



中华人民共和国国家标准

GB 34467—2017

饲料添加剂 柠檬酸钙

Feed additive—Calcium citrate

2017-10-14 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的第1章、第3章和第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国饲料工业标准化技术委员会(SAC/TC 76)提出并归口。

本标准主要起草单位:南宁市泽威尔饲料有限责任公司、国家饲料质量监督检验中心(武汉)、农业部饲料质量监督检验中心(南宁)。

本标准主要起草人:周建群、杨林、罗鹏、唐承明、韦良云、黄云兰、吴晓丹、吴玉珍、韦维、谢梅冬。



饲料添加剂 柠檬酸钙

1 范围

本标准规定了饲料添加剂柠檬酸钙的要求、试验方法、检验规则、标签、包装、运输、贮存和保质期。
本标准适用于以柠檬酸和含钙化合物反应而成的饲料添加剂柠檬酸钙产品。
柠檬酸钙分子式： $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。
化学名称：2-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸钙四水合物。
相对分子质量：470.40(按 2007 年国际相对原子质量计)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
GB/T 5917.1 饲料粉碎粒度测定 两层筛筛分法
GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
GB 10648 饲料标签
GB/T 13079—2006 饲料中总砷的测定
GB/T 13080—2004 饲料中铅的测定 原子吸收光谱法
GB/T 13083 饲料中氟的测定 离子选择性电极法
GB/T 14699.1 饲料 采样
中华人民共和国药典 2015 年版附录

3 要求

3.1 外观和性状

柠檬酸钙产品为白色结晶性粉末，不溶于水或乙醇，无臭，无味。

3.2 技术指标

饲料添加剂柠檬酸钙产品应符合表 1 的要求。



表 1 柠檬酸钙产品技术指标

项 目	指 标
柠檬酸钙(以干基计)/%	≥ 97.0
柠檬酸(以干基计)/%	≥ 73.6
粒度(0.25 mm 筛上物)/%	≤ 5

表 1 (续)

项 目	指 标
干燥失重/%	≤13
总砷/(mg/kg)	≤3
铅/(mg/kg)	≤10
氟/(mg/kg)	≤50

4 试验方法

4.1 一般规定

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水;所述溶液若未指明溶剂,均系水溶液;所有滴定分析用标准溶液按 GB/T 601 配制和标定;所有杂质测定用标准溶液按 GB/T 602 配制;所有试验方法中所用制剂及制品按 GB/T 603 配制。

警示 检验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作时应采取适当的安全和防护措施。

4.2 感官检验

采用目测及嗅觉检验。

 4.3 鉴别

4.3.1 试剂及溶液

- 4.3.1.1 盐酸。
- 4.3.1.2 硝酸溶液:2 mol/L。
- 4.3.1.3 硫酸汞溶液:1 mol/L。
- 4.3.1.4 高锰酸钾溶液:1 mol/L。
- 4.3.1.5 乙酸溶液:1 mol/L。
- 4.3.1.6 草酸铵溶液:1 mol/L。

4.3.2 柠檬酸的鉴别

称取 0.5 g 试样溶于 10 mL 水和 2.5 mL 硝酸溶液(4.3.1.2)的混合液中,加 1 mL 硫酸汞溶液(4.3.1.3),加热至沸腾,再加 1 mL 高锰酸钾溶液(4.3.1.4),即产生白色的沉淀物。

4.3.3 钙的鉴别

称取 0.5 g 试样,以尽量低的温度完全灼烧,冷却后将残余物溶于 10 mL 水和 1 mL 乙酸溶液(4.3.1.5)的混合液中,过滤,加 10 mL 草酸铵溶液(4.3.1.6)至滤液中,即产生大量的白色沉淀,此沉淀可溶于盐酸(4.3.1.1)。

4.4 柠檬酸钙含量的测定

4.4.1 原理

在 pH 大于 12 的介质中,以钙试剂指示剂指示终点,用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定 Ca²⁺,过

量的乙二胺四乙酸二钠夺取与指示剂络合的 Ca^{2+} ，游离出指示剂，根据颜色变化判断反应的终点。

4.4.2 试剂和溶液

- 4.4.2.1 盐酸:1+1。
- 4.4.2.2 氢氧化钠溶液:1 mol/L。
- 4.4.2.3 三乙醇胺溶液:30%。
- 4.4.2.4 钙指示剂:称取 10 g 预先在 105 °C~110 °C 下烘干 2 h 的氯化钠,置于研钵内研细,加入 0.1 g 钙试剂,研细,混匀。
- 4.4.2.5 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA-2Na})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

4.4.3 分析步骤

称取试样约 0.2 g(精确至 0.000 1 g),置于 250 mL 锥形瓶中,加 10 mL 水,2 mL 盐酸溶液(4.4.2.1)至试样溶解后,加水稀释至 100 mL,加三乙醇胺溶液(4.4.2.3)4 mL,氢氧化钠溶液(4.4.2.2)15 mL,摇匀,调 pH 大于 12,加入钙指示剂(4.4.2.4)0.1 g,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(4.4.2.5)滴定,至溶液由紫红色变为纯蓝色为终点。同时进行空白试验。

4.4.4 结果计算及表示

4.4.4.1 结果计算

试样中柠檬酸钙含量以质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(V_1 - V_2) \times F \times 8.307}{m_1 \times 1\,000 \times (100 - w_3)} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

- 式中:
- V_1 ——滴定试样所消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 - V_2 ——滴定空白液所消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 - F ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液实际浓度与 0.05 的比值;
 - 8.307 ——每消耗 1 mL 0.05 mol/L 的乙二胺四乙酸盐相当于 8.307 mg 的 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2$;
 - m_1 ——试样的质量,单位为克(g);
 - w_3 ——试样的干燥失重,%。

4.4.4.2 结果表示

测定结果保留三位有效数字,取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

4.4.4.3 重复性

在重复性条件下,两次平行测定结果之差值,应不大于 1.0%。

4.5 柠檬酸含量的测定

4.5.1 原理

在酸性溶液中,高锰酸钾能定量地将柠檬酸氧化,反应完成后,加入碘化钾,使剩余的高价锰和碘化钾反应生成游离碘,用硫代硫酸钠标准溶液滴定游离碘,以此计算柠檬酸的含量。

4.5.2 试剂和溶液

4.5.2.1 硫酸锰。



4.5.2.2 碘化钾。

4.5.2.3 无水柠檬酸：优级纯，含量 $\geq 99\%$ 。

4.5.2.4 盐酸：1+1。

4.5.2.5 硫酸溶液：20%。

4.5.2.6 高锰酸钾标准溶液： $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

4.5.2.7 硫代硫酸钠标准溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

4.5.2.8 淀粉溶液：10 g/L。

4.5.3 分析步骤

4.5.3.1 滴定

称取柠檬酸钙样品 1 g(精确至 0.000 1 g)于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 水并滴加盐酸溶液(4.5.2.4)至试样溶解，移至 100 mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀。用移液管移取试液 1.00 mL，置于 250 mL 锥形瓶中，加水 150 mL，加硫酸溶液(4.5.2.5)10 mL 及硫酸锰(4.5.2.1)1 g，在水浴中加热至 70 ℃，在不断摇动下，缓缓加入高锰酸钾标准溶液(4.5.2.6)25.0 mL，在 70 ℃水浴中放置 10 min，用流水冷却，加碘化钾(4.5.2.2)2 g，摇匀。用硫代硫酸钠标准溶液(4.5.2.7)滴定至淡黄色，加淀粉溶液(4.5.2.8)2 mL，继续滴定至蓝色消失为终点。

4.5.3.2 比值(K)的确定

移取高锰酸钾溶液(4.5.2.6)25.0 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加水 150 mL、硫酸溶液(4.5.2.4)10 mL 及硫酸锰(4.5.2.1)1 g，再加碘化钾(4.5.2.2)2 g，摇匀。用硫代硫酸钠标准溶液(4.5.2.7)滴定至淡黄色，加淀粉溶液(4.5.2.8)2 mL，继续滴定至蓝色消失为终点。

比值(K)按式(2)计算：

$$K = \frac{25}{V_3} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

25 —— 高锰酸钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_3 —— 滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

保留四位有效数字，取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

4.5.3.3 滴定度(T)的确定

称取无水柠檬酸(4.5.2.3)1 g(精确至 0.000 1 g)，配制为 100 mL 已知含量的柠檬酸溶液，用移液管移取溶液 1.00 mL，按照 4.5.3.1 的操作进行。

滴定度(T)按式(3)计算：

$$T = \frac{m_2}{(25 - K \times V_4) \times 100} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

m_2 —— 无水柠檬酸的质量，单位为克(g)；

25 —— 高锰酸钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

K —— 1 mL 硫代硫酸钠标准溶液相当的高锰酸钾溶液体积比值；

V_4 —— 滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

保留四位有效数字，取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

4.5.4 结果计算及表示

4.5.4.1 结果计算

试样中柠檬酸含量以质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(4)计算:

$$w_2 = \frac{(25 - K \times V_5) \times T \times 100}{m_3 \times (100 - w_3)} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

- 式中:
- 25 —— 高锰酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 - K —— 1 mL 硫代硫酸钠标准溶液相当的高锰酸钾溶液体积比值;
 - V_5 —— 滴定试验溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 - T —— 1 mL 高锰酸钾标准溶液相当的无水柠檬酸含量,单位为克每毫升(g/mL);
 - m_3 —— 试样的质量,单位为克(g);
 - w_3 —— 试样的干燥失重,%。

4.5.4.2 结果表示

测定结果保留三位有效数字,取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

4.5.4.3 重复性

在重复性条件下,两次平行测定结果之差值,应不大于 1.0%。

4.6 干燥失重的测定

称取约 2 g 试样(精确至 0.000 1 g),于 150 ℃下干燥 4 h,按《中华人民共和国药典》2015 年版附录规定进行。试样中干燥失重 w_3 以质量分数(%)表示。

4.7 粒度的测定

按 GB/T 5917.1 的规定进行。

4.8 总砷含量的测定

前处理按 GB/T 13079—2006 中 4.4.1.2 的规定进行,测定按 GB/T 13079—2006 中第 5 章的规定进行。

4.9 铅含量的测定

前处理按 GB/T 13080—2004 中 7.1.2.1 的规定进行,测定按 GB/T 13080—2004 中 7.2、7.3 的规定进行。

4.10 氟含量的测定

按 GB/T 13083 的规定进行。

5 检验规则

5.1 组批

以相同材料、相同的生产工艺、连续生产或同一班次生产的产品为一批。

5.2 采样

按 GB/T 14699.1 的规定进行采样。

5.3 出厂检验

出厂检验项目为表 1 的全部要求。

5.4 型式检验

型式检验项目为第 3 章的全部要求。产品正常生产时,每半年至少进行一次型式检验,但有下列情况之一时,亦进行型式检验:

- a) 产品定型时;
- b) 生产工艺或原料来源有较大改变,可能影响产品质量时;
- c) 停产 3 个月以上,重新恢复生产时;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时。

5.5 判定规则

检验结果有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装中采样进行复验,复验结果即使有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

6 标签、包装、运输和贮存

6.1 标签

按 GB 10648 执行。

6.2 包装

包装材料应无毒、无害、防潮。

6.3 运输

运输中防止包装破损、日晒、雨淋,禁止与有毒有害物质共运。

6.4 贮存

贮存时防止日晒、雨淋,禁止与有毒有害物质混储。

6.5 保质期

在规定的运输、贮存条件下,从生产之日起保质期为 24 个月。