

中华人民共和国农业行业标准

《饲料中铵盐的测定》

编制说明

(公开征求意见稿)

承担单位： 广东海大集团股份有限公司
广州汇标检测技术中心

二〇二三年十二月

目 录

一、工作简况，包括任务来源、制定背景、工作过程等	1
1.1 任务来源	1
1.2 制定背景	1
1.3 工作过程	3
1.3.1 成立标准编制小组	3
1.3.2 标准修订技术路线和方案制定	4
1.3.3 样品收集、方法学研究和实际样品检测	4
1.3.4 编写标准文本和编制说明征求意见稿	5
1.3.5 征求意见和验证	5
1.3.6 编写标准文本和编制说明初审稿和预审	5
1.3.7 公开征求意见	5
二、国家标准编制原则、主要技术内容确定依据	5
2.1 标准编制原则	6
2.2 主要技术内容确定依据与过程	6
2.2.1 试剂和材料	6
2.2.2 碱试剂的选择	7
2.2.3 氧化镁用量考察	9
2.2.4 铵盐提取搅拌时间考察	11
2.2.5 不同提取温度的考察	12
2.2.6 过滤与离心的比对考察	12
2.2.7 指示剂的考察	13
2.2.8 蒸馏系统回收率试验	14
2.2.9 蒸馏空白试验	14
2.2.10 检出限和定量限的确定与验证	15
2.2.11 样品加标回收试验	18
2.2.12 重复性和再现性试验结果	21
2.2.13 实际样品的测定	23
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	26
3.1 三家检验检测机构验证结果汇总分析（附报告）：	26
3.2 综述报告，技术经济论证，预期的经济效果	28
四、与国内、国外同类标准技术内容的对比情况	29
五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准	29
六、与有关法律、法规的关系	29

七、重大分歧意见的处理经过和依据	29
八、涉及专利的有关说明	30
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	30
十、其他应当说明的事项	30
参考文献	30

《饲料中铵盐的测定》标准的编制说明

（公开征求意见稿）

一、工作简况，包括任务来源、制定背景、工作过程等

1.1 任务来源

根据《农质标函〔2022〕66号农业农村部农产品质量安全监管司关于下达2022年农业国家和行业标准制修订项目计划的通知》要求，本标准修订项目编号为NYB-22178，项目名称为《饲料中铵盐的测定》，项目承担单位为广东海大集团股份有限公司。本项目由农业农村部农产品质量安全监管司提出，全国饲料工业标准化技术委员会提出并归口。目前，广东海大集团股份有限公司已完成标准制定过程中的试验和验证工作，已形成公开征求意见稿。

1.2 制定背景

与反刍动物牛、羊等可以用非蛋白氮合成蛋白质不同，单胃动物如人类、禽类、狗、猪等不能利用非蛋白氮而获得蛋白质。饲料中的非蛋白氮的非但不能提供营养，反而会对这些动物健康、生长造成不利影响，乃至造成氨中毒。单胃动物饲料中的非蛋白氮主要源自饲料原料，因此在中华人民共和国农业部《饲料原料目录》中第12.3条款规定：利用特定微生物和特定培养基培养获得的菌体蛋白类产品（微生物细胞经休眠或灭活），如谷氨酸渣[味精渣]、核苷酸渣、赖氨酸渣的强制性标识要求的项目中，除了粗蛋白质、粗灰分、水分外，还特别包括了作为重要质控指标——铵盐。

建立饲料中铵盐的测定标准方法，就是为控制饲料产品质量、执行国家饲料法律法规进行监管提供配套的检测手段。

铵盐是由铵离子和酸根离子构成的离子化合物，如氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵等。铵盐和尿素是饲料中非蛋白氮中最常见化合物。其最大的特点是易溶于水，在碱性条件下加热能蒸馏出氨，氨可通过酸碱中和反应滴定测定，或通过纳氏试剂的颜色反应比色测定。目前涉及铵盐测定的国际标准和国家标准大多利用铵盐的这些特点。

AOAC 920.03 《Nitrogen (Ammoniacal) in Fertilizers Magnesium Oxide Method 法》试样加水和碱性氧化镁，加热蒸出氨，再用氢氧化钠标准溶液滴定过量的酸，测定给定体积的标准酸溶液中氨的量。BS EN 15475-2009 《Fertilizers-Determination of ammoniacal nitrogen》试样加酸除去 CO_2 ，加水和过量的氢氧化钠，蒸馏出氨，再用氢氧化钠或氢氧化钾标准溶液滴定过量的酸，测定给定体积的硫酸标准溶液中氨的量。但该方法不适用于含有尿素、氨脒等其他有机含氮化合物的样品。GB 5009.234-2016《食品安全国家标准 食品中铵盐的测定》，试样加氧化镁碱性溶液，蒸馏，释放出氨，用硼酸溶液吸收，再用盐酸标准溶液滴定吸收的氨，计算氨含量。GB 34466-2017《饲料添加剂 L-赖氨酸盐酸盐》产品标准中也规定了测定铵盐的方法，试样加水和氧化镁，蒸馏出氨后，再用纳氏比色法定量。GB/T 5474-2016《塑料酚醛模塑制品游离氨和铵化合物的测定 比色法》等同采用 ISO 120:1977，热水抽提粉末样品中的游离氨或铵盐，加碱蒸馏出氨后，用纳氏比色法定量。GB/T 3600-2000《肥料中氨态氮含量的测定 甲醛法》，先用水提取铵盐，将溶液调至中性，与甲

醛反应，生成六次甲基四胺和相当于铵盐含量的酸，然后用氢氧化钠滴定定量，方法说明不适用于含有尿素或其衍生物、氰铵以及其他含氮有机化合物的试样。与铵盐测定相关的还有食品和饲料中挥发性盐基氮的测定方法：GB 5009.228-2016 和 GB/T 32141-2015，也是先用水或酸溶液提取，加碱，蒸出挥发性盐基氮，用碱滴定定量。但它们测定的是食品或饲料中因蛋白腐败、分解生成的挥发性盐基氮，除蒸出的氨外，还有其他胺类化合物。

通过上述标准文献的分析、梳理，我们明确了《饲料中铵盐测定》方法研制的基本技术路线，碱性试剂—氢氧化钠和氧化镁的作用差异和不同类型样品介质中可能存在一些干扰物，为我们提示了研究方案中应重点考察的技术条件、技术参数和可能存在的干扰。

1.3 工作过程

1.3.1 成立标准编制小组

广东海大集股份有限公司接到《饲料中铵盐的测定》标准制订任务后，于2022年5月成立了标准起草小组，制定工作计划，落实人员与分工。标准起草小组由吴仕辉负责，主要起草人员有卞国志、王永强、邱代飞、张柏洋、胡庆杨、江春、陈梓晴、黄芙蓉、孙涵、王智民、郝燕娟等。具体分工见表1：

表1 标准主要起草人员和任务分工

人 员	职 称	任务分工
吴仕辉	助理研究员	项目主持人，负责项目的全面工作
卞国志	研究院副院长	项目协调
王永强	首席研发专家	项目协调

人 员	职 称	任务分工
邱代飞	助理工程师	技术路线确定, 标准文本和编制说明编写和完善
张柏洋	检测工程师	项目方案设计, 检测方法研究、检测分析
胡庆杨	品管总监	项目协调
江春	大区品管总监	检测方法研究
陈梓晴	检测工程师	样品收集、数据整理
黄芙蓉	检测工程师	检测分析
孙涵	检测工程师	检测分析
王智民	主管药师	样品收集
郝燕娟	高级工程师	检测分析

1.3.2 标准修订技术路线和方案制定

2022年5月~2022年9月, 标准编制小组成员查询和收集了国内外相关标准和文献资料, 确立了标准制定指导思想, 制定了标准制定技术路线和试验方案。见下图1:

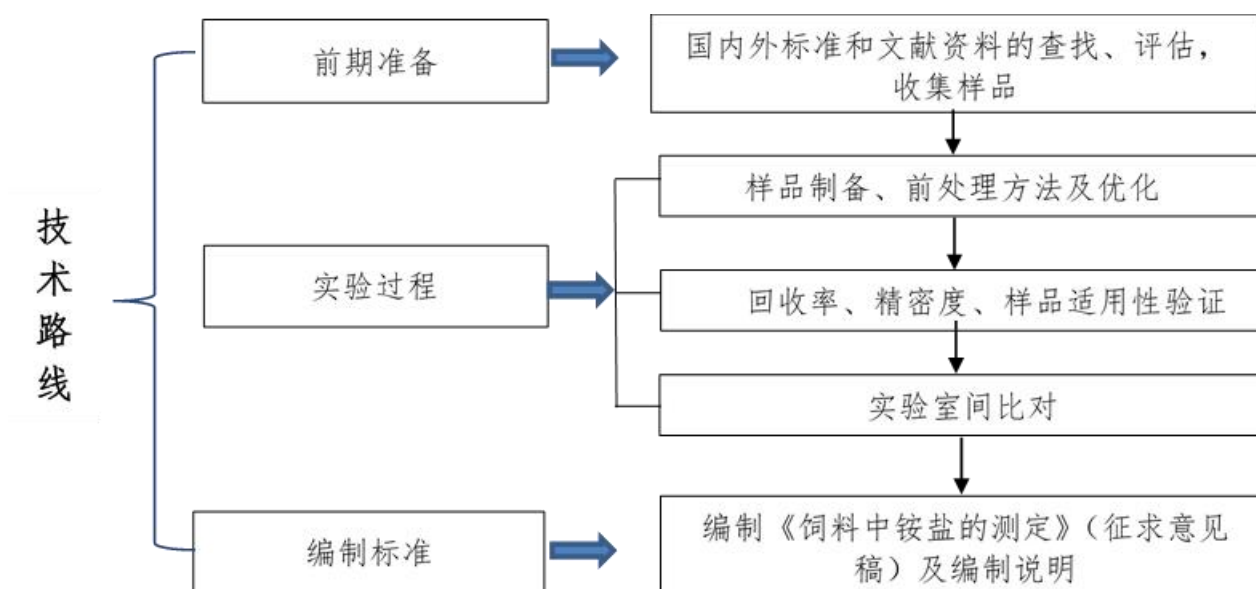


图1 标准修订技术路线图

1.3.3 样品收集、方法学研究和实际样品检测

2022年9月~2022年11月, 标准编制小组开展了饲料中铵盐标准检

测方法研究、方法学考察、样品收集和实际样品检测。

1.3.4 编写标准文本和编制说明征求意见稿

2022年11月~2023年4月，标准编制小组完成标准文本、编制说明定向征求意见稿的编制工作。

1.3.5 征求意见和验证

2023年4月向国内相关专家发出标准征求意见稿和起草说明，发送“征求意见稿”的单位（专家）数40份，收到“征求意见稿”后，回函的单位（专家）数21份，收到“征求意见稿后”回函并有建议或意见的单位（专家）数21份，没有回函的单位（专家）19份。

2023年4月-2023年8月，对专家意见进行汇总，提出建议119条，采纳98条，不采纳或部分采纳21条。根据专家意见对征求意见稿进行进一步修订。

2023年5月，标准编制小组收集样品，分别送至国家饲料质量检验检测中心（武汉）、四川威尔检测技术股份有限公司、广东省农业科学院这3家检测机构开展行业标准《饲料中铵盐的测定》方法验证试验工作。

1.3.6 编写标准文本和编制说明初审稿和预审

2023年4月~2023年11月，标准编制小组完成标准文本、编制说明定预审稿的编制工作，并于2023年12月完成标准预审工作。

1.3.7 公开征求意见

二、国家标准编制原则、主要技术内容确定依据

2.1 标准编制原则

标准依据 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》、GB/T 20000.2-2009《标准化工作指南 第2部分:采用国际标准》和 GB/T 20001.4—2015《标准编制规则 第4部分:试验方法标准》的规则和要求进行制定编制。

2.2 主要技术内容确定依据与过程

2.2.1 试剂和材料

2.2.1.1 试验用样品收集

根据《中华人民共和国农业部饲料原料目录》，涉及铵盐指标的饲料原料产品为：谷氨酸渣[味精渣]、核苷酸渣、赖氨酸渣，详见表2。

表2 铵盐作为强制性标识要求的饲料原料

原料编号	原料名称	特征描述	强制性标识要求
12.3		利用特定微生物和特定培养基培养获得的菌体蛋白类产品（微生物细胞经休眠或灭活）	
12.3.1	谷氨酸渣[味精渣]	利用谷氨酸棒杆菌和由蔗糖、糖蜜、淀粉或其水解液等植物源成分及铵盐（或其它矿物质）组成的培养基发酵生产L-谷氨酸后剩余的固体残渣。菌体应灭活。可进行干燥处理。	粗蛋白质 粗灰分 铵盐 水分
12.3.2	核苷酸渣	利用谷氨酸棒杆菌和由蔗糖、糖蜜、淀粉或其水解液等植物源成分及铵盐（或其它矿物质）组成的培养基发酵生产5'-肌苷酸二钠、5'-鸟苷酸二钠后剩余的固体残渣。菌体应灭活。可进行干燥处理。	粗蛋白质 粗灰分 铵盐 水分
12.3.3	赖氨酸渣	利用谷氨酸棒杆菌和由蔗糖、糖蜜、淀粉或其水解液等植物源成分及铵盐（或其它矿物质）组成的培养基发酵生产L-赖氨酸后剩余的固体副产物。菌体应灭活。可进行干燥处理。	粗蛋白质 粗灰分 铵盐 水分

根据上述产品信息及市场调研，项目组收集了以下代表性产品：抽取了不同厂家的谷氨酸渣[味精渣]、核苷酸渣、赖氨酸渣，以及饲料企业常

用的动物性饲料原料（如鱼粉、羽毛粉、肉粉等）和植物性饲料原料（豆粕、大米蛋白粉、花生麸等），其它发酵产品副产物（DDGS、啤酒糟、白酒糟、发酵豆粕等），以及各种配合饲料、浓缩饲料、预混料、精料补充料等共 117 个样品，基本覆盖了饲料厂所用饲料原料和饲料成品的主要类型。

2.2.1.2 试剂

氢氧化钠：西陇，批号：B229130；硼酸：广化，批号：2021040524；氧化镁：西陇，批号：2204182；盐酸：广化，批号：2022080712；氯化铵：西陇，批号：2111222；硫酸铵：科密欧，批号：Q/12HB 4399-2017；磷酸二氢铵：艾科，批号：202201161；尿素：Solarbio，批号：1118X051；碘化铵：艾科，批号：202203171。

2.2.1.3 仪器和设备

电子天平 品牌：Sartorius 型号：BSA224S；凯氏定氮仪 品牌：纤检 型号：KDN-19C；恒温干燥箱 品牌：嘉程 型号：DHG-945AD；磁力搅拌器 品牌：HONOUR 型号：EMS-4B。

2.2.2 碱试剂的选择

AOAC 920.03《肥料中氮（氨）的测定 氧化镁法》、GB 5009.234-2016《食品中铵盐的测定》、GB 34466-2017《饲料添加剂 L-赖氨酸盐酸盐》、QB/T 5019-2016《制盐工业（盐及盐化工产品）通用检测方法 铵的测定》等标准中均采用氧化镁作为碱性试剂进行蒸馏使氨逸出，而欧洲标准 BS EN 15457-2009《肥料-氨态氮的测定》是采用氢氧化钠作为碱性试剂。下面分别采用这两种碱试剂、以全量法和半微量定氮法对 a) 典型的铵盐和一些可

能出现在饲料中的尿素、有机胺和其他含氮有机化合物, b) 对可能存在铵盐、胺类化合物的典型饲料原料进行蒸馏、测定, 结果见下表 3 和表 4:

表 3 不同碱试剂测试对铵盐、胺和其他有机化含氮化合物的蒸馏测定结果

碱试剂名称			氧化镁		氢氧化钠	
试剂名称	纯度 (%)	理论铵盐含量 (%) (以 NH_4^+ 计)	全量法实测铵盐含量 (%) (以 NH_4^+ 计)	半微量法实测铵盐含量 (%) (以 NH_4^+ 计)	全量法实测铵盐含量 (%) (以 NH_4^+ 计)	半微量法实测铵盐含量 (%) (以 NH_4^+ 计)
氯化铵	≥99.8	33.65	33.71	33.61	34.15	34.01
硫酸铵	≥99.5	27.24	27.08	27.11	27.46	27.39
磷酸二氢铵	≥99.5	15.65	15.89	15.79	15.94	15.84
碘化铵	≥99.5	12.42	12.38	12.40	12.42	12.41
尿素	≥99.5	60.00	0.42	0.45	10.03	9.98
三甲胺	≥30.0	9.14	0.32	/	/	/
组胺	≥98.0	15.87	0.04	/	/	/
尸胺	≥98.0	17.29	0.05	/	/	/
磷酸脲	≥98.0	11.16	0.07	/	/	/

表 4 不同碱试剂测试不同样品的铵盐含量比对

样品名称	氧化镁		氢氧化钠	
	全量法测铵盐含量 (%) (以 NH_4^+ 计)	半微量法测铵盐含量 (%) (以 NH_4^+ 计)	全量法测铵盐含量 (%) (以 NH_4^+ 计)	半微量法测铵盐含量 (%) (以 NH_4^+ 计)
喷浆玉米胚芽粕	0.24	0.23	0.53	0.51
猪油渣	0.10	0.10	0.33	0.33
鱼粉 (国产)	0.24	0.25	0.53	0.55
水解羽毛粉	0.18	0.18	0.40	0.41
玉米 DDGS	0.13	0.12	0.27	0.26
酱油糟	0.06	0.06	0.10	0.10
肉羊配合饲料	1.54	1.55	1.68	1.68
豆粕 46%	0.15	0.14	0.19	0.17
花生粕	0.01	0.01	0.06	0.06
核苷酸渣	0.01	0.02	0.14	0.13
赖氨酸渣	0.48	0.48	0.49	0.49
谷氨酸渣 (味精渣)	0.59	0.57	0.69	0.67

由以上数据可看出，对于同一试剂或样品，用全量法和半微量法的结果是一致的。从表 3 可看出：（1）测试铵盐类试剂如硫酸铵和氯化铵等，两种碱试剂测试的铵盐含量跟理论值比较差异不大。总体用氧化镁作碱试剂的结果与理论值更接近；（2）在测试尿素标准物质时，用氢氧化钠作为碱试剂测试其铵盐的结果偏高，这是由于尿素在强碱下加热情况下能水解出较多的氨气。说明用氧化镁作为碱性试剂测定铵盐含量能降低样品中尿素的干扰；（3）通过对尿素、磷酸脲、组胺、尸胺、三甲胺的铵盐测试结果可看出，采用氧化镁作为碱剂测定铵盐时，这些含氮有机化合物对铵盐测试的干扰较小或基本不干扰；（4）表 4 中用氢氧化钠测试的铵盐结果均比氧化镁的稍高，这是因为氧化镁是弱碱，在它的作用下，一般只有铵类物质才会生成氨被游离、蒸出而被酸吸收；而氢氧化钠是强碱，会使样液中其它有机含氮物质发生分解，释放出少量胺类等碱性物质，使得测定结果偏高。

2.2.3 氧化镁用量考察

AOAC 920.03 《肥料中氮（氨）的测定 氧化镁法》在蒸馏测试过程中是加入 2 g 氧化镁、GB 5009.234-2016《食品中铵盐的测定》和 GB 34466-2017《饲料添加剂 L-赖氨酸盐酸盐》在测试操作过程中均是加入 1 g 氧化镁，而 QB/T 5019-2016《制盐工业（盐及盐化工产品）通用检测方法 铵的测定》是加入 0.25 g 氧化镁进行蒸馏测试。为考察氧化镁合适的加入量，我们选择了不同的鱼粉、喷浆玉米胚芽粕、谷氨酸渣、赖氨酸渣、核苷酸渣、氯化铵标准物质和鸡浓缩料等 9 个样品，5g 试样，水提取、定容 100mL 后，用全量法、考察了不同氧化镁加入量的铵盐测定结果。固体氧化镁加入量考察测试结果见下表 5；1%氧化镁混悬液和 2%氧化镁混悬液代替固体氧化

镁测试结果见下表 6 和表 7。

表 5 固体氧化镁加入量考察

样品名称	铵盐含量 (%，以 NH_4^+ 计)						
	氧化镁用量 (g)						
	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	2.00	5.00
鱼粉	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
喷浆玉米胚芽粕	0.08	0.21	0.23	0.25	0.24	0.25	0.24
氯化铵	33.44	34.03	34.19	33.97	33.93	33.72	33.67
谷氨酸渣	7.85	7.97	7.97	7.96	7.98	7.97	7.96
赖氨酸渣	0.55	0.60	0.58	0.60	0.59	0.60	0.59
核苷酸渣	1.05	1.12	1.11	1.13	1.11	1.12	1.13
鸡浓缩料	0.27	/	0.28	/	0.28	0.28	0.28
蛋鸡预混料	0.03	/	0.04	/	0.06	0.05	0.06
鱼料	0.09	/	0.10	/	0.11	0.11	0.10

表 6 氧化镁混悬液加入量考察

样品名称	铵盐含量 (%，以 NH_4^+ 计)				
	1%氧化镁用量 (mL)				
	10	25	50	75	100
鱼粉	0.20	0.2	0.20	0.20	0.20
喷浆玉米胚芽粕	0.06	0.20	0.22	0.25	0.24
氯化铵	33.40	34.01	33.97	33.98	33.93
谷氨酸渣	7.85	7.94	7.95	7.98	7.95

表 7 半微量法氧化镁混悬液加入量验证

样品名称	全量法测铵盐含量 (%，以 NH_4^+ 计)	半微量法测铵盐含量 (%，以 NH_4^+ 计)
	1 g 氧化镁固体	15 mL 氧化镁混悬液 (2%)
鱼粉	0.20	0.19
喷浆玉米胚芽粕	0.24	0.26
氯化铵	33.98	34.02
谷氨酸渣	7.94	7.98
赖氨酸渣	0.60	0.57
核苷酸渣	1.12	1.15
鱼料	0.10	0.09
鸡浓缩料	0.28	0.28
预混料	0.06	0.07

从表 5 结果可见：除喷浆玉米胚芽粕外，其它 8 个样品的固体氧化镁加入 0.25 g~1 g 时，铵盐结果都是基本一致的，证明 0.25 g 已经足够，而喷浆玉米胚芽粕在氧化镁加量小于或等于 0.25 g 时，铵盐结果偏低，加入量达 0.75 g 时铵盐结果才达到最大且趋于稳定，为确保氧化镁足量的又不至于浪费，我们选择固体氧化镁合适的加入量为 1 g。从表 6 结果可以看出氧化镁混悬液加入量的结论，与固体氧化镁也是基本一致，在加入 75 mL 氧化镁混悬液（1%）进行蒸馏，保证所有样品的铵盐结果达到最大且趋于稳定，但考虑到氧化镁混悬液均匀性较差，所以我们在全量法中选择加入固体氧化镁试剂。从表 7 数据可看出，按方法文本中的半微量法加入 15 mL 氧化镁混悬液（2%）进行蒸馏 4 min 的结果与全量法加入 1 g 氧化镁固体的结果是一致的。

2.2.4 铵盐提取搅拌时间考察

我们用 5g 试样，100mL 水，比较了不同类型试样、不同搅拌提取时间的提取效果及对测定结果影响。所用的样品、设计的时间梯度和全量法的测定结果见表 8。

表 8 搅拌时间考察

样品名称	铵盐含量（%，以 NH_4^+ 计）			
	搅拌时间（min）			
	15	30	40	50
鱼粉	0.11	0.11	0.11	0.11
鸡浓缩料	0.27	0.28	0.28	0.28
预混料	0.11	0.11	0.11	0.11
核苷酸渣	6.29	6.34	6.29	6.29
谷氨酸渣	3.48	3.46	3.47	3.48
赖氨酸渣	0.25	0.26	0.25	0.26

从表中数据可以看出，搅拌时间从 15 min 到 50 min 的铵盐结果差异

不大, 为确保试样中铵盐的充分溶解于水中, 我们选择 30 min 的搅拌时间。

2.2.5 不同提取温度的考察

为了考察提取过程温度的影响和是否可方便地在室温(无温控的条件)下完成铵盐的提取, 我们考察了在 20℃、25℃、35℃三个温度梯度下进行搅拌的铵盐测定, 结果见表 9。从表中数据可看出, 提取液及搅拌时不同的温度对铵盐含量的结果没有影响。

表 9 不同提取溶液温度对铵盐含量的影响考察

样品名称	铵盐 (% , 以 NH_4^+ 计)		
	温度 (°C)		
	20	25	35
鸡浓缩料	0.28	0.28	0.28
鱼粉	0.11	0.11	0.12
谷氨酸渣	3.40	3.42	3.41

2.2.6 过滤与离心的比对考察

在样品前处理中, 对一般样品, 我们采用 700 r/min、搅拌 30 min 后过滤得到澄清的提取液, 而对于一些膏状、半固态或难以过滤的试样, 则在搅拌提取后, 于 4000 r/min 离心 5 min, 效果是否相同? 我们考察比较了这两种处理方式铵盐的测定结果, 见表 10。数据说明同一试样, 提取后采用离心和过滤对铵盐测试结果无影响。

表 10 过滤与离心的比对考察

样品名称	铵盐含量 (% , 以 NH_4^+ 计)	
	过滤	离心
鱼粉	0.20	0.20
喷浆玉米胚芽粕	0.24	0.24
玉米浆	0.33	0.33
谷氨酸渣	7.94	7.93
赖氨酸渣	0.60	0.60
核苷酸渣	6.26	6.26
鱼料	0.10	0.10

样品名称	铵盐含量(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	
	过滤	离心
鸡浓缩料	0.28	0.28
预混料	0.09	0.10
鱿鱼膏	0.25	0.25

2.2.7 指示剂的考察

铵盐测定常用指示剂是甲基红+溴甲酚绿混合指示剂，变色点 pH=5.1 时甲基红的橙红色与溴甲酚绿的绿色互补呈灰色，色调变化极为敏锐，其酸色为酒红色，碱色为绿色。GB 5009.234-2016《食品中铵盐的测定》用的是 2 g/L 的甲基红乙醇溶液+2 g/L 的溴甲酚绿乙醇溶液=1+5 的混合液，加入量是 2 滴。而方法文本采用的是 1 g/L 甲基红乙醇溶液+ 5 g/L 溴甲酚绿乙醇溶液=1+1 的混合液，加入量是 2 滴。为考察同一样品在加入不同配比的混合指示剂情况下，在铵盐测试过程中变色的敏锐性，以及对测试结果的影响，我们选择了鱼粉、喷浆玉米胚芽粕、谷氨酸渣、赖氨酸渣、核苷酸渣和氯化铵标准物质 6 个样品进行验证实验，其它操作按方法文本《饲料中铵盐的测定》预审稿中的全量法，测试结果如下表 11。

表 11 不同配比指示剂使用情况考察

样品名称	加入 2 g/L 的甲基红乙醇溶液与 2 g/L 的溴甲酚绿乙醇溶液(1:5) 2 滴			加入 1 g/L 的甲基红乙醇溶液与 5 g/L 的溴甲酚绿乙醇溶液(1:1) 2 滴		
	终点颜色	是否灵敏	铵盐含量(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	终点颜色	是否灵敏	铵盐含量(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)
鱼粉	灰红色	灵敏	0.08	灰红色	灵敏	0.09
喷浆玉米胚芽粕	灰红色	灵敏	0.23	灰红色	灵敏	0.23
谷氨酸渣	灰红色	灵敏	7.89	灰红色	灵敏	7.92
核苷酸渣	灰红色	灵敏	1.09	灰红色	灵敏	1.09
赖氨酸渣	灰红色	灵敏	0.59	灰红色	灵敏	0.60

从表 11 的结果可看出，采用以上两种不同配比和不同用量的甲基红+溴甲酚绿混合指示剂，对测试同一样品的铵盐结果比对无差异，两者结果是一致的。

2.2.8 蒸馏系统回收率试验

称取多份已恒重的硫酸铵标准物质，代替试样按标准文本操作测试，结果见表 12，测得氮含量在 $21.19 \pm 0.20\%$ 范围，变异系数为 0.14%，回收率和重复性良好。

表 12 蒸馏系统回收率试验

编号	回收率 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
1	21.18	21.17	0.14
2	21.12		
3	21.15		
4	21.21		
5	21.17		
6	21.21		
7	21.18		
8	21.17		

2.2.9 蒸馏空白试验

为了验证蒸馏空白值，我们取同量水，代替试样液，按标准文本中的 8.2.1 或 8.2.2 步骤分别进行空白测定，统计了 20 次不同测试时间同一次蒸馏设备的空白值，见下表 13。由表 13 可看出，对于不同时间测试的 20 次蒸馏空白值，使用 0.1 mol/L 盐酸标准滴定溶液的空白值均 ≤ 0.10 mL，平均值为 0.04 mL；使用 0.02 mol/L 盐酸标准滴定溶液的空白值均 < 0.30 mL，平均值为 0.23 mL。所以我们在此规定蒸馏空白试验值为：消耗 0.1 mol/L 盐酸标准滴定溶液的体积不得超过 0.1 mL，消耗 0.02 mol/L 的盐酸标准滴定溶液的体积不得超过 0.3 mL。

表 13 蒸馏空白试验

编号	0.1 mol/L 盐酸标准滴定溶液		0.02 mol/L 的盐酸标准滴定溶液	
	消耗体积 (mL)	平均值 (mL)	消耗体积 (mL)	平均值 (mL)
1	0.04	0.04	0.16	0.23
2	0.04		0.23	
3	0.08		0.24	
4	0.05		0.27	
5	0.08		0.27	
6	0.10		0.26	
7	0.02		0.23	
8	0.02		0.24	
9	0.03		0.22	
10	0.02		0.26	
11	0.03		0.25	
12	0.03		0.26	
13	0.02		0.23	
14	0.04		0.17	
15	0.03		0.23	
16	0.05		0.22	
17	0.02		0.22	
18	0.08		0.24	
19	0.05		0.21	
20	0.04		0.23	

2.2.10 检出限和定量限的确定与验证

按照 HJ 168—2020 《环境监测分析方法标准制订技术导则》附录 A 中 A.1.1 方法检出限的一般确定方法：按照样品分析的全部步骤，重复 n（ $n \geq 7$ ）次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 n 次平行测定的标准偏差，按下式计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

式中：MDL ——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 n -1，置信度为 99%时的 t 分布值（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中,当自由度为 $n-1$,置信度为 99%时的 t 值可参考 HJ 168—2020 附录 A 表 A.1 取值。

我们按照标准文本的条件和方法,分别采用全量法和半微量法开展平行测定次数 16 次空白试验,结果见表 14:其中全量法中 16 次空白试验换算为铵盐含量的标准偏差为 0.00121,由 HJ 168—2020 中规定:平行测定次数 n 为 16 次时,自由度 ($n-1$) 为 15, $t_{(n-1,0.99)}$ 为 2.602,当试样质量为 5.0 g,试样溶液定容到 100 mL,移取样液 25 mL 时,得出 MDL 为 0.01%(以 NH_4^+ 计);半微量法中 16 次空白试验换算为铵盐含量的标准偏差为 0.00320,由 HJ 168—2020 中规定:平行测定次数 (n) 为 16 次时,自由度 ($n-1$) 为 15, $t_{(n-1,0.99)}$ 为 2.602,当试样质量为 5.0 g,试样溶液定容到 100 mL,移取样液 5 mL 时,得出 MDL 为 0.01%(以 NH_4^+ 计)。

表 14 空白试验检测结果

编号	空白滴定体积 (mL, 全量法)	测定含量 (%, 以 NH_4^+ 计)	平均值 (%, 以 NH_4^+ 计)	标准偏差
1	0.05	0.0072	0.0060	0.00121
2	0.03	0.0043		
3	0.04	0.0058		
4	0.03	0.0043		
5	0.05	0.0072		
6	0.04	0.0058		
7	0.04	0.0058		
8	0.03	0.0043		
9	0.05	0.0072		
10	0.05	0.0072		
11	0.05	0.0072		
12	0.04	0.0058		
13	0.05	0.0072		
14	0.05	0.0072		
15	0.03	0.0043		

编号	空白滴定体积 (mL, 全量法)	测定含量 (%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	平均值 (%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	标准偏差
16	0.04	0.0058		
编号	空白滴定体积 (mL, 半微量法)	测定含量 (%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	平均值 (%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	标准偏差
1	0.08	0.0115	0.0088	0.00320
2	0.03	0.0043		
3	0.09	0.0130		
4	0.07	0.0101		
5	0.06	0.0086		
6	0.09	0.0130		
7	0.03	0.0043		
8	0.05	0.0072		
9	0.07	0.0101		
10	0.08	0.0115		
11	0.03	0.0043		
12	0.05	0.0072		
13	0.03	0.0043		
14	0.08	0.0115		
15	0.08	0.0115		
16	0.06	0.0086		

依据上述方法，初步确定该方法检出限为 0.01%，定量限为 0.03%，接下来我们用加标回收的方式对该检出限和定量限进行验证。

为了验证前面得出的定量限为 0.03% (以 NH₄⁺计)，我们移取一定量的铵盐标准溶液，含铵盐 0.0260% (以 NH₄⁺计)，代替试样按标准文本连续多次测定计算铵盐含量和回收率，结果见表 15，其相对标准偏差为 1.04%，小于 3.8% (被测组分含量在 0.01%~0.1% 时，变异系数为 3.8%)，达到 GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和指南中附录 B 规定的实验室内变异系数的要求，重复性和回收率良好。同时在豆粕样品中添加 0.0300% 的标准样品进行加标回收实验，结果见表 15，因此最终确定该方法的定量限为 0.03%。

表 15 定量限验证结果

样品名称	本底值 (%，以 NH ₄ ⁺ 计)	方法	铵盐的添加量 (%，以 NH ₄ ⁺ 计)	实测值 (%，以 NH ₄ ⁺ 计)	加标回收率 (%)	RSD (%)
试剂空白	0	全量法	0.026	0.0252	96.92	1.04
				0.0252	96.92	
				0.0251	96.54	
				0.0252	96.92	
				0.0256	98.46	
				0.0256	98.46	
				0.0253	97.31	
豆粕	0.01	半微量法	0.03	0.0351	83.67	2.91
				0.0357	85.67	
				0.0342	80.67	
				0.0347	82.33	
		全量法	0.03	0.0360	86.67	2.81
				0.0340	80.00	
				0.0344	81.33	
				0.0358	86.00	
				0.0352	84.00	
				0.0348	82.67	

2.2.11 样品加标回收试验

选择国产鱼粉、玉米胚芽粕、赖氨酸渣、发酵豆粕、4 个配合饲料、4 个预混料、以及核苷酸渣、谷氨酸渣、浓缩饲料和精料补充料各 2 个，共 20 个样品，按照标准文本样品前处理步骤和测定方法进行高、中、低不同浓度的加标回收试验，结果见表 16，所有样品的加标回收率均在 95%~105% 范围内，符合 GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和指南中附录 A 规定的方法回收率偏差范围，回收率良好。

表 16 加标回收率

样品名称	本底值 (%，以 NH ₄ ⁺ 计)	铵盐的添加量 (%，以 NH ₄ ⁺ 计)	实测值 (%，以 NH ₄ ⁺ 计)	加标回收率 (%)	平均值 (%)
------	--	---	--	-----------	---------

样品名称	本底值(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	铵盐的添加量(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	实测值(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	加标回收率(%)	平均值(%)
鱼粉	0.233	0.135	0.367	99.05	99.53
		0.135	0.368	100	
		0.201	0.430	98.07	97.43
		0.201	0.427	96.79	
		0.347	0.570	97.03	97.22
		0.347	0.571	97.41	
玉米胚芽粕	0.243	0.135	0.373	96.19	96.19
		0.135	0.373	96.19	
		0.269	0.500	95.69	95.46
		0.269	0.499	95.22	
		0.471	0.702	96.30	96.11
		0.471	0.697	95.92	
赖氨酸渣	0.586	0.337	0.920	99.24	99.04
		0.334	0.916	98.85	
		0.607	1.185	98.73	98.79
		0.617	1.202	99.79	
		1.347	1.917	98.76	98.57
		1.353	1.917	98.38	
核苷酸渣	1.126	0.675	1.792	98.67	98.68
		0.688	1.805	98.69	
		1.347	2.444	97.74	97.53
		1.347	2.437	97.32	
		2.019	3.120	98.79	98.32
		2.101	3.182	97.86	
核苷酸渣	6.308	2.187	8.479	99.25	99.21
		2.180	8.470	99.18	
		4.361	10.612	98.69	98.94
		4.363	10.636	99.19	
		6.538	12.832	99.79	99.95
		6.547	12.855	100.10	
谷氨酸渣	0.303	0.135	0.439	100.95	100
		0.135	0.437	99.05	
		0.269	0.565	97.61	97.37
		0.269	0.564	97.13	
		0.471	0.765	98.09	98.5
		0.471	0.768	98.08	
谷氨酸渣	3.479	1.091	4.570	99.96	99.73
		1.090	4.564	99.51	
		2.180	5.652	99.70	99.81

样品名称	本底值(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	铵盐的添加量(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	实测值(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	加标回收率(%)	平均值(%)
		2.181	5.658	99.93	
		3.270	6.753	100.13	100.16
		3.271	6.756	100.19	
预混料	0.089	0.134	0.220	98.08	98.08
		0.134	0.220	98.34	
肉鸡用复合预混料饲料	0.028	0.135	0.166	101.9	102.38
		0.135	0.167	102.86	
小猪预混料	0.118	0.134	0.247	96.15	97.12
		0.134	0.248	97.12	
蛋鸡产蛋期预混料	0.010	0.067	0.076	98.08	99.04
		0.067	0.077	100.00	
虾配合饲料	0.080	0.082	0.160	97.24	97.46
		0.082	0.158	96.51	
		0.082	0.160	98.34	
		0.082	0.160	97.97	
		0.082	0.160	97.24	
幼鳖膨化配合饲料	0.048	0.108	0.153	97.43	97.94
		0.108	0.155	98.8	
		0.108	0.152	96.38	
		0.108	0.153	97.44	
		0.108	0.155	98.63	
犊牛前期配合饲料	0.041	0.054	0.096	100.71	100.38
		0.054	0.096	101.25	
		0.054	0.095	100.16	
		0.054	0.095	100.16	
		0.054	0.095	99.61	
中鹅配合饲料	0.238	0.270	0.505	98.74	98.56
		0.270	0.505	98.88	
		0.270	0.504	97.54	
		0.270	0.505	98.74	
		0.270	0.505	98.88	
育成牛精料补充料	0.04	0.054	0.093	98.51	98.39
		0.054	0.093	97.42	
		0.054	0.094	100.08	
		0.054	0.093	98.42	
		0.054	0.093	97.50	
犊牛精料补充料	0.085	0.082	0.167	100.37	98.49
		0.082	0.165	96.71	

样品名称	本底值(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	铵盐的添加量(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	实测值(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)	加标回收率(%)	平均值(%)
		0.082	0.167	100.19	
		0.082	0.166	98.18	
		0.082	0.165	97.02	
蛋鸡浓缩饲料	0.141	0.163	0.303	98.98	98.56
		0.163	0.304	99.16	
		0.163	0.303	97.22	
		0.163	0.304	98.09	
		0.163	0.304	99.35	
肉羊浓缩饲料	0.388	0.196	0.580	98.14	98.3
		0.196	0.580	97.98	
		0.370	0.752	98.30	
		0.370	0.753	98.67	
		0.370	0.752	98.43	
发酵豆粕	0.091	0.082	0.171	97.15	97.88
		0.082	0.172	97.88	
		0.082	0.172	98.74	
		0.082	0.172	98.04	
		0.082	0.171	97.61	

2.2.12 重复性和再现性试验结果

收集国产鱼粉、玉米胚芽粕、核苷酸渣、赖氨酸渣、谷氨酸渣、虾配合饲料、犊牛前期配合饲料、犊牛精料补充料、蛋鸡浓缩饲料和预混料共 10 个样品,安排 2 名检测人员在不同日期对相同样品完成铵盐含量的测定,按标准文本《饲料中铵盐的测定》预审稿中的全量法和半微量法进行操作,铵盐测试结果见表 17。

表 17 重复性和再现性结果

样品名称	测定人员	铵盐含量(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)									RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	平均值	
国产鱼粉	检测人员 1 (全量法)	0.237	0.240	0.240	0.240	0.238	0.243	0.234	0.240	0.24	1.12
	检测人员 2 (全量法)	0.229	0.226	0.238	0.233	0.236	0.231	0.233	0.230	0.23	1.66

样品名称	测定人员	铵盐含量(%, 以NH ₄ ⁺ 计)									RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	平均值	
	检测人员 2 (半微量法)	0.228	0.237	0.234	0.235	0.230	/	/	/	0.23	1.59
玉米胚芽粕	检测人员 1 (全量法)	0.213	0.207	0.212	0.208	0.212	0.212	0.210	0.215	0.21	1.25
	检测人员 1 (半微量法)	0.220	0.219	0.214	0.220	0.218	/	/	/	0.22	1.14
	检测人员 2 (全量法)	0.237	0.229	0.233	0.229	0.231	0.231	0.231	0.233	0.23	1.12
谷氨酸渣	检测人员 1 (全量法)	7.938	7.905	7.964	7.920	7.923	7.978	7.962	7.942	7.94	0.32
	检测人员 2 (全量法)	7.893	7.983	7.991	7.984	7.984	7.956	7.977	7.977	7.97	0.4
赖氨酸渣	检测人员 1 (全量法)	0.591	0.595	0.584	0.579	0.598	0.582	0.579	0.598	0.59	1.4
	检测人员 2 (全量法)	0.598	0.599	0.598	0.599	0.599	0.599	0.600	0.599	0.6	0.1
核苷酸渣	检测人员 1 (全量法)	1.080	1.097	1.076	1.076	1.080	1.092	1.071	1.108	1.08	1.17
	检测人员 2 (全量法)	1.088	1.089	1.089	1.085	1.081	1.086	1.077	1.083	1.08	0.39
虾配合饲料	检测人员 1 (全量法)	0.082	0.082	0.080	0.077	0.081	0.080	0.082	0.077	0.08	2.62
	检测人员 2 (全量法)	0.084	0.082	0.080	0.080	0.081	0.080	0.082	0.081	0.08	1.71
	检测人员 2 (半微量法)	0.080	0.085	0.083	0.087	0.087	/	/	/	0.08	2.51
犊牛前期配合饲料	检测人员 1 (全量法)	0.041	0.041	0.041	0.041	0.040	0.041	0.041	0.041	0.04	0.87
	检测人员 2 (全量法)	0.042	0.042	0.044	0.041	0.040	0.039	0.041	0.041	0.04	3.61
犊牛精料补充料	检测人员 1 (全量法)	0.085	0.086	0.086	0.087	0.085	0.086	0.087	0.086	0.09	0.88
	检测人员 2 (全量法)	0.086	0.086	0.086	0.087	0.089	0.086	0.087	0.085	0.09	1.38
蛋鸡浓	检测人员 1	0.145	0.143	0.139	0.140	0.144	0.143	0.140	0.140	0.14	1.59

样品名称	测定人员	铵盐含量(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)									RSD (%)	
		1	2	3	4	5	6	7	8	平均值		
缩饲料	(全量法)											
	检测人员 1 (半微量法)	0.141	0.142	0.140	0.143	0.143	/	/	/	0.14	0.92	
	检测人员 2 (全量法)	0.148	0.144	0.140	0.140	0.145	0.145	0.140	0.143	0.14	2.06	
预混料	检测人员 1 (全量法)	0.076	0.076	0.075	0.076	0.075	0.076	0.076	0.076	0.08	0.62	
	检测人员 2 (全量法)	0.077	0.077	0.078	0.075	0.075	0.076	0.076	0.076	0.08	1.36	

从表 17 的数据可看出, 以氧化镁作为碱试剂测出的两次测定的结果相对标准偏差在 0.10%~3.61%之间, 均符合 GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和指南中附录 B 规定的实验室内变异系数的要求 (当被测组分含量在 1%~10%时, 实验室内变异系数为 2.0%; 当被测组分含量在 0.1%~1%, 变异系数为 2.7%; 当被测组分含量在 0.01%~0.1%, 变异系数为 3.8%), 方法重复性和再现性良好。

2.2.13 实际样品的测定

收集了市场上的各种饲料原料和饲料成品样品共 117 个, 采用方法文本《饲料中铵盐的测定》预审稿中的全量法和半微量法测试铵盐含量, 测定结果见表 18。

表 18 实际样品测定结果

编号	样品名称	铵盐(%, 以 NH ₄ ⁺ 计)			相对偏差 (%)
		1	2	平均值	
1	维生素渣	0.238	0.216	0.23	4.78
2	谷氨酸渣	0.314	0.291	0.30	3.84
3	谷氨酸渣(味精渣)	3.189	3.172	3.18	0.26
4	L-色氨酸	0.027	0.022	未检出	/
5	L-赖氨酸盐酸盐(98.5%)	0.012	0.016	未检出	/
6	氨基酸渣	0.444	0.473	0.46	3.14

编号	样品名称	铵盐 (%，以 NH ₄ ⁺ 计)			相对偏差 (%)
		1	2	平均值	
7	精品谷氨酸渣	0.195	0.215	0.21	4.95
8	氨基酸渣	1.361	1.357	1.36	0.16
9	啤酒糟	0.016	0.012	未检出	/
10	谷氨酸渣	3.707	3.723	3.72	0.21
11	核苷酸渣	0.714	0.662	0.69	3.75
13	核渣	0.676	0.636	0.66	3.01
14	核苷酸渣	0.598	0.580	0.59	1.60
15	赖氨酸渣	0.270	0.258	0.26	2.13
16	混合木薯 DDGS	0.034	0.040	0.04	7.97
17	玉米 DDGS (高脂)	0.019	0.019	未检出	/
18	谷物 DDGS	0.093	0.090	0.09	1.49
19	玉米 DDGS	0.063	0.066	0.06	1.81
20	大米蛋白粉 (65%)	0.019	0.018	未检出	/
21	谷氨酸渣	6.969	6.928	6.95	0.29
22	谷氨酸渣	3.880	3.880	3.88	0.00
23	氨基酸渣	1.425	1.402	1.41	0.80
24	核苷酸渣	0.684	0.698	0.69	1.04
25	发酵白酒糟	1.431	1.441	1.44	0.34
26	谷氨酸渣味精渣	3.954	4.097	4.03	1.78
27	谷氨酸渣精品	0.293	0.301	0.30	1.33
28	谷氨酸渣味精渣	2.971	3.035	3.00	1.06
29	谷氨酸渣味精渣	3.574	3.587	3.58	0.18
30	谷氨酸渣	3.967	3.973	3.97	0.08
31	谷氨酸渣	7.993	7.932	7.96	0.38
32	谷氨酸渣	6.682	6.978	6.83	2.17
33	谷氨酸渣	4.366	4.426	4.40	0.69
34	谷氨酸渣味精渣	4.147	4.136	4.14	0.12
35	谷氨酸渣	4.102	4.088	4.09	0.17
36	谷氨酸渣	3.373	3.361	3.37	0.18
37	赖氨酸渣	0.279	0.274	0.28	0.87
38	谷氨酸渣味精渣	3.262	3.262	3.26	0.01
39	核苷酸渣	0.212	0.220	0.22	1.89
40	核苷酸渣	3.247	3.263	3.25	0.24
41	核苷酸渣	1.084	1.084	1.08	0.00
42	谷氨酸渣味精渣	6.788	6.886	6.84	0.71
43	谷氨酸渣	2.994	2.978	2.99	0.27
44	谷氨酸渣	3.032	2.992	3.01	0.66
45	谷氨酸渣	4.310	4.240	4.27	0.82
46	谷氨酸渣	6.462	6.307	6.38	1.21
47	谷氨酸渣	3.976	3.976	3.98	0.01
48	谷氨酸渣	5.515	5.452	5.48	0.57

编号	样品名称	铵盐 (%，以 NH ₄ ⁺ 计)			相对偏差 (%)
		1	2	平均值	
49	赖氨酸渣	0.584	0.588	0.59	0.32
50	谷氨酸渣味精渣	3.048	3.064	3.06	0.27
51	谷氨酸渣	0.313	0.298	0.31	2.50
52	谷氨酸渣	6.750	6.559	6.65	1.44
53	谷氨酸渣	3.772	3.860	3.82	1.15
54	谷氨酸渣	4.081	4.144	4.11	0.77
55	谷氨酸渣	0.286	0.267	0.28	3.27
56	赖氨酸渣	0.367	0.351	0.36	2.29
57	核苷酸渣	0.544	0.540	0.54	0.37
58	谷氨酸渣	4.068	4.053	4.06	0.18
59	谷氨酸渣	6.990	6.914	6.95	0.55
60	谷氨酸渣	4.140	4.153	4.15	0.15
61	谷氨酸渣	3.519	3.495	3.51	0.34
62	谷氨酸渣	0.136	0.121	0.13	5.90
63	核苷酸渣	1.147	1.148	1.15	0.07
64	核苷酸渣	0.457	0.485	0.47	2.99
65	核苷酸渣	0.437	0.448	0.44	1.15
66	椰子粕	0.013	0.012	未检出	/
67	46%豆粕	0.012	0.013	未检出	/
68	碎米	0.005	0.006	未检出	/
69	棉粕	0.024	0.024	未检出	/
70	喷浆玉米皮	0.192	0.189	0.19	0.80
71	稻谷	0.004	0.002	未检出	/
72	红米糠	0.040	0.042	0.04	2.66
73	花生麸	0.014	0.016	未检出	/
74	秘鲁日本级鱼粉	0.106	0.107	0.11	0.48
75	越南鱼粉	0.058	0.054	0.06	2.95
76	俄罗斯 62 白鱼粉	0.079	0.080	0.08	0.31
77	猪油渣	0.109	0.093	0.10	7.74
78	罗非鱼粉	0.068	0.080	0.07	7.88
79	水解羽毛粉	0.116	0.138	0.13	8.50
80	猪肉饼	0.057	0.063	0.06	5.55
81	SD 高级鱼粉	0.148	0.159	0.15	3.87
82	国产鱼粉	0.138	0.139	0.14	0.27
83	牛油渣	0.072	0.072	0.07	0.40
84	国产鸡肉粉	0.057	0.065	0.06	6.02
85	秘鲁高级鱼粉	0.139	0.124	0.13	5.72
86	喷雾干燥猪血球蛋白粉	0.043	0.050	0.05	7.46
87	预混料	0.084	0.083	0.08	1.24
88	肉鸡用复合预混料饲料	0.023	0.024	未检出	/
89	小猪预混料	0.113	0.113	0.11	0.06

编号	样品名称	铵盐 (%，以 NH ₄ ⁺ 计)			相对偏差 (%)
		1	2	平均值	
90	4%蛋鸡产蛋期预混料	0.005	0.005	未检出	/
91	预混料	0.112	0.112	0.11	0.31
92	肉鸡用复合预混料饲料	0.143	0.143	0.14	0.03
93	小猪预混料	0.137	0.136	0.13	0.89
94	4%蛋鸡产蛋期预混料	0.016	0.015	未检出	/
95	虾配合饲料	0.081	0.080	0.08	0.93
96	南美白对虾配合饲料	0.088	0.087	0.09	1.16
97	幼鳖膨化配合饲料	0.047	0.047	0.05	0.40
98	鲤鱼颗粒料	0.014	0.015	未检出	/
99	黄颡鱼膨化配合饲料	0.043	0.042	0.04	2.05
100	河蟹膨化配合饲料	1.420	1.420	1.42	0.01
101	鱼用膨化配合	0.027	0.028	0.03	0.79
102	六和肉鸡饲料	0.014	0.013	未检出	/
103	犊牛前期配合饲料	0.040	0.041	0.04	1.74
104	鹌鹑料	0.012	0.011	未检出	/
105	中鹅配合饲料	0.238	0.238	0.24	0.03
106	乳猪料	0.013	0.014	未检出	/
107	肉大鸭配合	0.016	0.016	未检出	/
108	饲料羊料	0.011	0.012	未检出	/
109	犊牛精料补充料	0.084	0.085	0.09	0.49
110	羔羊精料补充料	0.028	0.028	0.03	0.16
111	育成牛精料补充料	0.039	0.039	0.04	0.36
112	肉驴精料补充料	0.036	0.036	0.04	0.87
113	蛋鸡浓缩饲料	0.143	0.141	0.14	0.48
114	优加能-猪浓缩料	0.010	0.010	未检出	/
115	肉牛浓缩饲料	0.188	0.188	0.19	0.10
116	肉羊育肥期浓缩饲料	0.446	0.454	0.45	0.89
117	发酵豆粕	0.088	0.094	0.09	3.26

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

3.1 三家检验检测机构验证结果汇总分析（附报告）：

分别邀请国家饲料质量检验检测中心（武汉）、四川威尔检测技术股份有限公司、广东省农业科学院这三家检验检测机构对标准文本的适用性和可行性开展了验证，结果见表 19。从验证数据看，3 家机构的精密度、

回收率和定量限均能满足标准要求:精密度方面, 广东省农业科学院的豆粕样品的变异系数偏高(>3.8%), 原因是豆粕样品的铵盐含量已低于方法定量限(0.03%), 含量太低导致偏差大;回收率方面, 三家单位的加标回收率都接近在90%~100%范围;定量限验证方面, 加标浓度在0.03%以上的回收率也都能接近在90%~100%范围左右。三家单位得出的验证结果均为该文本方法满足饲料样品中铵盐含量的测定要求

综合以上分析, 《饲料中铵盐的测定》文本方法满足饲料样品中铵盐含量的测定要求, 精密度、回收率、定量限符合《GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测》和《GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的要求, 故该方法通过验证, 可作为饲料中铵盐含量的测定方法。

表 19 3家检测机构验证结果汇总

验证项目一	样品名称	方法	国家饲料质量检验检测中心(武汉)		四川威尔检测技术股份有限公司		广东省农业科学院	
			铵盐/%	RSD/%	铵盐/%	RSD/%	铵盐/%	RSD/%
精密度 (%, n=5)	豆粕	半微量法	0.0158	5.30	0.02	5.80	0.004	12.45
		全量法	0.0164	5.45	0.02	5.49	0.01	9.08
	鱼粉	半微量法	0.1108	1.74	0.11	3.10	0.10	3.24
		全量法	0.1078	7.76	0.11	0.82	0.10	1.64
	谷氨酸渣	半微量法	3.578	5.08	3.46	0.09	3.45	0.82
		全量法	3.517	0.29	3.45	1.09	3.46	0.53
	核苷酸渣	半微量法	6.356	0.11	6.26	0.29	6.33	0.57
		全量法	6.278	0.08	6.25	0.50	6.26	0.69
	鸡浓缩料	半微量法	0.2818	0.68	0.29	0.46	0.24	1.02
		全量法	0.2768	0.82	0.29	2.19	0.26	2.24
验证项目二	样品名称	方法	添加量/%	回收率/%				
回收率 (%, n=5)	豆粕(本底0.02%)	半微量法	0.3	国家饲料质量检验检测中心(武汉)	四川威尔检测技术股份有限公司	广东省农业科学院		
			0.6	/	95.01	85.00		
			0.9	/	95.88	85.47		
					96.92	88.38		

		全量法	0.3	/	96.05	87.13
			0.6	/	96.66	95.70
			0.9	/	95.13	97.49
	鱼粉（本底0.11%）	半微量法	0.3	99.0	96.79	91.47
			0.6	98.1	98.75	96.27
			0.9	99.0	99.82	99.56
		全量法	0.3	97.3	95.89	99.33
			0.6	98.9	98.90	94.73
			0.9	97.9	97.99	94.67
	鸡浓缩料（本底0.28%）	半微量法	0.3	99.2	/	/
			0.6	98.1	/	/
			0.9	98.9	/	/
		全量法	0.3	97.3	/	/
			0.6	98.4	/	/
			0.9	97.9	/	/
	谷氨酸渣（本底3.87%）	半微量法	0.3	96.3	/	/
			0.6	92.5	/	/
			0.9	95.1	/	/
全量法		0.3	90.2	/	/	
		0.6	93.7	/	/	
		0.9	92.0	/	/	
验证项目三	样品名称	方法	添加量	回收率/%		
				国家饲料质量检验检测中心（武汉）	四川威尔检测技术股份有限公司	广东省农业科学院
定量限（%，n=5）	豆粕（本底0.02%）	半微量法	0.01	106.0	/	/
			0.03	100.0	86.67	68.67
			0.06	102.0	89.85	73.00
			0.09	/	89.43	91.11
		全量法	0.01	98.0	/	/
			0.03	101.0	87.65	84.00
			0.06	97.7	90.72	72.66
			0.09	/	93.02	75.33

3.2 综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

铵盐是在碱性条件下加热能蒸馏出氨，以铵离子（ NH_4^+ ）或游离氨（ NH_3 ）形式存在的化合物，可作为非蛋白氮被非法添加在一些饲料中以提高粗蛋白测量值。目前国内还没有饲料中铵盐的测定的标准方法。所以建立饲料中铵盐的测定标准方法，是非常必要和迫切的，对饲料的品质控制有重要

参考意义。

本次通过查阅国内外标准和文献资料，制定技术路线和项目方案，从不同碱试剂的选择及用量考察、搅拌时间考察、过滤与离心的比对考察、指示剂的考察、样品加标回收率测试、检出限和定量限确认和验证、蒸馏系统回收率试验、重复性和再现性试验等技术内容的确定验证实验，得出标准文本方法的准确可靠，从而建立饲料中铵盐含量的检测方法，可以评估饲料中铵盐含量，鉴别正常与掺假饲料，从而保障了饲料产品质量安全，保障饲料企业及养殖户的利益，促进我国饲料工业、畜牧业和水产养殖业的高质量发展。

四、与国内、国外同类标准技术内容的对比情况

暂无国内、国外同类型标准。

五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准

本标准为首次制定，未引用或采用国际标准和国外先进标准。

六、与有关法律、法规的关系

本标准的制定过程中严格贯彻国家有关方针、政策、法律和规章等，严格执行国家强制性标准和行业标准。与相关的各种基础标准相衔接，遵循了政策性和协调同一性的原则。本标准与现行法律、法规、规章和政策以及有关基础和强制性标准不矛盾。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准无重大分歧意见。

八、涉及专利的有关说明

本标准未明确涉及某一具体专利，但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。

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；

(2) 发布后、实施前应将信息在媒体上广为宣传，建议全国饲料工业标准化技术委员会组织标准起草单位通过标准培训、会议宣贯、影音文件等方式，积极开展本标准的宣贯工作。

(3) 建议本标准正式发布后，设定 6 个月的过渡期，过渡 6 个月后实施。

十、其他应当说明的事项

无。

参考文献

- [1] 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
- [2] GB/T 20001.4-2015 标准编制规则第 4 部分：试验方法标准
- [3] GB/T 20000.2-2009 标准化工作指南 第 2 部分：采用国际标准
- [4] AOAC 920.03 肥料中氮（氨）的测定 氧化镁法》
- [5] BS EN15475-2009 肥料. 氨氮的测定
- [6] DB15/T 1080-2016 饲料中铵盐的测定
- [7] DZ/T 0064.57—2021 地下水水质分析方法 第 57 部分：氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
- [8] GB 5474-85 酚醛模塑制品游离氨和铵化合物的测定 比色法

- [9] GB 34466-2017 饲料添加剂 L-赖氨酸盐酸盐
- [10] GB/T 3600-2000 肥料中氨态氮含量的测定 甲醛法
- [11] GB/T 5009.1-2003 食品卫生检验方法 理化部分 总则
- [12] GB/T 23772-2009 无机化工产品中总氮含量测定的通用方法 蒸馏-纳氏试剂比色法
- [13] GB/T 23773-2009 无机化工产品中铵含量测定的通用方法 纳氏试剂比色法
- [14] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测
- [15] GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南
- [16] GB/T 32465-2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
- [17] HG/T 3696.2-2011 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备
- [18] HJ 533-2009 环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法
- [19] HJ 535-2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
- [20] JB/T 11938-2014 实验室氨氮自动分析仪-纳氏试剂分光光度法
- [21] QB/T 5019-2016 制盐工业（盐及盐化工产品）通用检测方法 铵的测定
- [22] GB 5009.234-2016 食品安全国家标准 食品中铵盐的测定
- [23] HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则
- [24] 陈治江,周瑛. pH 滴定法直接测定铵盐[J]. 理化检验：化学分册, 1990, 26(3):2.
- [25] 罗鑫,俸明会,段俊英. 采用两种纳氏试剂测定水中氨氮的比对试验分析[J]. 环境科学导刊, 2020, 39:111-113.
- [26] 王晓波. 对离子选择电极法测定地下水中铵离子含量的研究[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2001, 17(1):83-86.
- [27] 陆静,兰尊海,张跃红,等. 分光光度法测定饲料中铵盐的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(9):2748-2752.
- [28] 陈娟,翟世明,王萍,等. 关于纳氏试剂分光光度法测定氨氮蒸馏条件的探讨[J]. 广州化工, 2021, 049(009):116-118.
- [29] 宋世新. 甲醇对甲醛法测定铵盐时影响滴定终点机理的探讨[J]. 中氮肥, 1994(5):71-74.