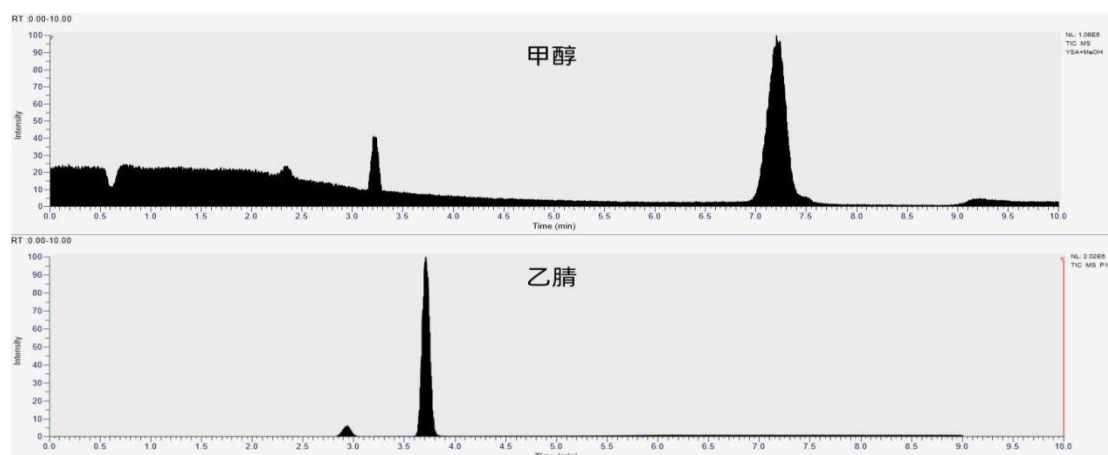


图4 甲醇和乙腈作为有机相的洗脱效果

4.3 流速和洗脱方式的确定

实验采用超高效液相色谱-串联质谱仪，流速不宜设置过高，本实验验证了流速为 0.2、0.3、0.4、0.5mL/min 时的洗脱效果，当流速设置为 0.2 和 0.3mL/min 时，洗脱程序相应的要设置为 15min，分析效率较低；当流速设置为 0.4mL/min 时，洗脱程序设置为 10min，但清洗程序时间太短，连续进样时容易造成污染；将流速升高至 0.5mL/min，洗脱程序设置为 10min，此时高氯酸盐出峰时间为 4.7min 左右，预留出了充足的清洗时间，避免了交叉污染的发生。

洗脱方式上，分别考察了等度洗脱和梯度洗脱两种方式，等度洗脱时，流动相比比例不变，整个体系的极性不会发生变化，但对目标物的洗脱时间更长，高氯酸盐出峰时间较为靠后，整体分析效果较差，将洗脱方式设置为梯度洗脱后，由于极性的不断改变，使得两种目标物的洗脱时间更集中，峰型更加尖锐，所以选择梯度洗脱方式，洗脱程序见表 3。

表 3 流动相梯度洗脱程序

洗脱时间	流速 (mL/min)	A% (20mmol/L 甲酸铵溶液)	B% (乙腈)
0	0.5	30	70
3	0.5	10	90
7	0.5	10	90
7.1	0.5	30	70
10	0.5	30	70

4.4 进样量的确定

本实验考察了进样量对实验结果和峰型的影响。使用相同浓度的标准溶液，分别进样 1、2、5、10、20、30 μ L，观察峰型随着进样量的增加是否发生改变，实验结果表明，当进样量在 1~30 μ L 之间，氯酸盐和高氯酸盐的峰型都没有太大变化，无拖尾和分叉现象，色谱峰面积按比例增加，这表明进样量控制在 1~30 μ L 范围内，不会对实验结果和峰型造成影响。考虑到方法的适用性，将进样量确定为 10 μ L。

4.5 柱温箱温度的确定

本实验考察了柱温箱温度对保留时间和峰型的影响。使用相同浓度的标准溶液，分别将柱温箱温度设置为 25（室温）、35、45 $^{\circ}$ C，进样 20 μ L，观察保留时间和峰型是否发生变化。实验结果表明，改变柱温箱温度，两种目标化合物的保留时间基本相同，峰型未发生明显改变，考虑到柱温箱的使用寿命，将柱温箱温度确定为 35 $^{\circ}$ C。

4.6 质谱条件的确定

本实验选择常用的电喷雾离子源（ESI 源），氯酸盐和高氯酸盐极性较大，更适合用

ESI 源进行离子化。在扫描方式上，将氯酸盐、高氯酸盐以及它们的内标物质配制成浓度为 1 μ g/mL 的混合标准溶液，分别在正/负离子模式下进行扫描，结果表明，四种目标物在正离子模式下响应值很小，但在负离子模式下响应值超过 10⁶，因此选择负离子扫描模式。

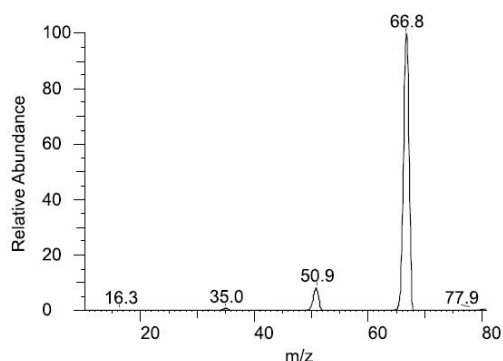
确定了扫描模式后，将 1 μ g/mL 的混合标准溶液以 20 μ L/min 的速度泵入质谱仪，通过调节电压、鞘气、辅助气、离子传输管温度、脱溶剂气温度和碰撞气流量，使目标物经碰撞后产生的二级碎片离子大小为母离子碎片的 5-10 倍，并且在微调仪器参数时碎片大小没有较大改变。此时各目标物产生的二级离子碎片如图 5 所示。选取较大的子离子碎片作为定量离子，较小的离子碎片作为定性离子，确定离子对及部分质谱参数如表 4。

表 4 化合物离子对及部分质谱参数

化合物	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
氯酸盐	83.0>67.0	83.0>67.0	22.0	94
	85.0>69.0		22.1	95
高氯酸盐	99.0>83.0	99.0>83.0	27.2	98
	101.0>85.0		27.0	93
氯酸盐-18O3	89.0>71.0	/	23.4	91
高氯酸盐-18O4	107.0>89.0	/	28.1	104

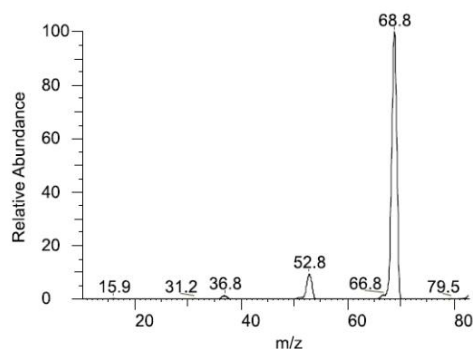
Product Scan of Ion 82.300 m/z (-) 氯酸盐

Max Intensity: 4.97E+004



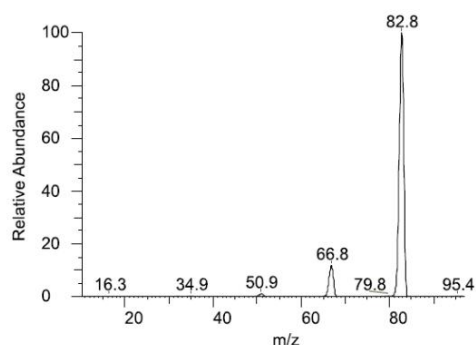
Product Scan of Ion 84.300 m/z (-) 氯酸盐

Max Intensity: 1.98E+004



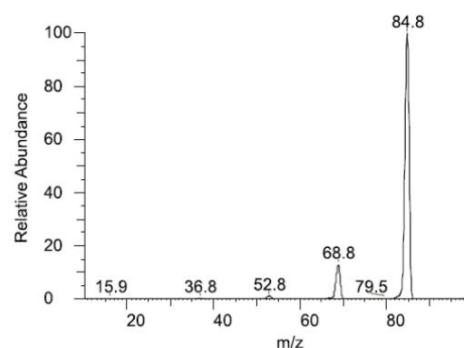
Product Scan of Ion 98.400 m/z (-) 高氯酸盐

Max Intensity: 3.41E+005



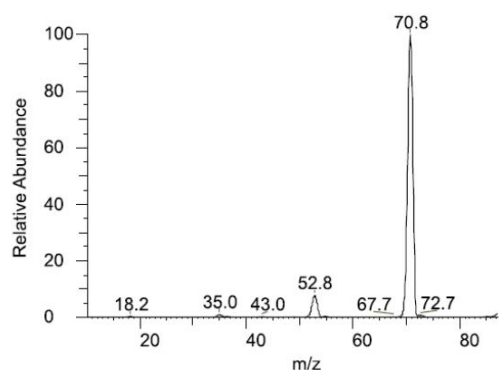
Product Scan of Ion 100.550 m/z (-) 高氯酸盐

Max Intensity: 1.15E+005



Product Scan of Ion 88.600 m/z (-) 氯酸盐-18O3

Max Intensity: 5.84E+004



Product Scan of Ion 106.400 m/z (-) 高氯酸盐-18O4

Max Intensity: 3.02E+005

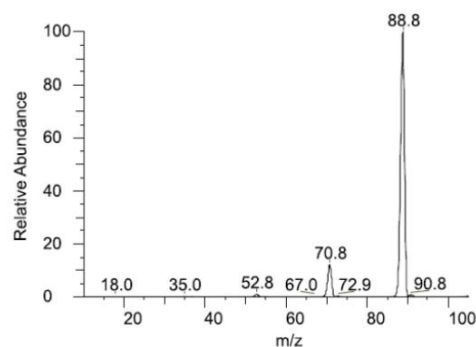


图5 目标化合物及内标二级碎片离子

4.7 提取溶液的确定

大多数氯酸盐、高氯酸盐易溶于水、甲醇、乙醇、乙腈、丙酮等，难溶于乙醚、二氯甲烷、三氯甲烷等有机试剂。基于其溶解性，以及尽量避免使用有毒有害试剂的原则，首先尝试使用纯水来提取饲料中的氯酸盐和高氯酸盐物质。

经过试验发现，用纯水作为提取液时，由于饲料样品中含有复杂的成分，如脂肪、粗蛋白等，使得提取溶液非常浑浊，而且回收率非常低，无法达到要求。为了考察加入有机

试剂是否会提高回收率，试验尝试了 10% 甲醇溶液、30% 甲醇溶液、50% 甲醇溶液、70% 甲醇溶液和 90% 甲醇溶液分别作为对照实验。所得的数据结果表明，随着有机溶剂的比例逐渐增加，氯酸盐和高氯酸盐的回收率逐渐增加。当甲醇的比例超过 50% 时，提取溶液从浑浊变得澄清（图 6），但高氯酸盐回收率依然低于 50%，当甲醇比例为 90% 时，高氯酸盐回收率达到 87%。

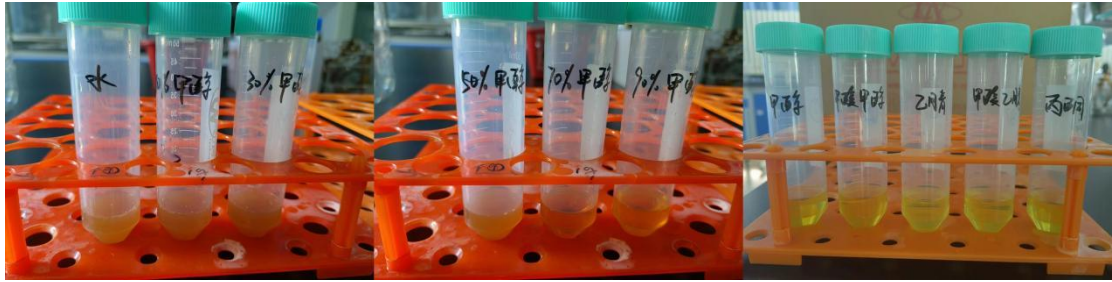


图 6 不同提取液的提取效果

因此，我们继续考察纯有机试剂对氯酸盐、高氯酸盐的提取效果。分别使用甲醇、乙腈和丙酮进行试验，同时为了考察酸性溶液是否会影响提取率，还增加了 0.1% 甲酸甲醇溶液和 0.1% 甲酸乙腈溶液作为对照组。试验结果发现，五种提取试剂都非常澄清（图 6）。氯酸盐和高氯酸盐回收率均高于 85%，经过数据比较，回收率大小顺序依次为 0.1% 甲酸甲醇 > 甲醇 > 丙酮 > 0.1% 甲酸乙腈 > 乙腈（图 7）。

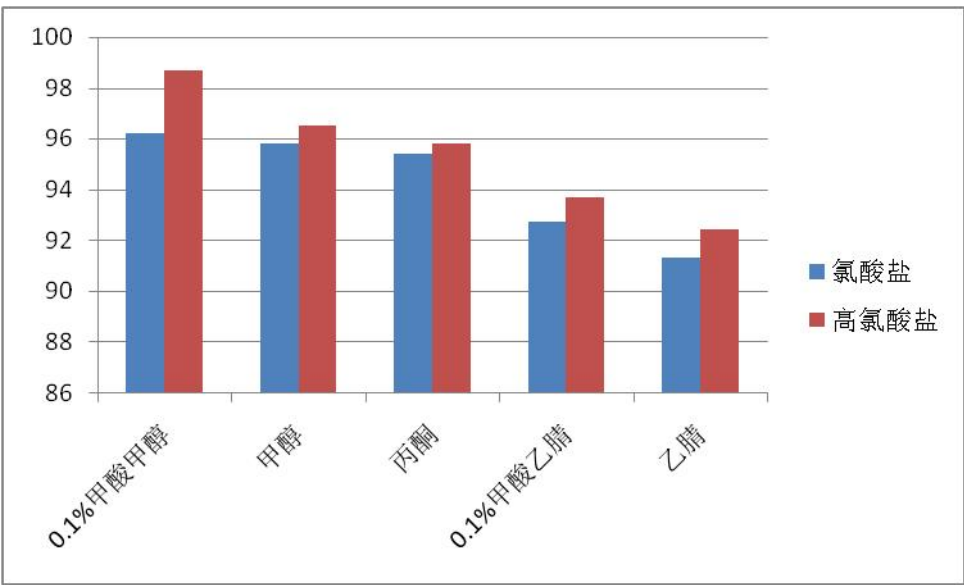


图 7 不同有机溶剂的提取效果

从图 7 可以看出，0.1% 甲酸甲醇、甲醇和丙酮对氯酸盐和高氯酸盐的回收率差距不大，均在 90% 以上，使用丙酮提取时，由于丙酮和流动相的极性差距较大，因此基线漂移严重，需要将丙酮氮吹后用甲醇进一步溶解，增加了试验步骤和时间，因此不考虑丙酮作为提取

剂。0.1%甲酸甲醇溶液虽然提取回收率最高，但是在多次试验过程中发现高氯酸盐重复性较差，这可能是因为引入的酸性环境对高氯酸盐的提取效率产生影响。因此选择甲醇作为提取溶剂。

4.8 称样量的确定

为了检测结果的准确性，所称取的样品质量必须具有代表性。本实验考察了不同称样量的试验效果。分别称取 1g、2g、5g、10g 饲料样品，按照称样量与提取溶剂的体积比不小于 1:4 的原则，分别加入 5mL、10mL、25mL、50mL 0.1%甲酸甲醇进行提取。当取样量为 1g 时，色谱图上杂峰较少，特征物质图谱缺失或不明显，基线较为平稳，这表明 1g 样品不具有代表性；当称样量为 2g 时，基本特征峰更加明显，有更多的杂峰出现，而称样量为 5g 和 10g 时，由于加入提取液较大，进行涡旋和振荡操作时，提取液没有充分和样品混合，可能会造成提取不完全的情况发生。因此，为了规避提取不完全的风险，确定称样量为 2g。

4.9 提取方式的选择

检测饲料成分时，常用的提取手段为涡旋提取、超声提取、振荡提取、回流提取和超临界流体提取法等。其中回流提取和超临界流体提取法适用于沸点低、易溶于低沸点溶剂的物质，因此不适用于氯酸盐和高氯酸盐的提取。因此本实验考察了涡旋提取、超声提取和振荡提取的效果。

涡旋提取的目的是为了使样品在提取溶剂中快速分散，可以快速溶解附着在样品表面的目标化合物，超声提取和振荡提取则是为了浸提出更多的目标物，因此本实验考察了涡旋提取+超声提取、涡旋提取+振荡提取的混合提取方式。

称取 2g 空白饲料样品 2 组，向其中加入适量的氯酸盐和高氯酸盐的混合标准溶液，使用 0.1%甲酸甲醇作为提取溶剂，先分别进行涡旋混合 1min，再分别放入超声波提取仪和振荡仪上提取 30min。试验结果表明，超声波提取的回收率要小于振荡仪，原因是样品放置在塑料离心管中，超声波对塑料的穿透效果不佳，因此在提取过程中，管内的超声波频率被减弱，造成了提取不完全的结果，而振荡提取时样品在管内不断振摇，可以有效提取出目标物。

此外，还考察了振荡时间对结果的影响，分别取出 4 组加标样品，涡旋 1min 后，置于振荡器上分别振荡 10min、20min、30min 和 40min，结果表明，振荡时间在 10-40min 内，所测得的结果差距并不明显，为了确保目标物的完全提取，将提取时间设置为 20min。

4.10 提取次数对结果的影响

为了考察提取次数对结果的影响，称取 2g 空白饲料样品 3 组，向样品中加入适量的氯酸盐和高氯酸盐的混合标准溶液，使用 0.1%甲酸甲醇作为提取溶剂，第一组提取次数为 1 次，第二组提取次数为 2 次，第三组提取次数为 3 次，每次提取液的体积均为 10mL，然后计算每组的加标回收率。计算结果表明，样品中的氯酸盐和高氯酸盐经 1 次提取就能够达到较好的回收率，增加提取次数，回收率无明显增加，反而因为提取液体积的增多，使得目标物浓度被稀释，使检测结果误差增大。因此，确定提取次数为 1 次。

4.11 净化方式

4.11.1 净化方式的选择

常用的净化方式有固相萃取和液-液萃取方式。其中，液-液萃取是根据目标物在不同溶剂中的溶解度差异，从低溶解度溶剂向高溶解度溶剂转移的过程，这通常被用于一些大分子的有机化合物的净化。因此，液-液萃取不适合无机物氯酸盐和高氯酸盐。而传统的固相萃取方法需要活化—富集—洗脱的流程，由于氯酸盐和高氯酸盐化学性质稳定，很难与固定相进行键合，也就很难富集到固相萃取柱上，所以传统的固相萃取方式同样不适合氯酸盐和高氯酸盐。

由于一些固相萃取柱可以富集大部分的有机物，因此可以考虑通过式的固相萃取方式，即样品溶液直接通过固相萃取柱，大部分的有机物杂质会被富集到柱体上，氯酸盐和高氯酸盐则会直接通过柱体流出，从而达到净化溶液的目的。因此，为了去除饲料样品中的脂肪和粗蛋白等有机成分，我们选择了 C18 和 HLB 两种固相萃取柱进行测试。结果见图 8。

试验结果表明，样品溶液通过 HLB 固相萃取柱后，去除掉了一部分的杂质，色谱图中一部分 1 号杂质特征峰消失，2 号杂质特征峰和 3 号杂质特征峰基本消失。这表明 HLB 固相萃取柱对饲料中杂质的净化效果较为理想。同时采用 C18 固相萃取柱净化，可以看出 C18 固相萃取柱能够除去 1 号杂质，但对 2 号和 3 号杂质的净化效果不如 HLB 萃取柱。

此外，QuEChERS 技术是近年来关注很高的净化技术，也越来越广泛的被用于农药和兽药残留的检测当中。QuEChERS 技术的原理是向有机提取溶液中加入净化材料，比如 PSA、GCB、C18 等，通过这些净化材料吸附溶剂中的杂质，从而达到净化效果。

我们试验了 QuEChERS 技术的净化效果。向 5mL 提取溶液中加入 100mg PSA（除脂、除去大分子有机杂质）、100mgC18（除脂、除色素和粗蛋白），结果表明 QuEChERS 净化法对 1 号杂质净化效果良好，对 2 号和 3 号杂质净化效果不太理想，所以综合考量下，选择 HLB 固相萃取柱通过式净化方式。

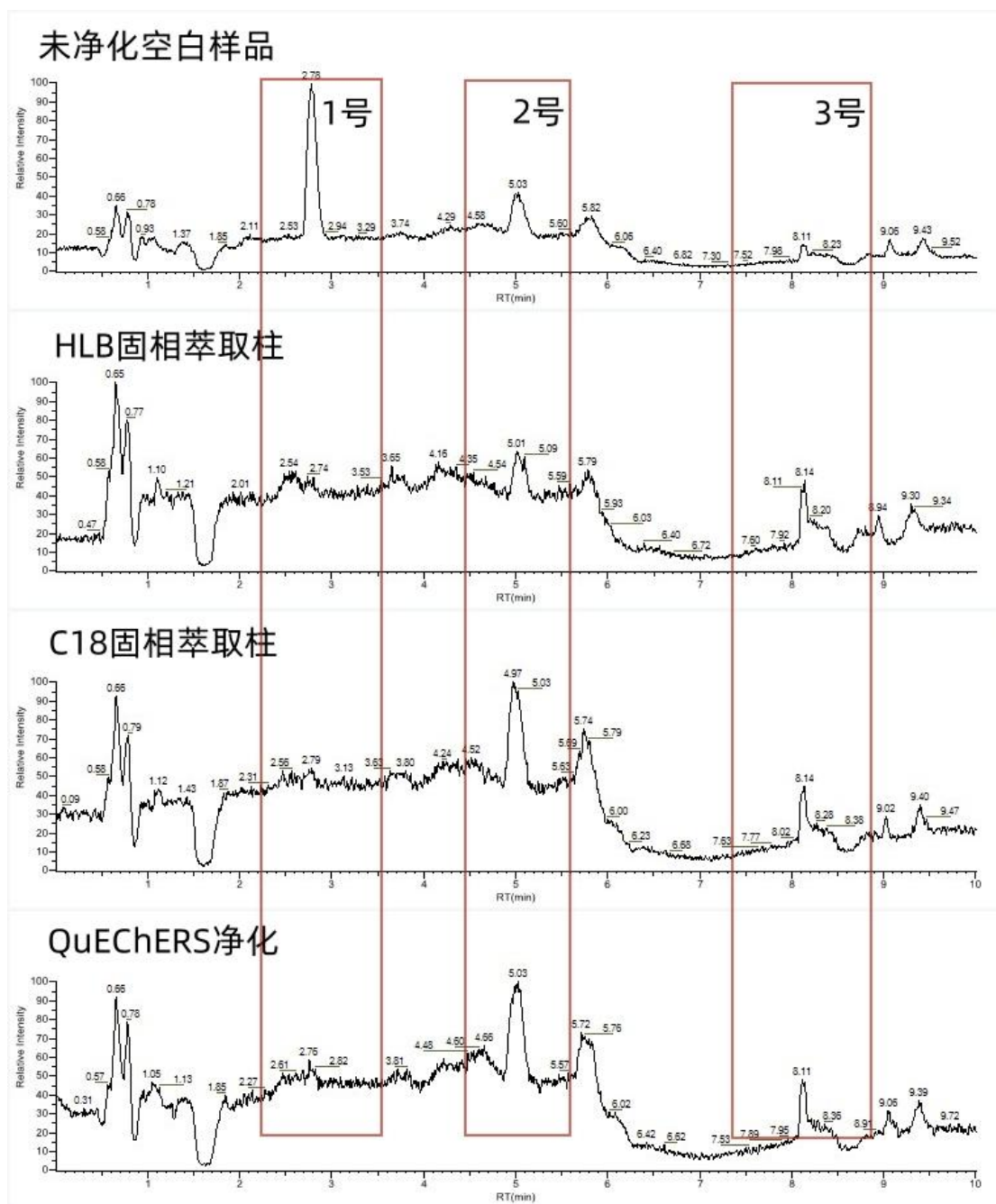


图 8 不同净化方式的对比

4.11.2 固相萃取柱规格的选择

由于采用通过式的净化方式，不需要考虑固相萃取柱对目标化合物的承载和吸附量，只需要考察对样品溶液中杂质的净化效果。因此我们选择了规格分别为 60mg/3mL、200mg/6mL、500mg/6mL 的三种 HLB 固相萃取柱，分别测试其净化杂质的效果，结果表明，60mg/3mL 规格的 HLB 柱净化效果不理想，而 200mg/6mL 和 500mg/6mL 的 HLB 柱净化效果很好，为了节约检测成本，选择 200mg/6mL 规格的 HLB 小柱。

4.11.3 青贮饲料的净化方式

试验发现，青贮饲料经 0.1%甲酸甲醇溶液提取后，提取液中色素较多，经 HLB 小柱和有机滤膜处理后溶液仍然浑浊，其中沉积的色素不仅可能对目标峰造成干扰，还会有堵塞色谱柱和污染仪器的风险。

因此，需选择合适的净化方式除去提取液中色素，实验室常用的方法是使用碳石墨黑（GCB）吸附色素，因此我们选择 GCB 固相萃取柱来进行测试，选择 200mg/6mL 和 500mg/6mL 的 GCB 小柱试验，结果表明两种规格的小柱都达到了净化的目的，样品溶液透明澄清（图 9），进样测试后，可看到一些特征杂质峰被清除，证明净化效果十分理想（图 10）。

为了考察 GCB 小柱对回收率是否造成影响，向青贮饲料中进行加标回收试验，试验结果证明，使用 GCB 和 HLB 小柱净化后，高氯酸盐回收率为 95.2%，氯酸盐回收率为 100.4%，证明 GCB 和 HLB 小柱不会影响目标物的回收率。



图 9 青贮饲料未净化、HLB 净化和 GCB+HLB 净化对比

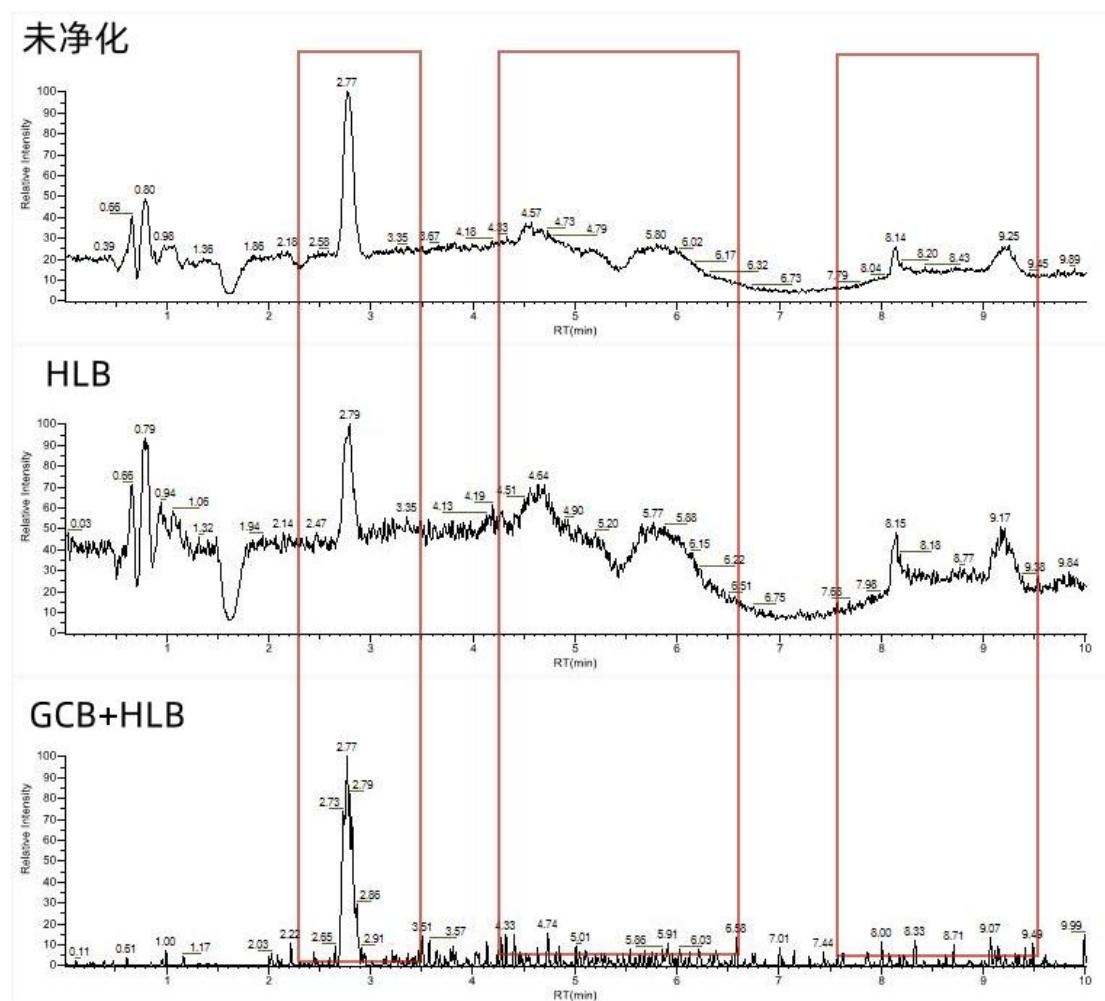


图 10 青贮饲料未净化、HLB 净化和 GCB+HLB 净化色谱图对比

4.12 方法学考察

4.12.1 线性范围

在实际的样品测定中，除部分青贮饲料中高氯酸盐含量较高外（超过 $500\mu\text{g/kg}$ ），大部分阳性饲料样品中氯酸盐含量在 $1\sim 50\mu\text{g/kg}$ 之间，高氯酸盐含量在 $1\sim 100\mu\text{g/kg}$ 之间， $100\mu\text{g/kg}$ 的含量折算至最终浓度为 20 ng/mL ， $500\mu\text{g/kg}$ 的含量折算至最终浓度为 100 ng/mL ，因此，标准曲线范围控制在 $1\sim 100\text{ ng/mL}$ 之间。

为了考察 $1\sim 100\text{ ng/mL}$ 标准曲线范围的合理性，将氯酸盐和高氯酸盐标准储备液用水逐级稀释成浓度为 $1\mu\text{g/mL}$ 的标准中间溶液，将氯酸盐-18O3 和高氯酸盐-18O4 内标储备液用水逐级稀释成浓度为 $1\mu\text{g/mL}$ 的内标中间溶液。分别移取氯酸盐、高氯酸盐标准中间溶液以及氯酸盐-18O3 和高氯酸盐-18O4 内标中间溶液适量，配制成氯酸盐、高氯酸盐浓度分别为 1、2、10、20、40、100、200 ng/mL ，氯酸盐-18O3、高氯酸盐-18O 浓度为 10 ng/mL 的系列标准工作溶液，供 LC-MS/MS 测定。氯酸盐-18O3 校正氯酸盐，高氯酸盐-

18O4 校正高氯酸盐，以外标峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标，以外标浓度为横坐标建立线性拟合曲线，结果表明两种化合物在 1~200 ng/mL 范围内线性良好，未发生朗伯-比尔定律的偏移情况，因此将曲线范围设置在 1~100 ng/mL 之间比较合理。线性回归方程和相关系数见表 5。

表 5 氯酸盐、高氯酸盐线性回归方程和相关系数

化合物名称	线性范围 (ng/mL)	线性回归方程	相关系数 R
氯酸盐	1-100	$Y=0.0257X-0.0065$	0.9997
	1-200	$Y=0.0279X-0.0049$	0.9994
高氯酸盐	1-100	$Y=0.1154X+0.0097$	0.9992
	1-200	$Y=0.1076X+0.0082$	0.9993

4.12.2 检出限和定量限

本标准采用信噪比法计算检出限和定量限。向空白猪用复合预混合饲料样品中加入少量待测物标准溶液，经提取和净化处理后，供 LC-MS/MS 测定。依据待测物信噪比 $S/N \geq 3$ 时的浓度为方法检出限 (LOD)，待测物信噪比 $S/N \geq 10$ 时的浓度为方法定量限 (LOQ)。

为保证实验严谨性，称取 6 组猪用复合预混合饲料空白样品进行对照试验，取样量为 2g，提取液为 10mL，加入适量的氯酸盐和高氯酸盐标准溶液后，按照提取和净化步骤进行处理，所得净化液注入 LC-MS/MS 测定。记录待测物色谱峰性信噪比 S/N (表 6)。试验结果表明，当高氯酸盐添加量为 $1\mu\text{g/kg}$ ，氯酸盐添加量为 $2\mu\text{g/kg}$ 时 $S/N > 3$ ，当高氯酸盐添加量为 $2.5\mu\text{g/kg}$ ，氯酸盐添加量为 $5\mu\text{g/kg}$ 时 $S/N > 10$ ，因此可以确定氯酸盐 LOD 为 $2\mu\text{g/kg}$ ，LOQ 为 $5\mu\text{g/kg}$ ，高氯酸盐 LOD 为 $1\mu\text{g/kg}$ ，LOQ 为 $2.5\mu\text{g/kg}$ ；在实际样品测定中，高氯酸盐的含量通常高出 LOQ 数倍，因此为了便于配制标准曲线和计算，将氯酸盐和高氯酸盐的 LOD 确定为 $2\mu\text{g/kg}$ ，LOQ 确定为 $5\mu\text{g/kg}$ 。图 11-12 为空白猪用复合预混合饲料样品中检出限和定量限浓度的图谱。

表 6 检出限、定量限及信噪比

化合物	限量值 ($\mu\text{g/kg}$)		信噪比 S/N					
氯酸盐	LOD	2	6.5	7.2	6.8	5.9	6.3	7.7
	LOQ	5	14.7	13.5	14.2	13.8	15.1	14.4
高氯酸盐	LOD	2	11.6	14.3	12.5	12.9	13.6	13.2
	LOQ	5	24.7	25.6	21.5	24.3	23.5	23.8

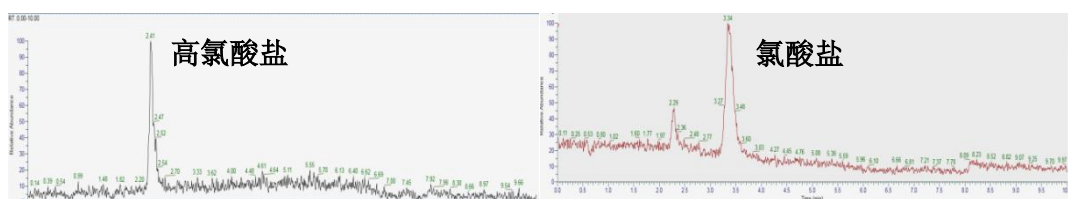


图 11 空白猪用复合预混合饲料检出限浓度图谱

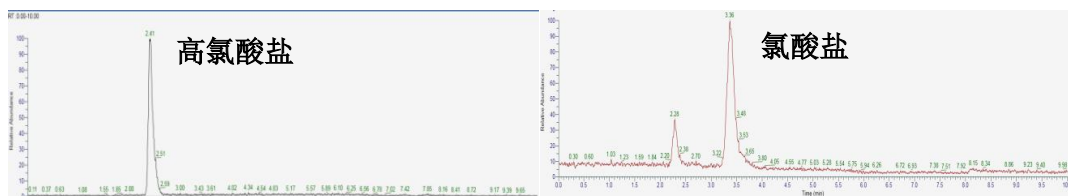


图 12 空白猪用复合预混合饲料定量限浓度图谱

4.12.3 回收率和精密度

为考察方法的准确性和精密度，分别选取了青贮饲料、猪用配合饲料、猪用浓缩料，牛用精料补充料、禽用预混合饲料、鱼粉、乳清粉、麸皮、石粉进行加标回收试验，选取的饲料样品均为空白基质样品，每种饲料加标浓度分别为 1 倍定量限，5 倍定量限和 10 倍定量限，每个浓度添加 6 个平行样品，并连续重复 3 天，对于植物源性饲料原料等含量较高的样品，根据实际含量增加 1 组高浓度水平的添加回收试验。所得结果见表 7-表 22。从表中可以看出，不同饲料中氯酸盐和高氯酸盐的加标回收在 85~105%之间，批内变异系数低于 15%，批间变异系数低于 10%，试验结果表明回收率和精密度良好。

表 7 青贮饲料（苜蓿）加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	88.7	94.8	97.4	103.6	103.2	85.2	95.5	7.9	1.3
		97.5	97.5	87.2	90.7	110.9	102.8	97.8	8.7	
		87.1	100.6	97.9	94.4	107.9	87.7	95.9	8.3	
	25	92.0	99.0	103.8	103.1	110.4	110.9	103.2	6.9	2.2
		86.8	103.5	109.2	108.1	86.1	98.8	98.7	10.3	
		101.6	94.6	88.7	109.3	98.6	110.5	100.6	8.4	
	50	99.2	106.2	95.3	92.1	94.4	95.6	97.1	5.2	2.3
		102.0	107.1	89.9	91.1	97.8	85.6	95.6	8.5	
		87.2	109.7	107.7	107.2	89.2	99.3	100.0	9.8	
	500	94.6	98.1	109.2	94.0	104.8	91.0	98.6	7.1	1.6
		108.0	104.1	88.7	106.3	96.2	85.1	98.0	9.8	
		93.3	89.7	87.0	109.6	85.2	109.6	95.8	11.6	

高氯酸盐	5	91.1	96.2	100.3	107.9	99.1	95.1	98.3	5.8	3.3
		86.2	90.5	98.8	106.9	105.5	105.3	98.9	8.8	
		98.3	91.8	92.2	97.5	91.2	87.3	93.1	4.4	
	25	107.2	90.5	100.5	99.0	109.5	93.1	99.9	7.5	2.1
		104.8	100.8	87.1	95.6	103.8	85.7	96.3	8.6	
		97.7	99.5	101.0	108.8	105.3	86.4	99.8	7.7	
	50	98.5	101.2	110.2	88.6	101.7	97.8	99.7	7.0	1.2
		104.7	88.7	108.2	104.2	91.3	100.8	99.6	7.9	
		90.6	105.9	109.2	105.6	109.6	90.1	101.8	8.9	
	500	93.1	99.0	103.2	90.3	93.6	110.5	98.3	7.7	1.1
		108.4	85.4	108.5	92.0	89.7	107.8	98.6	10.9	
		88.5	88.9	105.1	85.4	101.2	110.1	96.5	10.6	

表 8 青贮饲料（玉米秸秆）加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	98.9	99.8	86.2	86.5	106.6	102.3	96.7	8.8	2.0
		91.3	108.7	98.6	91.1	107.7	106.0	100.6	8.0	
		107.2	89.3	91.4	106.2	107.7	95.6	99.6	8.5	
	25	103.4	89.1	102.6	109.3	106.2	92.2	100.5	8.0	2.1
		87.4	109.6	109.4	91.4	91.2	93.7	97.1	10.1	
		95.1	99.6	91.6	94.4	105.4	93.8	96.6	5.2	
	50	94.8	85.8	88.1	97.8	102.6	91.2	93.4	6.7	3.2
		100.5	91.8	108.4	93.9	95.5	105.2	99.2	6.7	
		109.4	102.6	104.6	95.0	90.4	87.9	98.3	8.7	
	500	99.8	96.6	96.6	89.6	104.7	106.7	99.0	6.3	2.9
		102.0	92.0	85.4	102.5	106.6	90.4	96.5	8.7	
		93.0	103.3	100.6	108.0	103.1	104.7	102.1	4.9	
高氯酸盐	5	102.2	94.5	91.9	100.6	100.8	95.3	97.5	4.3	1.8
		102.1	85.8	92.9	97.1	102.9	93.8	95.8	6.6	
		89.8	89.4	109.0	105.3	110.2	92.0	99.3	10.0	
	25	88.0	96.7	89.4	91.1	93.4	104.8	93.9	6.6	1.5
		96.2	86.8	91.6	101.5	107.8	93.9	96.3	7.7	
		110.0	86.3	93.9	88.9	96.5	104.0	96.6	9.3	
	50	110.3	107.2	107.2	93.2	87.1	92.9	99.6	9.8	2.6
		105.0	86.9	101.2	98.8	88.9	91.4	95.4	7.7	
		91.6	91.2	103.5	103.0	85.2	96.9	95.2	7.6	
	500	109.1	86.5	110.8	87.1	91.7	100.6	97.6	11.1	2.2
		95.7	99.4	101.6	86.0	95.8	98.3	96.1	5.7	
		104.3	106.2	89.8	102.8	91.6	108.0	100.4	7.7	

表 9 青贮饲料（三叶草）加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	93.8	86.6	107.7	110.6	85.6	108.6	98.8	11.7	2.7
		87.3	92.2	97.4	102.6	91.3	96.8	94.6	5.7	
		100.9	109.3	101.0	97.5	101.6	85.8	99.4	7.7	
	25	106.9	100.3	90.9	94.4	107.9	103.4	100.6	6.8	2.5
		97.2	86.5	87.7	108.4	94.1	101.0	95.8	8.6	
		105.8	87.9	96.9	86.4	99.5	106.6	97.2	8.8	
	50	107.3	106.0	89.4	98.3	86.8	96.9	97.5	8.6	3.8
		91.5	92.2	85.5	104.6	96.0	102.3	95.4	7.5	
		109.3	103.1	97.0	106.1	96.9	103.7	102.7	4.8	
	500	88.2	100.2	99.3	101.5	89.9	100.6	96.6	6.1	2.1
		108.1	100.2	93.3	104.9	101.4	86.2	99.0	8.1	
		96.1	98.9	108.7	107.4	93.9	99.2	100.7	6.0	
高氯酸盐	5	102.9	89.7	89.6	98.8	109.1	100.7	98.5	7.8	5.0
		85.7	85.5	93.4	102.5	94.8	101.8	94.0	7.9	
		103.6	103.3	105.2	109.9	95.7	104.7	103.7	4.4	
	25	95.9	88.4	106.1	89.8	85.7	102.9	94.8	8.7	1.1
		91.1	85.7	97.5	93.0	106.1	103.4	96.2	8.0	
		89.5	98.3	98.7	101.3	92.2	101.5	96.9	5.1	
	50	97.5	107.7	100.2	89.1	108.1	110.8	102.2	8.0	3.4
		92.7	89.8	95.1	102.9	106.8	92.5	96.6	6.9	
		101.1	105.2	100.6	86.8	93.0	91.7	96.4	7.2	
	500	89.9	87.9	96.0	106.4	97.6	110.4	98.0	9.1	5.4
		90.8	88.7	98.2	98.8	85.6	103.5	94.3	7.3	
		105.8	109.0	103.1	101.4	100.7	108.8	104.8	3.5	

表 10 青干草（大麦）加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	88.7	89.3	103.7	109.9	98.1	87.7	96.2	9.6	1.5
		90.1	87.8	103.2	96.2	101.5	102.8	96.9	6.9	
		86.9	88.3	109.5	95.3	94.9	90.0	94.2	8.8	
	25	91.8	93.9	104.6	98.4	90.7	101.0	96.8	5.7	3.5
		99.2	95.5	102.2	107.3	109.2	109.0	103.7	5.5	
		108.2	109.5	97.2	89.4	102.5	99.6	101.1	7.4	
	50	96.7	90.2	96.4	96.6	105.8	105.1	98.4	6.0	1.6

		105.8	105.1	96.8	107.6	92.3	90.0	99.6	7.6	
		87.1	108.1	94.6	93.7	97.2	98.2	96.5	7.1	
	500	109.9	87.4	97.2	86.5	108.5	89.2	96.4	11.0	1.5
		98.0	92.3	89.6	86.7	110.6	100.5	96.3	9.0	
		97.8	90.5	103.3	106.2	104.1	91.6	98.9	6.8	
高氯酸盐	5	103.5	86.6	106.4	96.4	91.5	92.8	96.2	7.8	0.5
		86.8	94.5	99.3	102.6	89.5	99.7	95.4	6.5	
		96.3	109.4	90.2	85.6	101.3	94.4	96.2	8.7	
	25	101.3	108.4	91.2	85.2	107.4	96.4	98.3	9.3	4.3
		103.9	107.1	104.4	108.4	99.9	91.1	102.5	6.1	
		94.0	85.2	98.3	95.7	86.8	103.8	94.0	7.5	
	50	87.1	92.5	110.0	85.0	85.3	90.9	91.8	10.3	2.0
		86.2	94.1	100.3	85.4	87.4	103.9	92.9	8.4	
		93.7	104.7	95.0	91.3	93.4	94.8	95.5	4.9	
	500	90.3	86.2	110.6	103.0	107.7	93.8	98.6	10.1	3.5
		102.8	96.1	88.1	85.8	107.3	104.6	97.4	9.2	
		89.5	87.0	102.2	93.5	86.5	95.0	92.3	6.4	

表 11 青干草（苜蓿）加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	99.5	102.0	92.9	90.9	102.3	85.5	95.5	7.1	1.3
		87.2	101.3	98.1	94.5	100.6	95.3	96.2	5.4	
		95.4	94.0	92.4	98.4	92.0	90.7	93.8	3.0	
	25	86.7	109.1	95.4	107.7	105.6	104.5	101.5	8.6	3.8
		102.4	88.6	90.7	98.1	92.9	106.0	96.5	7.1	
		110.0	105.5	101.9	105.6	92.9	108.5	104.1	5.9	
	50	94.9	109.2	96.8	88.2	93.6	100.1	97.1	7.3	2.7
		100.5	86.9	100.4	89.2	105.4	86.2	94.8	8.8	
		100.8	86.6	105.7	100.4	104.0	102.7	100.0	6.8	
	500	96.7	105.4	103.7	88.7	86.4	93.5	95.7	8.1	3.2
		104.5	85.4	85.2	94.5	104.9	86.4	93.5	10.0	
		105.1	94.4	93.2	96.6	101.4	106.3	99.5	5.6	
高氯酸盐	5	92.5	101.9	86.4	95.6	92.5	88.0	92.8	6.0	1.9
		93.0	96.4	95.0	86.5	101.7	105.9	96.4	7.0	
		100.7	89.6	93.2	90.7	99.7	94.7	94.8	4.9	
	25	98.7	95.0	109.7	106.1	106.2	96.4	102.0	6.0	2.5
		91.2	85.7	106.7	100.9	110.9	89.2	97.4	10.5	
		108.8	88.5	108.4	94.2	87.2	101.1	98.0	9.7	
	50	89.5	89.8	103.9	110.2	94.0	105.3	98.8	8.9	3.4
		97.0	89.1	105.9	101.2	94.9	85.6	95.6	7.9	

	500	109.3	88.0	96.6	109.1	107.0	103.9	102.3	8.2	0.7
		91.1	87.4	104.8	98.9	96.2	93.0	95.2	6.5	
		85.3	102.5	101.7	85.6	90.3	107.7	95.5	10.1	
		96.6	91.7	100.6	99.0	99.9	91.4	96.5	4.2	

表 12 饲料原料（玉米）加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	92.1	86.0	99.6	105.1	100.8	97.5	96.8	7.0	3.1
		109.9	89.5	95.4	107.2	105.9	110.4	103.0	8.3	
		110.2	97.0	91.6	104.6	87.8	109.1	100.0	9.3	
	25	99.1	106.0	93.4	108.6	108.9	85.0	100.2	9.6	0.5
		104.0	100.8	95.9	103.6	97.9	92.6	99.1	4.5	
		97.9	110.3	101.0	96.9	89.6	101.6	99.6	6.8	
	50	94.6	100.0	102.7	104.3	86.6	95.0	97.2	6.7	1.4
		108.7	85.0	98.8	94.6	107.9	100.3	99.2	8.9	
		85.4	86.3	90.5	98.1	110.4	108.5	96.5	11.4	
	200	109.9	94.4	102.5	108.1	88.7	110.1	102.3	8.7	3.1
		91.3	91.4	109.5	91.6	91.5	102.1	96.2	8.1	
		98.7	86.5	108.5	96.2	88.9	109.3	98.0	9.8	
高氯酸盐	5	102.1	109.2	103.1	104.5	110.3	100.4	104.9	3.8	4.1
		100.0	108.7	95.2	105.7	110.4	90.8	101.8	7.7	
		101.4	95.5	107.8	93.0	88.7	94.2	96.8	7.0	
	25	88.5	92.9	99.9	103.7	86.7	105.3	96.2	8.2	0.6
		107.0	88.2	87.7	87.3	96.9	105.3	95.4	9.5	
		93.4	100.3	93.8	97.2	92.3	102.6	96.6	4.3	
	50	104.6	92.2	105.7	102.9	87.5	111.0	100.7	8.8	1.4
		110.3	97.2	100.4	92.1	85.4	107.8	98.9	9.5	
		98.1	93.1	103.9	86.8	104.8	101.0	98.0	7.1	
	200	88.4	87.7	104.5	108.2	105.8	106.4	100.2	9.4	4.2
		92.5	107.6	106.5	103.5	99.7	96.9	101.1	5.8	
		91.7	101.1	97.4	90.8	88.1	92.4	93.6	5.1	

表 13 饲料原料（大豆）加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	106.7	104.5	91.1	97.0	99.2	98.4	99.5	5.6	4.2
		99.9	90.8	93.1	87.3	89.3	93.6	92.3	4.7	
		94.1	102.8	108.7	92.0	93.5	103.9	99.2	6.9	

	25	93.0	88.6	99.7	95.5	90.5	104.5	95.3	6.2	5.1
		88.3	109.5	95.9	91.9	88.3	87.5	93.6	9.0	
		98.3	100.1	107.5	106.7	101.2	103.4	102.9	3.6	
	50	94.0	96.1	89.3	97.8	87.9	99.6	94.1	5.0	3.0
		106.5	103.8	87.8	110.6	103.7	87.1	99.9	10.0	
		93.9	104.0	98.0	92.1	88.3	101.3	96.3	6.1	
	200	107.7	87.6	88.9	87.7	93.0	108.1	95.5	10.3	2.9
		85.7	108.9	96.7	104.4	98.7	108.9	100.5	8.8	
		91.7	102.2	88.4	110.0	104.6	105.1	100.3	8.4	
高氯酸盐	5	86.5	92.4	87.7	104.8	108.0	87.3	94.5	10.1	0.5
		106.2	90.2	89.5	92.1	86.5	96.7	93.5	7.5	
		93.4	103.7	105.1	85.4	88.0	86.9	93.7	9.3	
	25	91.3	98.6	91.6	95.3	96.9	100.2	95.6	3.8	2.4
		91.4	101.2	92.1	110.1	87.5	99.9	97.0	8.5	
		92.8	104.8	110.8	108.1	100.1	85.2	100.3	9.7	
	50	93.4	95.5	91.4	89.1	102.9	103.2	95.9	6.2	2.3
		104.1	102.3	85.1	97.7	110.4	99.7	99.9	8.5	
		100.2	85.6	101.2	107.0	108.2	96.8	99.8	8.2	
	200	103.5	93.6	90.6	106.4	92.7	89.7	96.1	7.4	6.1
		97.6	98.7	106.7	102.4	98.8	94.2	99.7	4.3	
		86.9	90.5	90.7	87.5	89.2	86.1	88.5	2.2	

表 14 饲料原料（麸皮）加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (μg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	105.7	95.7	93.6	89.0	108.6	99.7	98.7	7.5	2.2
		100.2	94.6	110.9	105.1	88.7	95.8	99.2	8.0	
		106.8	107.4	87.3	110.5	93.8	110.5	102.7	9.5	
	25	94.5	99.7	89.6	101.2	101.2	91.7	96.3	5.3	0.6
		97.2	90.2	98.6	85.4	110.0	102.1	97.2	8.9	
		87.1	98.0	106.6	94.1	102.9	96.0	97.4	7.0	
	50	95.1	103.2	97.9	96.4	86.1	95.1	95.6	5.8	3.9
		89.3	90.8	85.3	110.0	92.8	93.0	93.5	9.1	
		105.3	107.2	96.5	87.6	105.3	102.9	100.8	7.4	
	200	99.3	101.3	93.2	106.5	101.7	99.8	100.3	4.3	1.9
		85.7	90.0	107.9	92.1	103.8	100.5	96.7	9.0	
		100.7	88.6	102.6	89.7	109.2	98.1	98.1	8.0	
高氯酸盐	5	94.2	95.7	110.6	110.5	104.6	97.5	102.2	7.2	3.0
		99.4	88.5	96.7	100.4	88.3	106.1	96.6	7.3	
		108.9	88.4	87.6	109.1	92.6	99.3	97.6	10.0	
	25	101.3	101.3	107.1	99.1	100.9	93.2	100.5	4.5	5.4

		95.1	101.7	87.2	90.6	87.0	87.7	91.6	6.4	
		96.6	104.3	94.2	110.1	93.9	106.9	101.0	6.9	
	50	85.3	98.1	105.1	106.9	88.0	93.2	96.1	9.2	1.2
		102.6	88.3	107.0	93.3	89.1	109.3	98.2	9.4	
		105.8	85.7	110.1	97.9	88.8	98.9	97.8	9.6	
	200	96.3	96.2	102.7	88.7	92.4	89.1	94.3	5.6	1.6
		90.3	105.0	95.1	87.8	106.5	99.1	97.3	7.8	
		102.3	93.5	93.4	92.5	100.6	95.9	96.4	4.3	

表 15 饲料原料（菜籽粕）加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	104.1	100.6	100.4	89.3	86.1	106.2	97.8	8.4	3.1
		108.4	86.6	99.7	107.0	88.6	106.5	99.5	9.7	
		105.4	92.2	92.5	91.0	88.3	92.2	93.6	6.4	
	25	109.4	100.4	95.6	90.8	95.3	95.3	97.8	6.6	3.4
		94.6	95.6	97.4	86.3	100.2	86.5	93.5	6.2	
		94.3	89.5	94.4	103.9	111.0	106.2	99.9	8.4	
	50	90.2	106.5	110.7	105.5	108.6	104.6	104.4	7.0	4.3
		100.6	86.3	95.1	107.6	99.6	86.7	96.0	8.7	
		97.6	108.0	98.6	110.9	108.0	91.3	102.4	7.5	
	200	95.2	87.9	90.3	108.0	91.0	97.9	95.0	7.7	5.7
		108.8	104.4	108.5	109.6	90.2	100.5	103.7	7.2	
		87.4	91.1	87.9	95.0	92.9	106.0	93.4	7.3	
高氯酸盐	5	100.6	98.9	101.7	97.3	93.6	109.5	100.3	5.3	3.3
		109.3	102.9	85.7	85.6	92.7	87.2	93.9	10.6	
		100.3	103.7	94.6	93.9	97.8	94.2	97.4	4.1	
	25	92.6	85.2	88.1	94.1	90.1	108.1	93.0	8.6	2.0
		101.0	86.8	102.8	105.3	86.7	86.6	94.9	9.5	
		97.7	94.7	97.2	95.0	105.3	90.5	96.7	5.1	
	50	85.7	95.3	94.4	93.0	95.9	100.4	94.1	5.1	3.9
		96.6	97.8	91.8	104.9	94.7	94.2	96.7	4.7	
		92.8	110.4	110.7	103.5	107.1	85.2	101.6	10.2	
	200	96.5	110.5	108.9	100.4	97.4	98.2	102.0	6.0	3.1
		107.7	97.0	98.4	85.7	108.0	98.1	99.1	8.3	
		86.9	108.2	89.9	97.6	90.0	102.7	95.9	8.8	

表 16 猪用配合饲料加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率	批内变异系数	批间变异系数
-----	-----------------	---------	--	--	--	--	--	-------	--------	--------

								(%)	(%)	(%)
氯酸盐	5	93.2	105.8	100.1	93.7	104.0	100.2	99.5	5.2	1.0
		109.3	98.3	93.2	108.8	86.8	97.4	99.0	8.9	
		95.5	97.1	106.1	105.4	93.5	108.2	100.9	6.2	
	25	91.8	94.9	87.2	102.1	91.8	98.8	94.4	5.7	1.8
		99.3	97.8	96.9	101.4	85.8	106.5	97.9	7.0	
		109.4	94.7	101.3	99.6	87.0	88.1	96.7	8.8	
	50	98.2	109.7	100.4	105.7	107.2	110.5	105.3	4.8	2.3
		109.5	88.4	107.1	102.4	109.1	110.6	104.5	8.0	
		88.7	96.9	110.2	104.2	96.7	108.6	100.9	8.2	
高氯酸盐	5	85.9	92.4	88.7	109.1	105.8	96.5	96.4	9.7	1.5
		86.4	96.3	94.2	86.0	106.6	109.4	96.5	10.2	
		85.5	89.8	102.0	104.6	105.5	106.3	98.9	9.1	
	25	98.1	101.1	87.3	92.4	101.8	103.6	97.4	6.5	3.6
		96.4	103.3	102.2	100.2	106.3	87.1	99.3	6.9	
		98.4	86.7	97.1	100.0	87.1	86.0	92.6	7.1	
	50	109.4	96.4	91.5	91.5	108.8	105.7	100.5	8.4	2.5
		103.5	86.5	106.2	97.9	91.9	90.3	96.1	8.1	
		108.0	88.7	101.0	88.9	94.9	99.5	96.8	7.8	

表 17 猪用浓缩料加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	103.7	88.3	85.9	103.9	99.7	94.3	96.0	8.1	4.6
		86.4	108.6	107.8	87.9	86.1	89.9	94.5	11.4	
		108.6	99.8	109.6	89.0	109.4	100.6	102.8	7.9	
	25	85.4	92.8	104.8	88.3	98.3	101.9	95.2	8.1	2.5
		109.8	89.9	108.0	87.4	100.8	103.9	100.0	9.3	
		109.1	108.2	92.2	96.8	93.5	91.4	98.5	8.2	
	50	87.0	87.4	89.7	100.5	109.1	98.4	95.3	9.3	1.8
		105.1	96.2	94.1	93.1	91.6	105.3	97.5	6.3	
		88.1	101.9	90.2	108.0	104.1	101.1	98.9	8.0	
高氯酸盐	5	101.2	89.1	95.8	106.3	107.7	97.1	99.5	7.0	1.7
		87.1	106.0	98.9	96.0	86.4	104.8	96.5	8.7	
		103.4	96.8	89.2	100.8	90.8	98.7	96.6	5.8	
	25	96.8	93.2	98.3	86.5	99.0	107.3	96.9	7.1	3.1
		110.7	87.9	92.4	106.6	103.2	107.6	101.4	9.0	
		90.8	87.0	88.4	108.7	94.4	105.4	95.8	9.5	
	50	110.7	102.7	95.1	95.3	100.6	92.2	99.4	6.8	2.4
		95.7	101.1	104.5	93.2	88.8	108.1	98.6	7.4	

		109.5	94.3	87.8	94.8	85.7	97.8	95.0	8.9	
--	--	-------	------	------	------	------	------	------	-----	--

表 18 牛用精料补充料加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	86.8	106.3	101.8	106.0	92.5	99.8	98.9	7.8	3.7
		86.7	103.9	105.0	98.3	92.1	85.9	95.3	8.8	
		108.3	103.0	110.7	89.3	108.4	95.8	102.6	8.2	
	25	90.9	96.6	109.4	107.9	88.4	93.7	97.8	9.1	4.7
		86.3	85.9	100.2	85.0	87.8	106.4	91.9	9.9	
		105.6	97.3	105.0	85.2	102.7	109.4	100.9	8.6	
	50	87.6	110.7	86.5	93.1	97.1	105.8	96.8	10.1	2.5
		109.6	101.6	105.8	95.1	103.4	88.1	100.6	7.8	
		89.6	101.6	102.2	100.6	109.6	106.2	101.6	6.7	
高氯酸盐	5	99.3	110.5	108.9	100.6	85.5	98.5	100.5	8.9	1.3
		110.9	106.9	98.5	100.6	94.1	85.3	99.4	9.2	
		100.5	89.6	104.9	93.5	90.7	108.4	97.9	8.0	
	25	106.3	91.1	104.0	108.6	85.4	89.0	97.4	10.3	0.8
		103.0	105.4	102.5	85.5	92.8	103.2	98.7	7.9	
		102.6	99.8	97.3	96.6	91.9	95.0	97.2	3.8	
	50	100.2	95.1	103.3	103.5	103.1	99.7	100.8	3.2	0.8
		110.4	104.2	95.0	86.7	95.8	108.7	100.1	9.2	
		106.2	102.7	96.2	88.6	100.1	101.0	99.2	6.2	

表 19 禽用预混合饲料加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	104.5	92.5	93.5	96.5	96.4	85.2	94.8	6.7	2.4
		89.1	102.8	102.2	96.4	106.8	98.9	99.4	6.2	
		101.2	107.6	89.7	95.3	98.4	85.9	96.4	8.2	
	25	101.2	92.8	89.5	108.2	98.4	92.9	97.2	7.0	1.4
		92.3	93.7	107.7	94.7	90.3	99.8	96.4	6.6	
		86.9	99.0	87.7	100.4	92.7	101.2	94.6	6.8	
	50	95.7	91.0	94.1	91.2	101.9	90.3	94.0	4.6	3.9
		90.7	92.0	98.3	101.0	105.2	100.7	98.0	5.7	
		107.3	110.5	95.5	99.1	103.5	94.3	101.7	6.4	
高氯酸盐	5	103.7	102.4	104.4	110.6	102.4	108.3	105.3	3.2	8.2
		85.6	85.5	92.3	88.4	90.4	98.3	90.1	5.3	
		85.2	98.9	91.1	104.9	90.0	92.8	93.8	7.5	

	25	100.3	88.9	87.9	109.2	106.8	93.6	97.8	9.3	2.6
		104.5	86.6	91.0	94.6	86.6	106.4	94.9	9.2	
		98.0	95.4	96.8	106.9	110.0	93.1	100.0	6.8	
	50	108.5	89.1	87.6	87.6	96.8	102.7	95.4	9.2	6.2
		86.0	100.2	95.2	86.3	100.9	89.2	93.0	7.2	
		107.2	108.9	104.0	106.4	106.4	93.7	104.4	5.3	

表 20 鱼粉加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	105.9	98.2	96.6	104.5	89.1	109.2	100.6	7.3	0.5
		99.4	97.2	99.4	97.8	110.9	97.9	100.4	5.2	
		91.4	108.4	106.9	104.0	93.2	104.3	101.4	7.1	
	25	92.4	99.9	95.3	105.3	87.4	90.3	95.1	6.9	4.0
		98.5	88.3	103.2	88.7	93.4	93.3	94.3	6.1	
		108.1	101.6	95.5	107.9	101.7	93.8	101.4	5.9	
	50	102.3	86.6	86.3	91.5	99.0	90.6	92.7	7.1	3.9
		102.7	110.3	88.8	98.4	86.8	110.9	99.6	10.4	
		106.5	109.5	89.2	108.7	87.1	93.0	99.0	10.4	
高氯酸盐	5	91.6	92.5	98.5	86.4	93.0	85.4	91.2	5.3	5.6
		101.5	91.2	107.4	107.5	104.0	98.2	101.6	6.1	
		103.2	99.5	86.2	93.4	96.2	86.2	94.1	7.4	
	25	87.8	86.1	87.3	103.0	107.6	85.3	92.8	10.5	3.4
		99.4	92.7	96.3	94.1	93.0	107.4	97.1	5.8	
		97.9	95.7	101.3	104.1	86.9	109.0	99.1	7.7	
	50	100.8	87.3	100.9	94.5	105.0	102.9	98.6	6.6	1.1
		101.4	108.9	100.5	85.1	107.2	100.5	100.6	8.4	
		109.6	100.3	93.5	106.0	107.3	86.2	100.5	9.0	

表 21 乳清粉加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 (µg/kg)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	110.9	93.6	103.5	110.1	97.6	110.7	104.4	7.1	5.5
		99.1	88.7	87.7	97.8	91.1	109.7	95.7	8.7	
		102.7	86.8	91.3	88.1	90.0	107.9	94.5	9.2	
	25	98.9	108.0	90.2	95.3	96.2	104.2	98.8	6.5	1.8
		109.2	98.8	94.6	97.9	87.5	86.5	95.8	8.7	
		97.8	100.1	90.0	92.0	107.6	86.7	95.7	8.0	
	50	107.3	107.9	108.0	100.9	106.1	102.1	105.4	2.9	3.8

高氯酸盐		85.2	105.1	89.5	103.8	108.5	101.5	98.9	9.5	
		99.1	101.2	99.2	88.0	97.2	106.5	98.5	6.2	
	5	95.1	104.9	108.9	93.7	91.4	87.8	97.0	8.4	1.8
		104.1	104.7	100.5	97.8	91.5	90.6	98.2	6.2	
		99.5	106.2	110.2	85.7	104.1	97.0	100.5	8.6	
	25	107.0	102.2	102.2	95.7	96.7	102.1	101.0	4.1	6.2
		103.1	88.4	98.4	92.5	93.2	85.2	93.4	7.0	
		110.7	107.0	94.9	101.6	109.6	110.2	105.7	5.9	
	50	100.1	108.8	95.4	103.2	97.0	96.1	100.1	5.2	1.1
		98.4	107.9	96.7	97.4	99.4	90.8	98.4	5.6	
		92.5	85.8	106.4	103.7	96.2	103.5	98.0	8.1	

表 22 石粉加标回收率及精密度

化合物	添加浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)						平均回收率 (%)	批内变异系数 (%)	批间变异系数 (%)
氯酸盐	5	107.4	93.5	93.6	108.0	93.8	97.4	98.9	7.0	0.5
		101.0	91.6	103.0	92.5	98.6	102.9	98.2	5.2	
		110.2	102.9	97.2	109.6	88.4	86.8	99.2	10.2	
	25	90.2	88.5	110.0	96.1	95.4	105.5	97.6	8.7	1.7
		89.7	85.9	110.2	107.2	103.6	105.8	100.4	10.0	
		109.4	89.1	103.2	102.2	94.8	85.1	97.3	9.5	
	50	85.6	89.3	89.5	97.7	101.7	87.1	91.8	7.0	2.5
		87.6	89.6	92.0	103.9	86.7	105.1	94.2	8.7	
		94.7	100.7	94.3	97.2	87.0	105.1	96.5	6.4	
高氯酸盐	5	107.3	104.8	99.6	90.1	86.5	87.5	96.0	9.5	3.7
		100.1	109.6	103.6	104.5	106.2	95.5	103.2	4.8	
		93.1	110.2	101.3	105.8	94.8	99.8	100.8	6.4	
	25	100.8	105.7	90.5	103.5	88.7	106.9	99.4	7.9	2.5
		89.7	101.6	94.7	109.1	95.0	89.6	96.6	7.8	
		104.1	108.9	97.5	100.9	101.4	97.1	101.7	4.3	
	50	109.7	98.1	101.1	103.1	94.7	86.6	98.9	7.9	1.2
		86.8	95.3	108.0	88.2	97.2	104.9	96.7	8.9	
		94.2	94.5	103.6	92.0	94.8	102.9	97.0	5.1	

4.12.4 标准溶液有效期

4.12.4.1 标准储备液的有效期

为考察标准储备溶液的有效期，将采购的氯酸钠、高氯酸钠标准物质配制成质量浓度为 1 mg/mL 的标准储备溶液（分别以氯酸根和高氯酸根计），以及采购的氯酸根- $^{18}\text{O}_3$ （ $\text{ClO}_3\text{-}^{18}\text{O}_3$ ）、高氯酸根- $^{18}\text{O}_4$ （ $\text{ClO}_4\text{-}^{18}\text{O}_4$ ）同位素内标标准储备溶液（ 1 mg/mL ）有证标准溶液置于 $2\sim 8^\circ\text{C}$ 的冰箱中避光保存，每隔一个月取出恢复至室温，配制成浓度为

10 μ g/mL 的混合标准中间溶液和 10 μ g/mL 的混合同位素内标中间溶液，再逐步稀释到组分浓度为 10ng/mL 的工作溶液，供 LC-MS/MS 分析，记录各组分的峰面积如表 23 所示。

表 23 标准储备液配制的混合（同位素）标准中间溶液峰面积变化情况

名称	峰面积													
	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	13 月	14 月
氯酸盐	91234	91471	90547	91125	91097	90887	90476	91103	90158	90747	90569	91424	91309	91224
高氯酸盐	200147	205481	203369	205571	201498	193598	196787	203650	203125	198988	196657	201456	198964	195632
氯酸根- 18O ₃	113578	115419	116967	120532	118794	121414	114567	114305	120978	126354	115471	119832	120866	124798
高氯酸根-18O ₄	184454	186374	175549	174541	173524	179102	176636	175502	170534	172497	172018	170254	160582	164897

从表 23 可以看出，在已验证的 14 个月内，由氯酸盐、高氯酸盐及其内标物储备液配制的工作液，各组分的峰面积未出现较大偏差，这表明在 2~8℃避光的保存条件下，氯酸盐、高氯酸盐及其内标物储备液较为稳定，可以得到有效保存。考虑到反复回温等因素，将氯酸盐、高氯酸盐及其内标物储备液的保存期限设置为 12 个月。

4.12.4.2 混合标准中间液的有效期

为了考察混合标准中间液的有效期，将采购的氯酸盐和高氯酸盐有证标准溶液稀释 10 μ g/mL 的混合标准中间溶液，将采购的氯酸根-18O₃ 和高氯酸根-18O₄ 有证标准溶液稀释成 10 μ g/mL 的混合同位素内标中间溶液，将两组中间溶液置于 2℃~8℃的冰箱中冷藏保存。每隔 15d 取适量中间溶液，用甲醇稀释成浓度为 10ng/mL 的工作溶液，供 LC-MS/MS 分析，记录各组分的峰面积如表 24 所示。

表 24 混合（同位素）标准中间溶液峰面积变化情况

名称	峰面积									
	1d	15d	30d	45d	60d	75d	90d	105d	120d	135d
氯酸盐	89577	90144	90545	89333	89574	88647	88552	87127	87197	85245
高氯酸盐	191754	193342	190107	184954	186527	182410	179241	160254	143207	141507
氯酸根- 18O ₃	110279	111424	110914	120577	124521	110854	121231	107154	110547	100471
高氯酸根-	172507	180325	179537	170254	168989	170105	163324	161540	134407	121872

18O ₄										
------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

从表 24 可以看出，氯酸盐和氯酸根-18O₃ 标准溶液在 135d 内相对稳定，与 1d 时峰面积相对偏差<10%；高氯酸盐和高氯酸根-18O₄ 的峰面积在 90d 内相对稳定，从 105d 时高氯酸盐峰面积开始明显降低，从 120d 时高氯酸根-18O₄ 峰面积开始明显降低，到 135d 时，高氯酸盐和高氯酸根-18O₄ 峰面积与 1d 时峰面积相对偏差>10%。因此，在 2℃~8℃避光保存条件下，混合标准中间溶液（10μg/mL）与混合同位素内标中间溶液（10μg/mL）的有效期设置为 3 个月。

4.12.5 抗干扰试验

为了验证相似干扰物是否影响检测结果，选取空白精料补充饲料，向样品中加入含量为 100μg/kg 的氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子、次氯酸根离子和亚氯酸根离子，然后加入含量 100μg/kg 的氯酸盐和高氯酸盐标准溶液。测试不同的负离子是否会对氯酸盐和高氯酸盐的检测结果产生影响。

试验结果表明，添加不同的负离子，不会对氯酸盐和高氯酸盐的色谱峰产生影响，如图 13 所示，从图中可以看出，添加了 5 种负离子的空白样品未出现明显杂峰，加标样品中氯酸盐和高氯酸盐的峰型对称，不受加入的其他负离子干扰，回收率分别为 92.9%和 97.8%，试验效果较好。

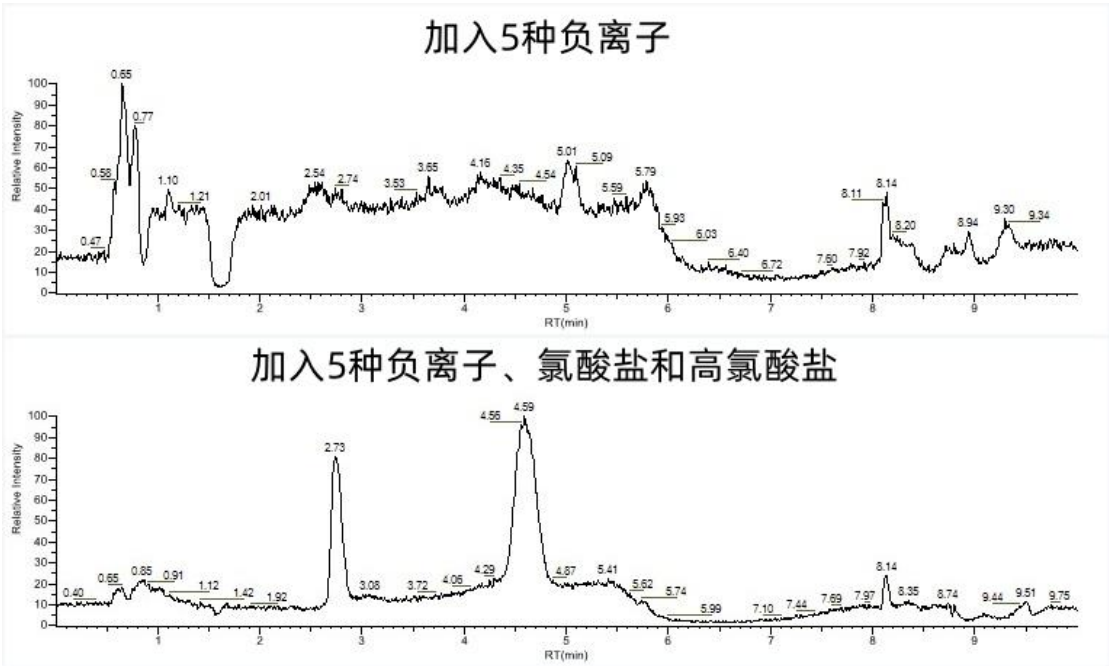


图 13 抗干扰试验

4.12.6 典型样品验证

共收集了 107 份饲料进行检测，107 份样品中包含 8 份不同青贮饲料，16 份浓缩饲料，48 份精料补充料，15 份预混合饲料，5 份配合饲料，5 份麸皮，5 份鱼粉，5 份石粉。其中 6 份青贮饲料、13 份浓缩饲料、41 份精料补充料、5 份预混合饲料、2 份配合饲料、1 份麸皮、1 份鱼粉中检出高氯酸盐，3 份青贮饲料中检出氯酸盐，高氯酸盐最大检测值为 $1.12 \times 10^3 \mu\text{g/kg}$ ，氯酸盐最大检测值为 $45.2 \mu\text{g/kg}$ ，检测结果如表 25 所示。显然，当前环境下，饲料中高氯酸盐污染非常严重，尤其是青贮饲料中高氯酸盐含量较高，亟待建立一套完整的测定该物质的检测方法。

表 25 不同饲料中实际检测含量

样品名称	氯酸盐 ($\mu\text{g/kg}$)		高氯酸盐 ($\mu\text{g/kg}$)		样品名称	氯酸盐 ($\mu\text{g/kg}$)		高氯酸盐 ($\mu\text{g/kg}$)	
	平均值	RSD%	平均值	RSD %		平均值	RSD%	平均值	RS D%
青贮料（苜蓿 1）	11.6	2.3	1.04×10^3	2.5	羊用精补料 15	未检出	/	28.9	1.7
青贮料（玉米秸秆 1）	未检出	/	4.51×10^2	3.9	羊用精补料 16	未检出	/	74.1	1.5
青贮料（玉米秸秆 2）	未检出	/	97.1	4.1	羊用精补料 17	未检出	/	78.5	2.6
青贮料（苜蓿 2）	8.91	3.3	1.12×10^3	3.3	羊用精补料 18	未检出	/	92.1	1.0
青贮料（三叶草 1）	45.2	1.6	8.55×10^2	2.7	牛用精补料 19	未检出	/	9.52	6.3
青贮料（三叶草 2）	未检出	/	3.33×10^2	0.8	牛用精补料 20	未检出	/	67.1	2.7
禽用浓缩料 1	未检出	/	32.5	1.9	牛用精补料 21	未检出	/	65.2	2.3
禽用浓缩料 2	未检出	/	47.8	3.1	羊用精补料 22	未检出	/	44.9	4.4
禽用浓缩料 3	未检出	/	55.6	2.9	牛用精补料 23	未检出	/	46.2	2.0
禽用浓缩料 4	未检出	/	1.02×10^2	4.0	牛用精补料 24	未检出	/	28.5	1.5
禽用浓缩料 5	未检出	/	12.3	0.3	牛用精补料 25	未检出	/	24.1	0.9
猪用浓缩料 6	未检出	/	35.1	2.0	牛用精补料 26	未检出	/	30.1	1.7
猪用浓缩料 7	未检出	/	11.7	1.5	牛用精补料 27	未检出	/	39.5	3.3
猪用浓缩料 8	未检出	/	28.5	2.5	牛用精补料 28	未检出	/	98.6	1.9
猪用浓缩料 9	未检出	/	33.9	2.4	牛用精补料 29	未检出	/	1.23×10^2	0.8
猪用浓缩料 10	未检出	/	56.8	2.1	牛用精补料 30	未检出	/	8.91	0.3
猪用浓缩料 11	未检出	/	67.8	0.5	牛用精补料 31	未检出	/	48.7	2.4

猪用浓缩料 12	未检出	/	98.5	1.9	牛用精补料 32	未检出	/	63.2	1.6
猪用浓缩料 13	未检出	/	1.01×10^2	2.7	牛用精补料 33	未检出	/	95.2	4.5
羊用精补料 1	未检出	/	33.9	3.3	牛用精补料 34	未检出	/	46.5	0.7
羊用精补料 2	未检出	/	47.1	1.9	牛用精补料 35	未检出	/	23.5	2.3
牛用精补料 3	未检出	/	46.6	4.3	牛用精补料 36	未检出	/	20.5	2.9
牛用精补料 4	未检出	/	85.5	0.8	牛用精补料 37	未检出	/	41.5	1.2
牛用精补料 5	未检出	/	15.4	3.3	羊用精补料 38	未检出	/	49.8	2.4
牛用精补料 6	未检出	/	10.8	2.9	羊用精补料 39	未检出	/	56.2	0.3
牛用精补料 7	未检出	/	未检出	/	羊用精补料 40	未检出	/	53.3	2.1
牛用精补料 8	未检出	/	5.63	0.9	羊用精补料 41	未检出	/	67.8	4.7
牛用精补料 9	未检出	/	87.4	5.3	猪用复合预混料 1	未检出	/	12.5	2.8
牛用精补料 10	未检出	/	63.2	2.1	猪用复合预混料 2	未检出	/	5.70	3.9
牛用精补料 11	未检出	/	36.3	3.6	禽用复合预混料 3	未检出	/	未检出	/
羊用精补料 12	未检出	/	49.1	1.9	猪用维生素预混料 4	未检出	/	9.40	2.3
羊用精补料 13	未检出	/	48.7	1.4	猪用维生素预混料 5	未检出	/	未检出	/
羊用精补料 14	未检出	/	55.9	2.3	鱼粉 1	未检出	/	未检出	/
鸡用配合饲料 1	未检出	/	未检出	/	鱼粉 2	未检出	/	未检出	/
鸡用配合饲料 2	未检出	/	未检出	/	鱼粉 3	未检出	/	未检出	/
猪用配合饲料 3	未检出	/	12.4	0.4	鱼粉 4	未检出	/	45.2	1.1
猪用配合饲料 4	未检出	/	31.7	0.8	鱼粉 5	未检出	/	未检出	/
猪用配合饲料 5	未检出	/	未检出	/	石粉 1	未检出	/	未检出	/
麸皮 1	未检出	/	7.60	2.6	石粉 2	未检出	/	未检出	/
麸皮 2	未检出	/	未检出	/	石粉 3	未检出	/	未检出	/
麸皮 3	未检出	/	未检出	/	石粉 4	未检出	/	未检出	/
麸皮 4	未检出	/	未检出	/	石粉 5	未检出	/	未检出	/
麸皮 5	未检出	/	未检出	/	/	/	/	/	

五、结论

本方法样品前处理步骤科学合理，易于掌握，前处理过程便捷易操作，减轻了操作人

员工作负担，极大提高了检测效率，增强了方法的实用性和适用性。从方法灵敏度、准确度和精密度试验可知，对于青贮饲料、青干草、植物源性饲料原料、配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、预混合饲料、鱼粉、乳清粉和石粉的添加回收率测定，其平均回收率在 85-105%之间，批内变异系数低于 15%，批间变异系数低于 10%，证明本方法灵敏度、准确度和精密度良好，可完全满足上述类型饲料产品中氯酸盐和高氯酸盐的检测。综上所述，本标准适用于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料和植物源性饲料原料中氯酸盐和高氯酸盐的测定。

六、验证试验结果

标准完成起草工作后，本标准内容经黑龙江农产品和兽药饲料技术鉴定站、中国农业科学院北京畜牧兽医研究所中心试验室和陕西省农业检验检测中心 3 家单位验证，结果表明适用于饲料中氯酸盐和高氯酸盐的测定。

七、与现行法律法规和强制标准的关系

标准制定过程中严格贯彻和遵守国家有关方针、政策、法律和规章，并与有关基础标准相衔接，与国家现行强制性标准无冲突。

八、标准作为强制性或推荐性标准的意见

标准为化学分析方法标准，并不涉及有关国家安全、人身财产安全和环境质量要求等有关强制性标准或强制性条文要求。因此，建议将本标准作为推荐性标准颁布实施。

九、重大分歧意见的处理经过和依据

标准制定过程中，多次征求相关专家的意见，无重大分歧意见。

十、其他需要说明的事项

无

参考文献:

- [1]孟晶.谷物及其制品中氯酸盐和高氯酸盐含量的测定[J].粮食与油脂,2023,36(03):147-149+162.
- [2]韩璠烜,罗芸,王传兴等.HPLC-MS/MS 测定新疆驼乳粉中氯酸盐与高氯酸盐含量的不确定度评定[J].中国乳品工业,2023,51(04):52-58.
- [3]李哲,黄冰洋,张佩等.高效液相色谱-串联质谱法测定水果中氯酸盐和高氯酸盐[J].当代化工,2022,51(11):2768-2772.
- [4]苗艳.离子色谱法测定亚氯酸盐、氯酸盐和高氯酸盐在饮用水中的含量[J].化工管理,2022,No.648(33):14-16.
- [5]王禹衡,卢思佳,张婧文等.快速溶剂萃取-离子色谱-质谱法同时测定爆炸尘土中的氯酸盐和高氯酸盐[J].分析试验室,2023,42(04):474-479.
- [6]何国成,叶少媚,何思聪等.亲水交互作用/高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中高氯酸盐[J].安徽农业科学,2022,50(12):171-173.
- [7]王娟,刘阿静,王新潮等.超高效液相色谱串联质谱法测定环境样品中高氯酸盐和氯酸盐的含量[J].质量安全与检验检测,2022,32(01):12-16.
- [8]姚清华,刘文静,陈美珍等.超高效液相色谱-串联质谱同位素内标法测定茶汤中高氯酸盐[J].分析科学学报,2021,37(06):847-850.
- [9]李婉奕.高氯酸盐暴露水平与甲状腺功能的关联性研究[D].武汉:华中科技大学,2019.
- [10]张振城.安徽省水源与饮用水中高氯酸盐分布调查和健康风险评估[D].合肥:安徽医科大学,2018.
- [11]刘恋.粮食主产区谷物中高氯酸盐的暴露水平及其在稻谷中分布规律[D].武汉:武汉轻工大学,2019.
- [12]张少华,应璐,张书芬等.超声辅助热水提取-离子色谱法同时测定蔬菜中的硫氰酸盐和高氯酸盐[J].食品工业科技,2019,40(7):224-227.
- [13]才凤,贾宏新,周明等.反相超高效液相色谱-串联质谱法测定大米中氯酸盐和高氯酸盐[J].食品安全质量检测学报,2019,10(23):1-4.
- [14]王谢,张洁,梁瑞玲.液相色谱-质谱测定水中高氯酸盐含量[J].江苏预防医学,2020,31(5):489-492.
- [15]马晓冲,王瑶,李兴佳等.液相色谱串联质谱法测定饲料中高氯酸盐含量[J].食品安全质量检测学报,2020,11(13):4171-4175.
- [16]公丕学,廉贞霞,周禹君等.UPLC-MS/MS 测定特殊医学用途配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐[J].中国乳品工业,2023,51(03):55-60.
- [17]SN/T 4089-2015 出口食品中高氯酸盐的测定[S].
- [18]BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定[S].

[19] GB 5009.291-2023,食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定[S].