

中华人民共和国国家标准

饲料添加剂 第 8 部分：
防腐剂、防霉剂和酸度调节剂 柠檬酸钙

Feed additives—Part 8:Preservatives,mildew
preventives and acidity regulators—Calcium citrate

编制说明

(公开征求意见稿)

《饲料添加剂 第 8 部分:防腐剂、防霉剂和酸度
调节剂 柠檬酸钙》标准起草工作组

2025 年 1 月

目录

一、 工作简况	1
(一) 任务来源	1
(二) 标准修订背景和意义	1
1. 产品概况	1
2. 国内生产情况	2
3. 生产方法	2
4. 样品采集情况	3
5. 标准修订意义	4
(三) 主要工作过程	5
1、 起草阶段（2024.1~2024.7）	5
2、 标准征求意见阶段（2024.9~2024.11）	6
二、 编制原则、强制性国家标准主要技术要求的依据及理由	6
(一) 基本原则	6
(二) 产品生产工艺	7
(三) 主要技术内容确定的依据	7
(四) 指标项目及参数	7
1、 主要技术变化	7
2、 指标项目及指标参数	21
3、 指标及试验方法的确定	21
三、 标准内容修订说明	22
(一) 范围	22
(二) 化学名称、分子式、相对分子质量和结构式	22
(三) 外观与性状	23
1、 指标	23
2、 试验方法	23
3、 试验结果	23
(四) 鉴别试验	24
1、 指标	24
2、 试验方法	24
3、 试验结果	26
(五) 钙和柠檬酸钙含量的测定	27
1、 指标设定	27
2、 试验方法	28
3、 试验结果	30
(六) 柠檬酸的测定	32
1、 指标设定	32
2、 试验方法	32
3、 试验结果	36
4、 补充说明	38
(七) 干燥失重的测定	39
1、 指标设定	39

2、 试验方法	39
3、 试验结果	40
(八) 粒度的测定	40
1、 指标设定	40
2、 试验方法	41
3、 试验结果	41
(九) 总砷的测定	41
1、 指标设定	41
2、 试验方法	42
3、 试验结果	42
(十) 铅的测定	42
1、 指标设定	42
2、 试验方法	43
3、 试验结果	43
(十一) 氟的测定	44
1、 指标设定	44
2、 试验方法	44
3、 试验结果	44
四、 与有关法律、行政法规和其他强制性标准的关系，配套推荐性标准的制定	45
五、 与国际标准化组织、其他国家或者地区有关法律法规和标准的比对分析	45
六、 重大分歧意见的处理经过和依据	45
七、 贯彻标准的要求和措施建议（包括组织实施、技术措施、过渡办法、实施日期等）	45
八、 与实施强制性国家标准有关的政策措施	46
九、 是否需要对外通报的建议及理由	46
十、 废止现行有关标准的建议	46
十一、 涉及专利的有关说明	46
十二、 强制性国家标准所涉及的产品、过程或者服务目录	47
十三、 其它应予说明的事项	47
附表 1 柠檬酸钙国内外相关标准比较	49
附表 2 饲料级柠檬酸钙各生产企业产品执行标准比较	52
附表 3 收集样品柠檬酸钙各个项目指标测试结果	55
附表 4 市场随机抽取产品按本标准检验的相关数据	57

饲料添加剂 第 8 部分:防腐剂、防霉剂和酸度调节剂 柠檬酸钙 编制说明

一、工作简况

(一) 任务来源

根据“国家标准化管理委员会关于下达《乘用车燃料消耗量限值》等 44 项强制性国家标准制修订计划及相关标准外文版计划的通知”要求，2024 年至 2025 年完成《饲料添加剂 第 8 部分:防腐剂、防霉剂和酸度调节剂 柠檬酸钙》强制性国家标准的制定工作，替代 GB 34467-2017，项目计划号:20241045-Q-326。本文件由中华人民共和国农业农村部提出并归口。

本部分起草单位：本文件主要起草单位：南宁市泽威尔饲料有限责任公司、国家饲料质量检验检测中心（武汉）、广西壮族自治区饲料监测所。

本部分主要起草人：周建群、杨林、叶云峰、莫伟宇、杨正业、章礼胜、黄桂江、韦荣群、林小铃、黄小燕、黄润均、蒋小兵。

(二) 标准修订背景和意义

1. 产品概况

柠檬酸钙化学名称：2-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸钙四水合物；CAS:813-94-5；
分子式： $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ；相对分子质量：570.50；结构式：

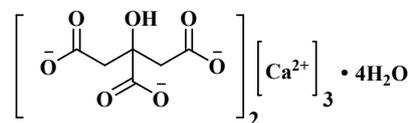


图1 柠檬酸钙结构式

产品性质：白色结晶性粉末，无臭无味，不溶于水或乙醇，能溶于酸。室温柠檬酸钙的溶解度为 0.95 g/L 水，随着温度升高至 95~100℃，溶解度可降低到 0.578 g/L 水。熔点：120℃，沸点：309.6℃；闪点：155.2℃；常温常压下稳定，

加热至 100℃时结晶水会逐渐失去，120℃时完全失水。储存条件：贮存于干燥、通风处，防止日晒、雨淋，不应与有毒有害物质混储。产品无毒。

产品用途：柠檬酸钙在 1994 年出台的 GB14880《食品营养强化剂使用卫生标准》中作为补钙制剂，在谷类及其制品、饮料及乳饮料、婴幼儿食品等得到应用。同时，国家也发布了食品添加剂柠檬酸钙的质量标准 GB17203-1998。2008.12.11 农业部发布第 1126 号公告公布《饲料添加剂品种目录（2008）》，将柠檬酸钙作为防腐剂、防霉剂和酸度调节剂列入其中，同时也是一种钙源，可用于所有动物养殖。此外医药上也被用作抗凝剂、抗炎剂、骨修复材料等。

2. 国内生产情况

经查询，国内“饲料添加剂柠檬酸钙”获得生产许可证的生产企业共十家，见表 1。年销量约 2500 t。

表1 饲料添加剂柠檬酸钙生产情况

编号	企业名称	主要工艺
1	南宁市泽威尔饲料有限责任公司	柠檬酸与轻质碳酸钙反应制备
2	广州天科生物科技有限公司	柠檬酸与碳酸钙反应制备
3	化学工业(全国)饲料添加剂工程技术中心山东科技公司	柠檬酸与碳酸钙反应制备
4	连云港树人科创食品添加剂有限公司	柠檬酸与碳酸钙反应制备
5	郑州瑞普生物工程有限公司宝丰分公司 郑州瑞普生物工程有限公司	柠檬酸与轻质碳酸钙反应制备
6	莱芜泰禾生化有限公司	柠檬酸与碳酸钙反应制备
7	杭州果谷生物科技有限公司	柠檬酸与碳酸钙反应制备
8	马鞍山中粮生物化学有限公司	柠檬酸与碳酸钙反应制备
9	中粮生物化学(安徽)股份有限公司	柠檬酸与碳酸钙反应制备
10	三门峡环宇生化科技有限公司	柠檬酸与氢氧化钙(碳酸钙、氧化钙)反应制备

3. 生产方法

由表 1 可见，柠檬酸钙的生产方法有如下两种：

a) 碳酸钙与柠檬酸反应制备法

取柠檬酸溶解升温，搅拌下加入白色粉末状的轻质碳酸钙，反应，热抽滤，烘干得产品。该法的特点是：生产过程中有大量的二氧化碳释放出来；产品的品

质较好，是市场上食品级和饲料级柠檬酸钙生产的主要工艺。

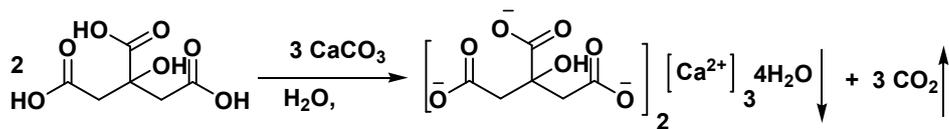


图2 碳酸钙与柠檬酸制备柠檬酸钙反应式

b) 石灰乳中和柠檬酸制备法

取石灰粉，加水乳化，搅拌下加入柠檬酸溶液中和反应制备柠檬酸钙，抽滤，烘干得产品。此法受氧化钙纯度限制，很少直接用来制备纯的柠檬酸钙。

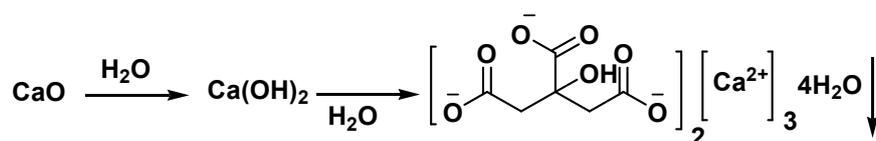


图3 氧化钙或氢氧化钙与柠檬酸制备柠檬酸钙反应式

4. 样品采集情况

饲料添加剂柠檬酸钙国内生产企业共有 10 家（持有饲料添加剂柠檬酸钙生产许可证），本次制定标准共采集了 31 份样品，其中 22 份来自国内 5 家企业，9 份来自市场 3 家以上随机样品，样品覆盖面约占 60%以上，产量覆盖面约占市场的 80%以上。

表2 饲料添加剂柠檬酸钙样品采集表

类型	地区	样品编号	生产工艺
生产企业A	广西	010231117041	碳酸钙与柠檬酸反应法
		010231121042	
		010231127043	
		010231201044	
		010231204045	
		010231207046	
		010231209047	
		010231211048	
		010231214049	
		010231216050	
生产企业B	广东	2024033001	碳酸钙与柠檬酸反应法
		2024032901	
		2024042801	
生产企业C	山东	20240601	碳酸钙与柠檬酸反应法
		20240602	
		20240603	

生产企业D	江苏	A	碳酸钙与柠檬酸反应法
		B	
		C	
生产企业E	河南	20240608096B	碳酸钙与柠檬酸反应法
		20240609090B	
		20240615101B	
市场随机采样	/	A	碳酸钙与柠檬酸反应法
		B	
		C	
		E	
		F	
		G	
		H	
		I	
		J	

5. 标准修订意义

柠檬酸钙化学性质稳定，不受日粮中其它成分的不良影响，柠檬酸钙酸溶解性较好，不会中和胃酸产生二氧化碳，对胃肠刺激性小，便于动物机体吸收，提高其生物利用率。在饲料加工生产中柠檬酸钙既是一种优质酸化剂，也是一种钙源。柠檬酸钙的双重营养效应，具有改善适口性、降低日粮 pH 值、改善肠道菌群结构、增强酶的活性、提高消化率的功效，可以显著提高饲料转化率和生长性能，改善畜禽产品质量。在乳仔猪教槽料中添加柠檬酸钙后，替代掉石粉或其他同类产品，能提高乳仔猪的采食量和日增重，降低乳仔猪的腹泻率，提高钙的利用率，并能促进磷的吸收利用，减少磷的排放，是一种绿色、安全、环保的饲料添加剂，价格较合理，具有较好的性价比。柠檬酸钙也常用于预防和治疗钙缺乏症。

依据 2625 号文件，钙元素在配合饲料中的推荐添加量：猪 0.4~1.1 %；肉禽：0.6~1.0%；蛋禽：0.8~4.0%；牛：0.2~0.8%；羊：0.2~0.7%。换算成钙含量 21.0%的四水柠檬酸钙，其在配合饲料中的推荐添加量：猪 1.9~5.2%；肉禽：2.9~4.8%；蛋禽：3.8~19%；牛：1.0~3.8%；羊：1.0~3.3%。

由南宁市泽威尔饲料有限责任公司牵头制订的饲料添加剂柠檬酸钙强制性

国家标准 GB 34467-2017，规范了饲料添加剂柠檬酸钙的技术要求、取样、试验方法、检验规则、标签、包装、运输、贮存和保质期等。经过近 6 年的实施，在执行过程中也发现一些问题，如：（1）编辑上的错误：柠檬酸钙的分子量编辑错误“470.40”应更正为“570.50”；（2）钙鉴别中“以尽量低的温度完全灼烧”让操作者难以适从。借此将 GB 34467-2017 重新修订并版本更新为 GB 7300 系列标准机会，对标准做了编辑性修改，技术上完善和补充，如：增加了钙项目指标；钙的测定“在 pH 大于 12 的介质中”修改为“在 pH>13 的介质中”让滴定终点变色更敏锐；增加了第二法（高效液相色谱法）测定柠檬酸，提高了检测效率。

(三) 主要工作过程

1、起草阶段（2024.1~2024.7）

(1) 调查研究过程

南宁市泽威尔饲料有限责任公司自标准发布实施以来一直注重收集相关反馈意见，查阅了国内外标准及有关技术资料，并向生产、使用单位发函进行调查，广泛征求对标准制定工作的意见，在此基础上递交了“饲料添加剂 第 8 部分:防腐剂、防霉剂和酸度调节剂 柠檬酸钙”国标修订项目建议书、标准文本草案。

(2) 起草工作组

2024 年 5 月正式收到“国家标准化管理委员会关于下达《乘用车燃料消耗量限值》等 44 项强制性国家标准制修订计划及相关标准外文版计划的通知”后，项目第一起草单位组织参与单位，成立了以周建群为组长的标准编制小组，根据制定标准工作方案开展标准起草工作。

(3) 人员分工及时间计划

南宁市泽威尔饲料有限责任公司主要负责资料收集、编写修订项目建议书、组织召开标准工作方案会、数据统计分析、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。其他单位负责开展试验方法验证和数据统计、参加工作会议讨论、

对标准过程稿件提出修改意见、工作进度控制等工作。具体成员分工见表3。

表3 编制小组成员分工

序号	姓名	任务分工
1	周建群	主持项目实施
2	杨林	技术指导、审核
3	叶云锋	技术指导、审核
4	莫伟宇	资金支持
5	杨正业	负责资料收集、编写修订项目建议书、编写标准各阶段草案和编制说明
6	章礼胜	数据统计分析、审核
7	黄桂江	检测分析，方法验证
8	韦荣群	检测分析，样品收集统计
9	林小铃	检测分析
10	黄小燕	检测分析
11	黄润均	技术指导、审核
12	蒋小兵	监督项目进度

(4) 试验验证过程

起草工作组成员按南宁市泽威尔饲料有限责任公司提出的试验方案，进行了试验验证工作。验证数据分析及试验结果见本编制说明第三章。

(5) 工作组讨论稿

根据前期调查情况，南宁市泽威尔饲料有限责任公司于2024年1月提出工作组讨论稿。2024年1月~9月进行了产品验证试验，验证数据见附表3。

2、标准征求意见阶段（2024.9~2024.11）

在起草阶段工作基础上，由负责起草单位对工作组讨论稿进行了进一步的讨论和修改，最后形成标准征求意见稿及编制说明，于2024年9月开始向生产企业、使用单位及检验机构等单位发送，进行定向征求意见。定向发函专家23位，回函专家20位，未回函专家2位；提出意见专家20位，无意见专家1位。共提出意见137条；采纳117条，部分采纳或不采纳20条，形成标准预审稿。

二、编制原则、强制性国家标准主要技术要求的依据及理由

(一) 基本原则

1、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 20001.4-2015 标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准”，“GB/T 20001.10-2014 标准编写规则 第 10 部分：产品标准”等技术文件的要求编写。

- 2、贯彻国家的有关方针、政策、法律、法规；
- 3、有利于合理开发和利用国家资源，推广科学技术成果；
- 4、积极采用国际标准和国外先进标准，促进对外经济技术合作与对外贸易的发展；
- 5、保障安全和人民的身体健康，保护环境；
- 6、充分考虑使用要求，维护消费者的利益；
- 7、技术先进、经济合理、安全可靠、协调配套。

(二) 产品生产工艺

饲料添加剂柠檬酸钙目前国内主要采用柠檬酸与碳酸钙反应制备。

(三) 主要技术内容确定的依据

- 1、国内生产企业及用户要求。
- 2、国内外相关标准：国内：中国药典 2020 年版二部、GB 1903.14 《食品添加剂柠檬酸钙》、GB 34467-2017 《饲料添加剂柠檬酸钙》、台湾行政院卫生署第 0950401396 号令及各生产企业产品执行标准；国外 JECFA (2002) 食品级柠檬酸钙、美国药典第 34 版、美国食用化学品法典 FCCV 等。这些标准的技术指标见附表 1。

3 修标过程中的试验验证数据。

(四) 指标项目及参数

1、主要技术变化

本次修订标准的指标项目主要参照原国家标准 GB 34467-2017 《饲料添加剂柠檬酸钙》和目前主要生产企业企标及用户要求设置，主要修订内容见表 4：

表4 标准修订内容对比表

原标准 GB 34467-2017	现标准	修订原因
封面、前言	封面、前言、引言	按新版本格式要求修改
封面 标准名称 饲料添加剂 柠檬酸钙 Feed additive-Calcium citrate	封面 标准名称 饲料添加剂 第 8 部分:防腐剂、防霉剂和酸度调节剂 柠檬酸钙 Feed additives—Part 8:Preservatives,mildew preventives and acidity regulators—Calcium citrate	项目计划下达名称
<p>1 范围</p> <p>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。</p> <p>柠檬酸钙分子式:Ca₃(C₆H₄O₇)₂·4H₂O。</p> <p>化学名称:2-羟基-1, 2, 3-丙烷三羧酸钙四水合物。</p> <p>相对分子质量:470. 40(按 2007 年国际相对原子质量计)。</p>	<p>1 范围</p> <p>本文件给出了柠檬酸钙的化学名称、分子式、相对分子质量和结构式，规定了饲料添加剂柠檬酸钙的技术要求、取样、检验规则、标签、包装、运输、贮存和保质期，描述了试验方法。</p> <p>本文件适用于柠檬酸和含钙化合物为原料，经反应制成的饲料添加剂柠檬酸钙。</p> <p>4 化学名称、分子式、相对分子质量和结构式</p> <p>4.1 化学名称：2-羟基-1, 2, 3-丙烷三羧酸钙四水合物</p> <p>4.2 分子式：Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O</p> <p>4.3 相对分子质量：570. 50(按 2022 年国际相对原子量计算)</p> <p>4.4 结构式：</p> $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{O}) - \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_2 \left[\text{Ca}^{2+} \right]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<p>按新版本格式要求修改，删除了该段中对分子结构的描述，由第 4 章进行说明</p> <p>增加了化学结构式，修改了相对分子质量，调整了该部分在标准文本中的位置</p>
<p>2 规范性引用文件</p> <p>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</p>	<p>2 规范性引用文件</p> <p>下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；</p>	<p>更新了： GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制</p>

<p>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。</p> <p>GB/T 601 化学试剂标准滴定溶液的制备</p> <p>GB/T 602 化学试剂杂质测定用标准溶液的制备</p> <p>GB/T 603 化学试剂试验方法中所用制剂及制品的制备</p> <p>GB/T 5917.1 饲料粉碎粒度测定两层分法</p> <p>GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法</p> <p>GB 10648 饲料标签</p> <p>GB/T 13079-2006 饲料中总砷的测定</p> <p>GB/T 13080-2004 饲料中铅的测定原子吸收光谱法</p> <p>GB/T 13083 饲料中氟的测定离子选择性电极法</p> <p>GB/T 14699.1 饲料采样</p> <p>中华人民共和国药典 2015 年版附录</p>	<p>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。</p> <p>GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备</p> <p>GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备</p> <p>GB/T 5917.1 饲料粉碎粒度测定 两层筛筛分法</p> <p>GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法</p> <p>GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定</p> <p>GB 10648 饲料标签</p> <p>GB/T 13079 饲料中总砷的测定</p> <p>GB/T 13080 饲料中铅的测定 原子吸收光谱法</p> <p>GB/T 13083 饲料中氟的测定 离子选择性电极法</p> <p>GB/T 14699 饲料 采样</p>	<p>备</p> <p>GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备</p> <p>GB/T 13079-2022 饲料中总砷的测定</p> <p>GB/T 13080-2018 饲料中铅的测定 原子吸收光谱法</p> <p>GB/T 13083 饲料中氟的测定 离子选择性电极法</p> <p>GB/T 14699 饲料 采样</p> <p>删除了:</p> <p>GB/T 602 化学试剂杂质测定用标准溶液的制备</p> <p>中华人民共和国药典 2015 年版附录</p>
<p>无</p>	<p>3 术语和定义</p> <p>本文件没有需要界定的术语和定义。</p>	<p>按新版本格式要求修改</p>
<p>3 要求</p> <p>3.1 外观和性状</p> <p>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。</p>	<p>5 技术要求</p> <p>5.1 外观与性状</p> <p>本品为白色结晶性粉末,无臭,无味,不溶于水或乙醇。</p>	<p>规范性修改</p>

无	<p>5.2 鉴别</p> <p>钙离子和柠檬酸根的鉴别分别呈正反应。</p>	按新版本格式要求修改																																				
<p>3.2 技术指标</p> <p>饲料添加剂柠檬酸钙产品应符合表 1 的要求。</p> <p>表 1 柠檬酸钙理化指标</p> <table border="1" data-bbox="190 454 795 805"> <thead> <tr> <th>项目</th> <th>指标</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>柠檬酸钙（以干基计）<i>w</i>/%</td> <td>≥97.0</td> </tr> <tr> <td>柠檬酸（以干基计）<i>w</i>/%</td> <td>≥73.6</td> </tr> <tr> <td>粒度（孔径 0.25mm 筛上物）<i>w</i>/%</td> <td>≤5</td> </tr> <tr> <td>干燥失重 <i>w</i>/%</td> <td>≤13.0</td> </tr> <tr> <td>总砷（以 As 计）/(mg/kg)</td> <td>≤3</td> </tr> <tr> <td>铅/(mg/kg)</td> <td>≤10</td> </tr> <tr> <td>氟/(mg/kg)</td> <td>≤50</td> </tr> </tbody> </table>	项目	指标	柠檬酸钙（以干基计） <i>w</i> /%	≥97.0	柠檬酸（以干基计） <i>w</i> /%	≥73.6	粒度（孔径 0.25mm 筛上物） <i>w</i> /%	≤5	干燥失重 <i>w</i> /%	≤13.0	总砷（以 As 计）/(mg/kg)	≤3	铅/(mg/kg)	≤10	氟/(mg/kg)	≤50	<p>5.3 理化指标</p> <p>应符合表 1 的要求。</p> <p>表 1 柠檬酸钙理化指标</p> <table border="1" data-bbox="878 454 1747 718"> <thead> <tr> <th>项目</th> <th>指标</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>柠檬酸钙（Ca₃(C₆H₅O₇)₂，以干基计）/%</td> <td>≥97.0</td> </tr> <tr> <td>钙（以干基计）/%</td> <td>≥23.4</td> </tr> <tr> <td>柠檬酸（以干基计）/%</td> <td>≥73.6</td> </tr> <tr> <td>干燥失重/%</td> <td>≤13.0</td> </tr> <tr> <td>粒度（孔径 0.25 mm 试验筛通过率）/%</td> <td>≥95</td> </tr> </tbody> </table> <p>5.4 卫生指标</p> <p>应符合表 2 的要求。</p> <p>表 2 柠檬酸钙卫生指标</p> <table border="1" data-bbox="889 837 1736 1013"> <thead> <tr> <th>项目</th> <th>指标</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>总砷（以 As 计）/(mg/kg)</td> <td>≤3</td> </tr> <tr> <td>铅/(mg/kg)</td> <td>≤10</td> </tr> <tr> <td>氟/(mg/kg)</td> <td>≤50</td> </tr> </tbody> </table>	项目	指标	柠檬酸钙（Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ，以干基计）/%	≥97.0	钙（以干基计）/%	≥23.4	柠檬酸（以干基计）/%	≥73.6	干燥失重/%	≤13.0	粒度（孔径 0.25 mm 试验筛通过率）/%	≥95	项目	指标	总砷（以 As 计）/(mg/kg)	≤3	铅/(mg/kg)	≤10	氟/(mg/kg)	≤50	将技术指标表分为理化指标表和卫生指标表，增加钙指标。
项目	指标																																					
柠檬酸钙（以干基计） <i>w</i> /%	≥97.0																																					
柠檬酸（以干基计） <i>w</i> /%	≥73.6																																					
粒度（孔径 0.25mm 筛上物） <i>w</i> /%	≤5																																					
干燥失重 <i>w</i> /%	≤13.0																																					
总砷（以 As 计）/(mg/kg)	≤3																																					
铅/(mg/kg)	≤10																																					
氟/(mg/kg)	≤50																																					
项目	指标																																					
柠檬酸钙（Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ，以干基计）/%	≥97.0																																					
钙（以干基计）/%	≥23.4																																					
柠檬酸（以干基计）/%	≥73.6																																					
干燥失重/%	≤13.0																																					
粒度（孔径 0.25 mm 试验筛通过率）/%	≥95																																					
项目	指标																																					
总砷（以 As 计）/(mg/kg)	≤3																																					
铅/(mg/kg)	≤10																																					
氟/(mg/kg)	≤50																																					
无	<p>6 取样</p> <p>按 GB/T 14699 的规定执行。</p>	按新版本格式要求修改																																				
<p>4 试验方法</p> <p>4.1 一般规定</p> <p>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</p>	<p>7 试验方法</p> <p>7 试验方法</p> <p>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。</p> <p>7.1 一般规定</p>	规范性修改																																				

<p>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试剂及制品按 GB/T 603 配制。</p> <p>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</p>	<p>除另有说明,所有试剂均为分析纯试剂;所用标准滴定溶液和其他试剂,应按照 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备;试验用水均为 GB/T 6682 规定的三级水。</p>	
<p>4.2 感官检验 采用目测及嗅觉检验</p>	<p>7.2 感官检验 取适量的试样于洁净干燥的白色瓷盘中,于自然光线下观察其色泽、形态,并嗅其气味。</p>	<p>规范性修改</p>
<p>4.3.1 试剂及溶液</p> <p>4.3.1.1 盐酸</p> <p>4.3.1.2 硝酸镉液:2 mol/L。</p> <p>4.3.1.3 硫酸汞溶液:1 mol/L。</p> <p>4.3.1.4 高锰酸钾溶液:1 mol/L。</p> <p>4.3.1.5 乙酸溶液:1 mol/L。</p> <p>4.3.1.6 草酸铵溶液:1 mol/L。</p> <p>4.3.2 柠檬酸的鉴别</p> <p>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。</p> <p>4.3.3 钙的鉴别</p> <p>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)。</p>	<p>7.3.1 试剂或材料</p> <p>7.3.1.1 盐酸溶液(6 mol/L):盐酸+水=1+1。</p> <p>7.3.1.2 硝酸溶液(2 mol/L):取 25 mL 用水定容至 200 mL。</p> <p>7.3.1.3 硫酸汞溶液(1 mol/L):称取 29.7 g 硫酸汞,用水溶解并定容至 100 mL。</p> <p>7.3.1.4 高锰酸钾溶液(1 mol/L)称取 15.8 g 高锰酸钾,用水溶解并定容至 100 mL。</p> <p>7.3.1.5 乙酸溶液(1 mol/L):称取 6.0 g 冰乙酸,用水定容至 100 mL。</p> <p>7.3.1.6 草酸铵溶液(1 mol/L):称取 14.2 g 一水合草酸铵用水溶解并定容至 100 mL。</p> <p>7.3.2 仪器设备</p> <p>7.3.2.1 电子天平:精度 0.01 g。</p> <p>7.3.2.2 马弗炉:550 °C±5 °C。</p> <p>7.3.2.3 电热板。</p> <p>7.3.3 柠檬酸根的鉴别</p> <p>称取约 0.5 g 试样于烧杯中,加入 10 mL 水和 2.5 mL 硝酸溶液(7.3.1.2)的混合液中,加入 1 mL 硫酸汞溶液(7.3.1.3),电热板(7.3.2.3)加热至沸腾,再加 1 mL 高锰酸钾溶液(7.3.1.4)后产生白色的沉淀,</p>	<p>按新版本格式要求修改</p>

	<p>柠檬酸根的鉴别结果呈正反应。</p> <p>7.3.4 钙离子的鉴别</p> <p>称取约 0.5 g 试样于瓷坩埚中，在电热板（7.3.2.3）上灼烧碳化，移至马弗炉（7.3.2.2）中于 550 °C 灼烧 20 min，冷却后将残渣溶于 10 mL 水和 1 mL 乙酸溶液（7.3.1.5）的混合液中，过滤，滤液中加入 10 mL 草酸铵溶液（7.3.1.6）产生白色沉淀，沉淀物可溶于盐酸溶液（7.3.1.1），钙离子的鉴别结果呈正反应。</p>	
<p>4.4 柠檬酸钙含量的测定</p> <p>4.4.1 原理</p> <p>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 Ca^{2+}，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。</p> <p>4.4.2 试剂和溶液</p> <p>4.4.2.1 盐酸:1+1。</p> <p>4.4.2.2 氢氧化钠溶液:1 mol/L。</p> <p>4.4.2.3 三乙醇胺溶液:30%。</p> <p>4.4.2.4 钙指示剂:称取 10 g 预先在 105°C~110°C 下烘干 2h 的氯化钠，置于研钵内研细，加入 0.1 g 钙试剂，研细，混匀。</p> <p>4.4.2.5 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液:$c(EDTA-2Na)=0.05\text{ mol/l}$</p> <p>4.4.3 分析步骤</p> <p>称取试样约 0.2 g(精确至 0.0001 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</p>	<p>7.4 钙和柠檬酸钙</p> <p>7.4.1 原理</p> <p>在 pH>13 的介质中，试样溶液中的钙用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定，以钙羧酸指示剂指示终点，滴定过程中乙二胺四乙酸二钠与钙羧酸指示剂络合的 Ca^{2+} 反应，游离出羧酸，滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色为终点，根据消耗的滴定液体积，计算钙的含量。</p> <p>7.4.2 试剂或材料</p> <p>7.4.2.1 盐酸溶液（3 mol/L）：量取 25 mL 浓盐酸用水稀释至 100 mL。</p> <p>7.4.2.2 氢氧化钠溶液（2 mol/L）：称取 4 g 氢氧化钠，用水溶解并定容至 100 mL。</p> <p>7.4.2.3 30% 三乙醇胺溶液：量取 30 mL 三乙醇胺，用水稀释并定容至 100 mL。</p> <p>7.4.2.4 1% 钙羧酸指示剂：称取 10 g 预先在 105 °C~110 °C 下烘干 2 h 的氯化钠，置于研钵中研细，再加入 0.1 g 钙羧酸指示剂，研细、混匀。</p> <p>7.4.2.5 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 [$c(EDTA-2Na)=0.05\text{ mol/L}$]：按 GB/T 601 配制和标定。</p> <p>7.4.3 仪器设备</p> <p>7.4.3.1 分析天平：精度 0.000 1 g</p> <p>7.4.3.2 碱式滴定管：25 mL。</p>	<p>（1）增加钙含量指标及钙含量计算公式。</p> <p>修改理由： 柠檬酸钙是补钙剂，增加钙含量指标方便用户使用。</p> <p>（2）pH>13</p> <p>修改理由： a、参照食品级柠檬酸钙 GB 1903.14—2016 调节 pH>13； b、查阅文献在 pH=13~14 时钙羧酸指示剂为蓝色。在滴定过程中指示剂与钙的红色螯合物中的钙被 EDTA 夺走，游离出蓝色的指示剂，即可判定达到滴定终点。</p>

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:

$$w_1 = \frac{(V_1 - V_2) \times F \times 8.307}{m_1 \times 1000 \times (100 - w_5)} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

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, 的乙二胺四乙酸二钠盐相当于 8.307 mg 的 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$;

m_1 ——试样的质量, 单位为克(g);

w_5 ——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。

7.4.4 试验步骤

平行做两份试验。称取试样约 0.2 g (精确至 0.000 1 g), 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 水, 2 mL 盐酸溶液(7.4.2.1) 摇动至试样溶解后, 加水稀释至 100 mL, 加入三乙醇胺溶液(7.4.2.3) 5 mL, 氢氧化钠溶液(7.4.2.2) 20 mL, 摇匀, 加入 1% 钙羧酸指示剂(7.4.2.4) 0.1 g, 用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(7.4.2.5) 滴定, 至试样溶液由紫红色变为纯蓝色, 即为终点。同时用空白试验校正。

7.4.5 试验数据处理

7.4.5.1 钙试样中的钙含量(以干基计) w_1 以质量分数计, 用百分数(%) 按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{c_1 \times (V_1 - V_2) \times M}{m_1 \times 1000 \times (1 - w_5)} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度, 单位为摩尔每升(mol/L)

V_1 ——试样消耗的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 ——空白溶液消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

M ——钙的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{Ca}) 40.078$];

m_1 ——试样的质量, 单位为克(g);

1 000——体积换算系数;

w_5 ——试样的干燥失重, 用百分数(%) 表示。

测定结果以平行测定的算术平均值表示, 结果保留三位有效数字。

7.4.5.2 柠檬酸钙

试样中柠檬酸钙含量(以干基计) w_2 以质量分数计, 用百分数(%) 表示, 按式(2)计算:

<p>4.4.4.3 重复性</p> <p>在重复性条件下,两次平行测定结果之差值,应不大于1.0%。</p>	$w_2 = 4.146 \times w_1 \dots\dots\dots (2)$ <p>式中:</p> <p>w_1 ——试样中钙的含量(以干基计),用百分数(%)表示;</p> <p>4.146——柠檬酸钙与钙的转换系数。</p> <p>测定结果以平行测定的算术平均值表示,保留三位有效数字。</p> <p>7.4.6 精密度</p> <p>在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于0.3 %。</p>	
<p>4.5 柠檬酸含量的测定</p> <p>4.5.1 原理</p> <p>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。</p> <p>4.5.2 试剂和溶液</p> <p>4.5.2.3 无水柠檬酸:优级纯,含量$\geq 99\%$。</p> <p>4.5.2.4 盐酸:1+1。</p> <p>4.5.2.5 硫酸溶液:20%。</p> <p>4.5.2.6 高锰酸钾标准溶液:$c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$。</p> <p>4.5.2.7 硫代硫酸钠标准溶液:$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$。</p> <p>4.5.2.8 淀粉溶液:10 g/L。</p> <p>4.5.3 分析步骤</p> <p>4.5.3.1 滴定</p> <p>称取柠檬酸钙样品1g(精确至0.0001 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</p>	<p>7.5 柠檬酸</p> <p>7.5.1 第一法(氧化还原滴定法)</p> <p>7.5.1.1 原理</p> <p>试样溶解在酸性溶液中,高锰酸钾定量地氧化试样溶液中的柠檬酸,反应完成后,溶液中剩余的高价锰与碘化钾发生反应生成碘,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,根据消耗标准滴定溶液的体积计算柠檬酸的含量。</p> <p>7.5.1.2 试剂或材料</p> <p>7.5.1.2.3 柠檬酸(CAS号:77-92-9,优级纯,含量$\geq 99.0\%$)。</p> <p>7.5.1.2.4 盐酸溶液(6 mol/L):盐酸+水=1+1。</p> <p>7.5.1.2.5 硫酸溶液(20%):取20 g浓硫酸加入80 mL水中。</p> <p>7.5.1.2.6 高锰酸钾标准溶液[$c(1/5 \text{KMnO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$]:按GB/T 601配制。</p> <p>7.5.1.2.7 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$]:按GB/T 601配制和标定。</p> <p>7.5.1.2.8 淀粉溶液(10 g/L):按GB/T 603规定配制,临用现配。</p> <p>7.5.1.3 仪器设备</p> <p>7.5.1.3.1 分析天平:精度为0.000 1 g。</p>	<p>规范性修改柠檬酸测定的第一法(氧化还原滴定法);增加了第二法(高效液相色谱法)。</p>

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 °C，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 °C 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 (3) 计算：

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

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 (L)。

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

7.5.1.3.2 碱式滴定管：25 mL。

7.5.1.4 试验步骤

7.5.1.4.1 比值 (K) 的确定

平行做两份试验。移取高锰酸钾标准溶液 (7.5.1.2.6) 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加水 150 mL、硫酸溶液 (7.5.1.2.5) 10 mL 及硫酸锰 (7.5.1.2.1) 1 g，再加碘化钾 (7.5.1.2.2) 2 g，溶解，摇匀。用硫代硫酸钠标准滴定溶液 (7.5.1.2.7) 滴定至淡黄色，加淀粉溶液 (7.5.1.2.8) 2 mL，继续滴定至蓝色消失，即为终点，记录硫代硫酸钠标准滴定溶液的消耗体积 (V_3)。

比值 (K) 按式 (3) 计算：

$$K = \frac{25}{V_3} \dots\dots\dots (3)$$

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滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

测定结果以平行测定的算术平均值表示，保留四位有效数字。

7.5.1.4.2 滴定度 (T) 的确定

平行做两份试验。称取柠檬酸 (7.5.1.2.3) 约 1 g (精确至 0.0001 g) 于 100 mL 烧杯中，加水 10 mL 溶解，全部转移至 100 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀。移取 1.00 mL 至 250 mL 锥形瓶中，加入水 150 mL，加硫酸溶液 (7.5.1.2.5) 10 mL 及硫酸锰 (7.5.1.2.1) 1 g，在水浴中加热至 70 °C，边摇动边缓缓加入高锰酸钾标准溶液 (7.5.1.2.6) 25.00 mL，在 70 °C 水浴中放置 10 min，用流水冷却至室温，加碘化钾 (7.5.1.2.2) 2 g，溶解，摇匀。用硫代硫酸钠标准滴定溶液 (7.5.1.2.7)

称取无水柠檬酸(4.5.2.3) 1 g(精确至 0.0001 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:

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

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标准溶液体积比值;

V_4 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

100——柠檬酸标准品稀释倍数

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

滴定至淡黄色, 加淀粉溶液(7.5.1.2.8) 2 mL, 继续滴定至蓝色消失, 即为终点, 记录硫代硫酸钠标准滴定溶液的消耗体积(V_4)。

滴定度(T)按式(4)计算:

$$T = \frac{m_2}{(25 - K \times V_4) \times 100} \dots\dots\dots (4)$$

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标准溶液体积比值;

V_4 ——试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

100——柠檬酸标准品稀释倍数

测定结果以平行测定的算术平均值表示, 保留三位有效数字。

7.5.1.4.3 试样测定

平行做两份试验。称取柠檬酸钙试样约 1 g(精确至 0.0001 g)于 100 mL 烧杯中, 加 10 mL 水并滴加盐酸溶液(7.5.1.2.4)至试样完全溶解, 移至 100 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 定容, 摇匀。移取试液 1.00 mL, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入水 150 mL, 加硫酸溶液(7.5.1.2.5) 10 mL 及硫酸锰(7.5.1.2.1) 1 g, 在水浴中加热至 70 °C, 边摇动边缓缓加入高锰酸钾标准溶液(7.5.1.2.6) 25.00 mL, 在 70 °C 水浴中放置 10 min, 用流水冷却至室温, 加碘化钾(7.5.1.2.2) 2 g, 溶解, 摇匀。用硫代硫酸钠标准滴定溶液(7.5.1.2.7)滴定至淡黄色, 加淀粉溶液(7.5.1.2.8) 2 mL, 继续滴定至蓝色消失, 即为终点, 记录硫代硫酸钠标准滴定溶液的消耗体积(V_5)。

7.5.1.5 试验数据处理

<p>(mL) ; <i>K</i> ——1 mL 硫代硫酸钠标准溶液相当的高锰酸钾溶液体积比值; <i>V</i>₅ ——滴定试样溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL) ; <i>T</i> ——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) ; <i>m</i>₃ ——试样的质量, 单位为克 (g) ; <i>w</i>₃ ——试样的干燥失重, 单位为百分数 (%) ;</p> <p>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。</p> <p>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%。</p>	<p>试样中柠檬酸含量 <i>w</i>₃ 以质量分数计, 用百分数 (%) 表示, 按式 (5) 计算:</p> $w_3 = \frac{(25 - K \times V_5) \times T \times 100}{m_3 \times (1 - w_5)} \times 100 \dots\dots\dots (5)$ <p>式中: 25——高锰酸钾标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL) ; <i>K</i> ——1 mL 硫代硫酸钠标准溶液相当的高锰酸钾溶液体积比值; <i>V</i>₅ ——滴定试样溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL) ; <i>T</i> ——1 mL 高锰酸钾标准溶液相当的柠檬酸含量, 单位为克每毫升 (g/mL) ; <i>m</i>₃ ——试样的质量, 单位为克 (g) ; <i>w</i>₅ ——试样的干燥失重, 用百分数 (%) 表示; 100——试样稀释倍数</p> <p>测定结果以平行测定的算术平均值表示, 结果保留三位有效数字。</p> <p>7.5.1.6 精密度 在重复性条件下, 两次独立测定结果的绝对差值不大于 1.0%。</p> <p>7.5.2 第二法 (高效液相色谱法) </p>	
<p>4.6 干燥失重的测定 称取约 2 g 试样 (精确至 0.0001 g), 于 150 °C 下干燥 4 h, 按《中华人民共和国药典》2015 年版附录规定进行。试样中干燥失重以质量分数 (%) 表示。</p>	<p>7.6 干燥失重 7.6.1 原理 常压下, 四水合柠檬酸钙在 150 °C 能完全失去水分, 形成稳定的无水柠檬酸钙, 当失水恒重后, 根据失重量计算干燥失重。 7.6.2 仪器设备 7.6.2.1 分析天平 精度 0.0001 g。</p>	<p>规范性修改</p>

	<p>7.6.2.2 干燥箱 控温精度 150 ℃±2 ℃。</p> <p>7.6.2.3 干燥器。</p> <p>7.6.3 试验步骤</p> <p>平行做两份试验。称取试样约 2 g(精确至 0.0001 g),置于 150 ℃干燥箱中,在常压下干燥 4 ± 0.1 h。盖上称量瓶盖,将称量瓶从干燥箱中取出,放在干燥器中冷却至室温,称量其质量。将试样再次放入干燥箱中干燥 30 min ± 1 min,直至连续两次称量值的变化之差小于 0.002 g,以最后一次干燥称量值 (m_6) 计算干燥失重。</p> <p>7.6.4 试验数据处理</p> <p>试样干燥失重 w_5 以质量分数计,用百分数 (%) 表示,按式 (7) 计算:</p> $w_5 = \frac{m_5 - m_6}{m_5} \times 100 \dots\dots\dots (7)$ <p>式中:</p> <p>m_5——试样的质量,单位为克(g);</p> <p>m_6——试样干燥至恒重的质量,单位为克(g)。</p> <p>以两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,结果保留 3 位有效数字。</p> <p>7.6.5 精密度</p> <p>在重复条件下,两次独立测定结果的相对偏差不大于 0.5%。</p>	
<p>4.8 总砷含量的测定</p> <p>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,</p>	<p>7.8 总砷</p> <p>按 GB/T 13079 的规定执行。</p>	<p>标准版本更新; 不局限于银盐法。</p>
<p>4.9 铅含量的测定</p> <p>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。</p>	<p>7.9 铅含量的测定</p> <p>按 GB/T 13080 的规定执行。</p>	<p>标准版本更新;不局限于火焰原子吸收光谱法。</p>

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。	8.1 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，但每批产品不得超过 60 吨。	规范性修改
5.2 采样 按 GB/T14699.1 的规定进行采样	无	规范性修改
5.3 出厂检验 出厂检验项目为表 1 的全部要求	8.2 出厂检验 每批产品应进行出厂检验，出厂检验项目为外观与性状、柠檬酸钙、钙、柠檬酸、干燥失重。	规范性修改
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： 产品定型时； 生产工艺或原料来源有较大改变，可能影响产品质量时； 停产 3 个月以上，重新恢复生产时； 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时。	8.3 型式检验 型式检验项目为第 5 章中规定的所有项目。 在正常生产情况下，每半年至少进行 1 次型式检验；下列情况之一时，也应进行型式检验： a) 产品定型投产时； b) 生产工艺、配方或主要原料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； e) 饲料行政管理部门提出检验要求时。	规范性修改
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	8.4 判定规则 8.4.1 所检项目全部合格，判定为该批产品合格。 8.4.2 检验结果中有任何指标不符合本文件规定时，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文件规定，则判定该批产品不合格。 8.4.3 各项目指标的极限数值判定按 GB/T 8170 中修约值比较法执行。	规范性修改
6.1 标签 按 GB 10648 执行	9.1 标签 标签应符合 GB 10648 的要求。	规范性修改
6.2 包装	9.2 包装	规范性修改

包装材料应无毒、无害、防潮。	应用无毒、无害，能防雨、防潮、避光、密封的材料包装。	
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	9.3 运输 产品在运输过程中应防潮、防高温、防止包装破损，不与有毒有害物质混运。	规范性修改
6.4 贮存 贮存时防止日晒、雨淋,禁止与有毒有害物质混储。	9.4 贮存 贮存于干燥、通风处，防止日晒、雨淋，不应与有毒有害物质混储。	规范性修改
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	9.5 保质期 在规定的运输、贮存条件下未开启包装的产品，从生产之日起保质期为 24 个月。	规范性修改

2、指标项目及指标参数

(1) 外观与性状

本品应为白色结晶性粉末，无臭，无味，不溶于水或乙醇。

(2) 鉴别

钙离子和柠檬酸根离子的鉴别分别呈正反应。

(3) 理化指标与卫生指标项目见表 5、表 6

表5 柠檬酸钙理化指标的确定及修订情况

项目	原标准GB 34467-2017指标	现指标	指标值变化情况
柠檬酸钙（以干基计）/%	≥97.0	/	不变
柠檬酸钙（Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ，以干基计）/%	/	≥97.0	
钙（以干基计）/%	无	≥23.4	增加
柠檬酸（以干基计）/%	≥73.6	≥73.6	不变
干燥失重/%	≤13.0	≤13.0	不变
粒度（孔径0.25 mm筛上物）/%	≤5	/	不变
粒度（孔径 0.25 mm 试验筛通过率）/%	/	≥95	

表6 柠檬酸钙卫生指标的确定及修订情况

项目	原标准GB 34467-2017 试验方法	现指标	指标值变化情况
总砷（以As计）/(mg/kg)	≤3	≤3	不变
铅/(mg/kg)	≤10	≤10	不变
氟/(mg/kg)	≤50	≤50	不变

3、指标及试验方法的确定

表7 柠檬酸钙各项的试验方法修订情况

项目	原标准 GB 34467-2017 试 验方法	现试验方法	变化情况
外观与性状	感官法	感官法	不变
鉴别试验	1) 柠檬酸的鉴别 2) 钙的鉴别	1) 柠檬酸根离子的鉴别 2) 钙离子的鉴别	不变
钙（以干基计）/%	EDTA滴定法	EDTA 滴定法	不变
柠檬酸钙 （Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ，以 干基计）/%	由钙含量计算	由钙含量计算	不变
柠檬酸（以干基 计）/%	氧化还原滴定法	第一法（氧化还原 滴定法） 第二法（高效液相 色谱法）	增加高效液相色谱法

干燥失重/%	150℃,烘4h	150℃,常压下烘干至恒重	方法不变,描述改变
粒度	GB/T 5917.1	GB/T 5917.1	不变
总砷(以As计)/(mg/kg)	前处理按GB/T13079-2006中4.4.1.2的规定进行,测定按GB/T13079-2006中第5章的规定进行	按GB/T 13079的规定执行。	GB/T 13079更新至2022版,总砷测定含银盐法、氢化物发生-原子荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法。
铅/(mg/kg)	前处理按GB/T13080-2004中7.1.2.1的规定进行,测定按GB/T13080-2004中7.2、7.3的规定进行。	GB/T 13080的规定执行。	GB/T 13080更新至2018版包含火焰原子吸收光谱法和石墨炉原子吸收光谱法。
氟/(mg/kg)	GB/T 13083-2002	GB/T 13083-2018	版本更新,方法不变。

三、标准内容修订说明

(一) 范围

范围的表述进行了修改,并删除了第二段中对产品结构的重复描述,其他内容实质不变。将原标准范围中关于分子式、相对分子质量和结构式的内容移至“4 化学名称、分子式、相对分子质量和结构式”中,修订后的标准范围内容如下:

本文件给出了柠檬酸钙的化学名称、分子式、相对分子质量和结构式,规定了饲料添加剂柠檬酸钙的技术要求、取样、检验规则、标签、包装、运输、贮存和保质期,描述了试验方法。

本文件适用于柠檬酸和含钙化合物为原料,经反应制成的饲料添加剂柠檬酸钙。

(二) 化学名称、分子式、相对分子质量和结构式

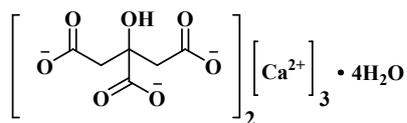
本部分内容主要来源于原标准范围中的内容,将相对分子质量470.40更正为570.50其他与原标准保持一致,具体内容如下:

化学名称: 2-羟基-1, 2, 3-丙烷三羧酸钙四水合物

分子式: $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量: 570.50(按2022年国际相对原子量计算)

结构式:



(三) 外观与性状

1、指标

本次修订将外观与性状定为“本品为白色结晶性粉末，无臭，无味，不溶于水或乙醇。”

参考国际标准：JECFA (2002)食品级柠檬酸钙、美国食用化学品法典 FCCV 和台湾行政院卫生署第 0950401396 号令指明柠檬酸钙是白色粉末。国内标准：食品营养强化剂 GB 1903.14 规定为白色晶体或结晶性粉末、中国药典 2020 年版二部和饲料添加剂 GB 34467-2017 规定为白色结晶性粉末。国内生产企业现行有效的企标表述，广州天科生物科技有限公司（Q/GTKSW 25-2017）：白色或类白色结晶性粉末；连云港树人科创食品添加剂有限公司(Q/320700SR 06-2017):白色晶体或结晶性粉末；广州微特加生物工程有限公司（Q/WTJ 3-2017）白色粉末，色泽一致，无发需变质、无结块，有良好的流动性粉末。因此本文件外观与性状定为“本品应为白色结晶性粉末，无臭，无味，不溶于水或乙醇。”。

2、试验方法

饲料添加剂 GB 34467-2017 的 4.2 感观检验“采用目测及嗅觉检验。”本文件明确规定为“取约适量试样于洁净干燥的白色瓷盘中，于自然光线下观察其色泽、形态，并嗅其气味”。

3、试验结果

柠檬酸钙的外观与性状见图 4；收集各生产企业试样，每份试样两平行求平均值，各个项目检测数据列于附表 3。



图4 柠檬酸钙外观与性状

(四) 鉴别试验

1、指标

钙离子和柠檬酸根离子的鉴别分别呈正反应。

在各柠檬酸钙产品标准中，均设置了柠檬酸和钙鉴别试验。其中中国药典2020年版二部还补充了柠檬酸钙的红外图谱做为定性鉴定；JECFA (2002)食品级柠檬酸钙补充了游离酸碱的鉴别和草酸盐鉴别。本文件参考食品级柠檬酸钙、饲料添加剂柠檬酸钙和医药柠檬酸钙的指标设置，规定了柠檬酸鉴别和钙鉴别。

2、试验方法

(1) 柠檬酸根离子的鉴别

称取约 0.5 g 试样于烧杯中，加入 10 mL 水和 2.5 mL 硝酸溶液的混合液中，加入 1 mL 硫酸汞溶液，电热板加热至沸腾，再加 1 mL 高锰酸钾溶液后产生白色的沉淀，柠檬酸根离子的鉴别结果呈正反应。

(2) 钙离子的鉴别

称取约 0.5 g 试样于瓷坩埚中，在电热板上灼烧碳化，移至马弗炉中于 550 °C 灼烧 20 min，冷却后将残渣溶于 10 mL 水和 1 mL 乙酸溶液的混合液中，过滤，滤液中加入 10 mL 草酸铵溶液产生白色沉淀，沉淀物可溶于盐酸溶液，钙离子的鉴别结果呈正反应。

饲料添加剂 GB 34467-2017 的 4.3.3 “以尽量低的温度完全灼烧”修改为“在 550 °C 灼烧 20 分钟”修改理由见表 8。试验操作：称样约 0.5 g/份于坩埚中，待

马弗炉设定相应的温度稳定后，将装有样品的坩埚放入马弗炉灼烧，取出于干燥器中冷却，观察色泽变化。420℃后灼烧的试样，冷却后加 20ml 水分散，滴加 2 mL(6 mol/L)盐酸溶解，定容至 50 mL 容量瓶，测定最大吸收波长和最大吸收波长处的吸光度值。

表8 柠檬酸钙灼烧情况及最大吸收波长处吸光度测定

温度,℃	灼烧时长/min	灼烧后样品色泽	最大吸收波长/nm	吸光度
室温	0	白色	220	2.1248
160	10	白色	/	/
190	10	白色	/	/
220	10	白色	/	/
280	10	白色	/	/
350	10	浅黄	/	/
360	10	黄色	/	/
380	10	深黄色	/	/
390	10	深黄色	/	/
400	10	深黄色	/	/
410	10	灰色（边缘呈黄色）	/	/
420	10	灰色，边缘部分变灰白色	/	/
450	10	灰白色	215	1.5158
480	10	灰白色	209	1.3610
510	10	灰白色	204	1.2958
550	10	浅灰白色	202	1.2175
550	20	浅灰白色	202	1.2217
950	20	白色	/	/
空白	/	/	201	1.0216

本课题组也曾做过柠檬酸钙的热分解实验，柠檬酸钙在 550℃灼烧生成碳酸钙：

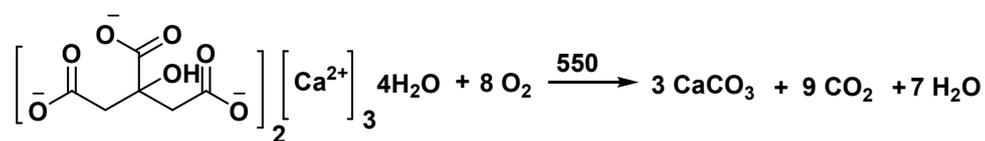


图5 柠檬酸钙在550℃灼烧反应式

灼烧生成碳酸钙的理论残重： $100.087 \times 3 / 570.49 \times 100\% = 52.6\%$ 。实测值：
52.4%。

柠檬酸钙在 950℃灼烧生成氧化钙：

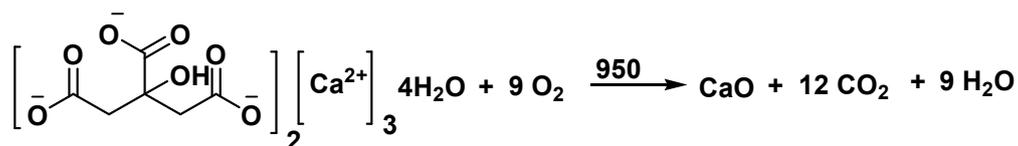


图6 柠檬酸钙在950℃灼烧反应式

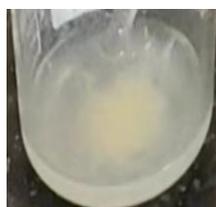
灼烧生成氧化钙理论残重： $56.077 \times 3 / 570.49 \times 100\% = 29.5\%$ 。实测平均值：
30.13%。

未灼烧的柠檬酸钙样品的最大吸收波长在 220nm，吸光度值为 2.1248。从灼烧试验可知：柠檬酸钙在 350 °C 开始有灼烧现象；410 °C 时有变灰白色现象；550 °C 时呈浅灰白色，最大吸收波长 202 nm 与空白的 201 nm 已经很相近，550℃ 灼烧 10 分钟已经完全生成了碳酸钙。因此把 550 °C 定为柠檬酸钙完全灼烧最低温度。

3、试验结果

(1) 柠檬酸鉴别

柠檬酸鉴别试验现象见图 7。



加高锰酸钾溶液前
(加热至沸可溶清)



加高锰酸钾溶液后

图7 柠檬酸钙中柠檬酸鉴别现象

收集各生产企业试样，每份试样两平行求平均值，各个项目检测数据列于附表 3。附表 3 收集了柠檬酸钙 4 家生产企业 19 个试样进行定性鉴别，试验结果均呈正反应。

(2) 钙离子的鉴别

钙鉴别试验现象见图 8。



加草酸铵溶液前 加草酸铵溶液后 加盐酸溶液后

图8 柠檬酸钙中钙鉴别现象

收集各生产企业试样，每份试样两平行求平均值，各个项目检测数据列于附表3。附表3,收集了柠檬酸钙4家生产企业19个试样进行定性鉴别，试验结果均呈正反应。

(五) 钙和柠檬酸钙含量的测定

柠檬酸钙是不溶于水的有机酸盐，无法直接测定柠檬酸钙，通常是通过测定钙含量来推导柠檬酸钙含量。饲料添加剂柠檬酸钙是一种重要补钙剂，本文件为了方便用户使用增设了“钙（以干基计）/%”指标。

柠檬酸钙的计算：无水柠檬酸钙的分子量为498.433 g/mol；钙的原子量为：40.078 g/mol。一分子无水柠檬酸钙中含有三个钙离子： $40.078 \times 3 = 120.234$ g/mol，钙与无水柠檬酸钙的换算系数为 $498.433 / 120.234 = 4.146$ 。因此已知钙含量 w_1 可计算无水柠檬酸钙的质量分数 w_2 。 $w_2 = 4.146 \times w_1$ 。

1、指标设定

钙（以干基计） $\geq 23.4\%$ 。柠檬酸钙（ $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ ，以干基计） $\geq 97.0\%$ 。

在各柠檬酸钙产品标准中均未设置钙含量指标，而柠檬酸钙的指标设定情况如下：食品级柠檬酸钙 JECFA (2002) 设置：柠檬酸钙（以干基计） $\geq 97.5\%$ ；食品营养强化剂 GB 1903.14 设置：柠檬酸钙（以干基计）：97.5%~100.5%；中国药典 2020 年版二部设置：柠檬酸钙（以干燥品计） $\geq 98.0\%$ 。饲料添加剂 GB 34467-2017 设置指标：柠檬酸钙（以干基计） $\geq 97.0\%$ 。本文件除了参考各标准指标设置外，还以各企业产品的实际检测结果作为设置依据，设置指标：柠檬酸钙（ $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ ，以干基计） $\geq 97.0\%$ ，指检测出的无水柠檬酸钙在扣除水分以

干基计的柠檬酸钙样品中的百分含量。无水柠檬酸钙分子式中钙含量为 24.12%，于是计算出钙（以干基计） $\geq 24.12\% \times 97.0\% = 23.4\%$ 。

2、试验方法

平行做两份试验。称取试样约 0.2 g（精确至 0.000 1 g），置于 250 mL 锥形瓶中，加入 10 mL 水，2 mL 盐酸溶液摇动至试样溶解后，加水稀释至 100 mL，加入三乙醇胺溶液 5 mL，氢氧化钠溶液 20 mL，摇匀，加入 1% 钙羧酸指示剂 0.1 g，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定，至试样溶液由紫红色变为纯蓝色，即为终点。同时用空白试验校正。

饲料添加剂中钙的测定方法有：GB/T 7299-2006《饲料添加剂 D-泛酸钙》和 T/ZZB 1310-2019《饲料添加剂 D-泛酸钙(维生素 B5)》均使用 EDTA 滴定法；GB 34463-2017《饲料添加剂 L-抗坏血酸钙》直接引用 GB/T 6436-2018《饲料中钙的测定》；GB/T 6436-2018 有间接高锰酸钾法、EDTA 滴定法。此外还有 GB/T 13885《饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌含量的测定 原子吸收光谱法》。食品行业钙的测定如 GB 5009.92-2016《食品安全国家标准 食品中钙的测定》中的火焰原子吸收光谱法；GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中的电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法。对于常量的钙元素的测定优先选择操作简便、快捷、准确、便于企业贯标的最经典的 EDTA 滴定法。目前柠檬酸钙的标准均使用 EDTA 滴定法测定钙含量。

在 EDTA 滴定法测定钙含量的操作过程中，对 GB 34467-2017 进行了修改：

4.4.1 原理“在 pH 大于 12 的介质中”更改为“在 pH>13 的介质中”；

4.4.2.1 “盐酸：1+1”更改为“盐酸：3 mol/L”；

4.4.2.2 “氢氧化钠溶液：1 mol/L”更改为“氢氧化钠溶液：2 mol/L”。

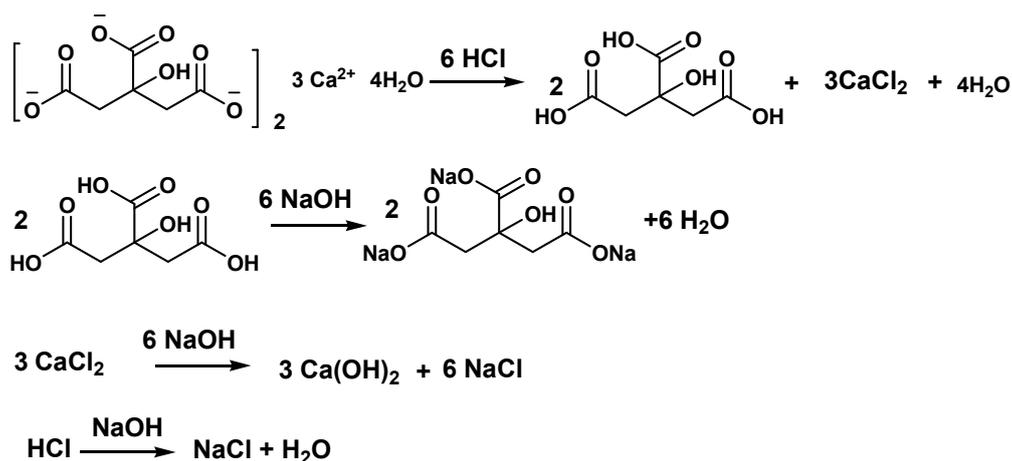
4.4.3：“氢氧化钠溶液 15 mL，摇匀，调节 pH 值>12”更改为“氢氧化钠溶液 20 mL，摇匀”。

修改理由如下：

(a) 指示剂要求调节 pH>13：钙羧酸指示剂易溶于碱液和氨水，微溶于水；在 pH≤10 时呈红色，pH=13~14 时为浅蓝色；指示剂和钙形成螯合物为红色。在滴定过程中指示剂红色螯合物中的钙被 EDTA 夺走，游离出蓝色的指示剂，判定达到滴定终点。

(b) 盐酸浓度由 1+1（6 mol/L）改成盐酸：3 mol/L，依然能够完全溶解试样。

(c) 反应加入 2 mol/L 氢氧化钠溶液 20 mL，调节至 pH≥13。“氢氧化钠溶液：1 mol/L”更改为“氢氧化钠溶液：2 mol/L，增加氢氧化钠的浓度与用量才能调节试样溶液的 pH≥13，反应式：



由反应式可知：0.2 g 柠檬酸钙（0.00035 mol）溶解消耗盐酸（0.00035 mol×6=0.0021 mol）；盐酸剩余：3 mol/L×0.002 L-0.0021 mol = 0.0039 mol。说明能够完全溶解试样。

控制目标溶液 PH>13，反应需 NaOH（0.00035 mol×12 + 0.0039 mol=0.0081 mol）；加入碱：2 mol/L×0.02 L=0.040 mol >0.0081 mol，实测 pH=13.15，无需补加碱调 pH，已经满足滴定要求（滴定完后 pH=13.05）。

(d) 参照食品级柠檬酸钙 GB 1903.14—2016 要求 pH>13。

(e) 调整前后对同一批柠檬酸钙试样检测，发现调整 pH 后指示剂变色更敏

锐，终点更容易判定，测试结果见表 9，测试结果也更接近柠檬酸钙以干基计的理论值 100%。

表9 同一批柠檬酸钙试样方法更改前后测试结果对比

方案	称样量, g	水分, %	样品消耗体积, ml	EDTA 浓度, mol/L	柠檬酸钙 (Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ , 以干基计) /%	平均值, %
更改前 pH>12	0.2017	11.74	21.50	0.0492	98.72	98.7
	0.2002	11.74	21.32	0.0492	98.63	
	0.2025	11.74	21.58	0.0492	98.70	
更改后 pH>13	0.2023	11.74	21.67	0.0492	99.21	99.1
	0.2022	11.74	21.66	0.0492	99.21	
	0.2093	11.74	22.38	0.0492	99.03	

3、试验结果

(1) 前处理条件改变后，柠檬酸钙样品中钙的加标回收，验证方法的准确性，见表 10。

表10 柠檬酸钙中钙的加标回收验证

加标方案	加标前钙含量(m _a)	加标后钙含量(m _b)	钙加标量(m _c)	加标回收率
	mg	mg	mg	%
加标 25mg	42.27	68.07	25.83	99.9
	42.90	68.45	25.71	99.4
	42.69	67.73	25.31	98.9
加标 30mg	42.75	73.34	30.59	100.0
	43.37	73.45	30.39	99.0
	42.75	72.88	30.39	99.1
加标 35mg	42.35	76.95	35.12	98.5
	42.33	77.90	35.60	99.9
	42.39	77.10	35.20	98.6

加标操作：称取 0.2 g 已知钙含量的柠檬酸钙试样（精确至 0.0001 g），置于 250 mL 锥形瓶中，加入钙标液，加入 10 mL 水，2 mL 盐酸溶液摇动至试样溶解后，加水稀释至 100 mL，加入三乙醇胺溶液 5 mL，氢氧化钠溶液 20 mL，摇匀，加入钙羧酸指示剂 0.1 g，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定，至溶液由紫红色变为纯蓝色为终点。同时进行空白试验。计算加标回收率： $y=(m_b-m_a) \times 100\% / m_c$ 。

由加标回收率可知：改变前处理条件后，钙测试结果准确，可用于柠檬酸钙中钙的测定。

(2) 本文件取同一试样，钙指标进行十次平行测定数据列于表 11。

表11 同一试样中钙指标的十次平行测定

测定次数	钙（以干基计）/%	平均值 /%	标准偏差	相对标准偏差
------	-----------	--------	------	--------

1	23.8	23.8	0.02	0.10
2	23.8			
3	23.7			
4	23.7			
5	23.8			
6	23.8			
7	23.8			
8	23.7			
9	23.8			
10	23.7			

从十次平行测定数据分析，测试钙的最大值为 23.8%，最小值为 23.7%，平均值为 23.8%，相对标准偏差为 0.10，说明测试方法的精密度好。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。设定允许误差：“两次平行测定结果之差值，应不大于 0.3 %。”

(3) 收集各生产企业试样，每份试样两平行求平均值，各个项目检测数据列于附表 3。附表 3，汇总了 4 家企业，19 个样品钙含量实测数据。钙含量最高值为 24.0%，最低值为 23.5%，均符合本文件设置的指标要求。

(4) 有专家提问设置柠檬酸钙 ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ ，以干基计) $\geq 97.0\%$ ，余下的 $\leq 3\%$ 的杂质是什么？柠檬酸钙由碳酸钙与柠檬酸反应制备，生成不溶于水的柠檬酸钙和二氧化碳气体，无固体杂质生成。由于碳酸钙的水溶性差，反应进行程度受一定影响。于是推测余下的 $\leq 3\%$ 可能是①未充分反应的少量碳酸钙残留；②原料柠檬酸和碳酸钙本身的携带的杂质；还可能是：测试误差。以上三个因素同时作用导致柠檬酸钙的含量不足 100%，指标只能设置 $\geq 97.0\%$ 。

(5) 为了确认改变测试条件，钙含量检测方法的准确性，起草小组将同一批次样品送了三家第三方检测机构，做了精密度测定和加标回收验证。验证报告见附件 1，附件 2、附件 3。验证结果见表 12，均证明改变后的测试方法的准确度、精密度符合 GB/T27404-2008 和 GB/T27417-2017 的要求，可作为饲料添加剂柠檬酸钙中钙含量测定的标准方法。

表12 第三方方法验证柠檬酸钙中钙的精密度和加标回收测定

验证单位	广州汇标检	四川威尔检测技	验证单位:广西益谱
------	-------	---------	-----------

		测技术中心	术股份有限公司	检测技术有限公司
钙的十次平行测试结果	平均值, %	24.2	24.3	24.1
	RSD, %	0.26	0.48	0.21
钙的三个梯度 9 次加标测试结果	加标回收率平均值, %	99.2	100.7	98.1
	RSD, %	1.49	2.22	1.54

(六) 柠檬酸的测定

1、指标设定

柠檬酸（以干基计） $\geq 73.6\%$ 。

在各柠檬酸钙产品标准中的柠檬酸指标设定情况如下：食品级柠檬酸钙 JECFA (2002)、食品营养强化剂 GB 1903.14 和中国药典 2020 年版二部对柠檬酸含量没有明确要求；饲料添加剂 GB 34467-2017 设置：柠檬酸（以干基计） $\geq 73.6\%$ 。本文件除了参考各标准指标设置外，以各企业产品的实际检测结果作为设置依据，设置指标：柠檬酸（以干基计） $\geq 73.6\%$ 。

2、试验方法

第一法（氧化还原滴定法）

原理：试样溶解在酸性溶液中，高锰酸钾定量地氧化试样溶液中的柠檬酸，反应完成后，溶液中剩余的高价锰与碘化钾发生反应生成碘，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定，根据消耗标准滴定溶液的体积计算柠檬酸的含量。

此法为 GB 34467-2017 原用的柠檬酸测定方法，此处不再做方法学验证。

第二法（高效液相色谱法）

原理：试样经盐酸溶解后，用高效液相色谱仪进行测定，外标法定量。

在各柠檬酸及其盐的产品标准中的柠檬酸测试情况如下：食品级柠檬酸 GB 1886.235-2016、GB/T 8269-2006 使用氢氧化钠标准溶液滴定法测定；饲料添加剂柠檬酸钙 GB 34467-2017 使用氧化还原法测定柠檬酸；饲料酸化剂 GB/T 23877-2009 使用高效液相色谱法测定。本文件保留了 GB 34467-2017 的氧化还原

滴定法，同时为了增加检测结果的可靠性，提高检测效率，试样经前处理后，参照 GB/T 23877-2009 的高效液相色谱法条件，建立高效液相色谱法。在参考色谱条件下，图 9 是浓度为 2.00 mg/mL 柠檬酸标准溶液的高效液相色谱图；图 10 是柠檬酸钙试样的高效液相色谱图。

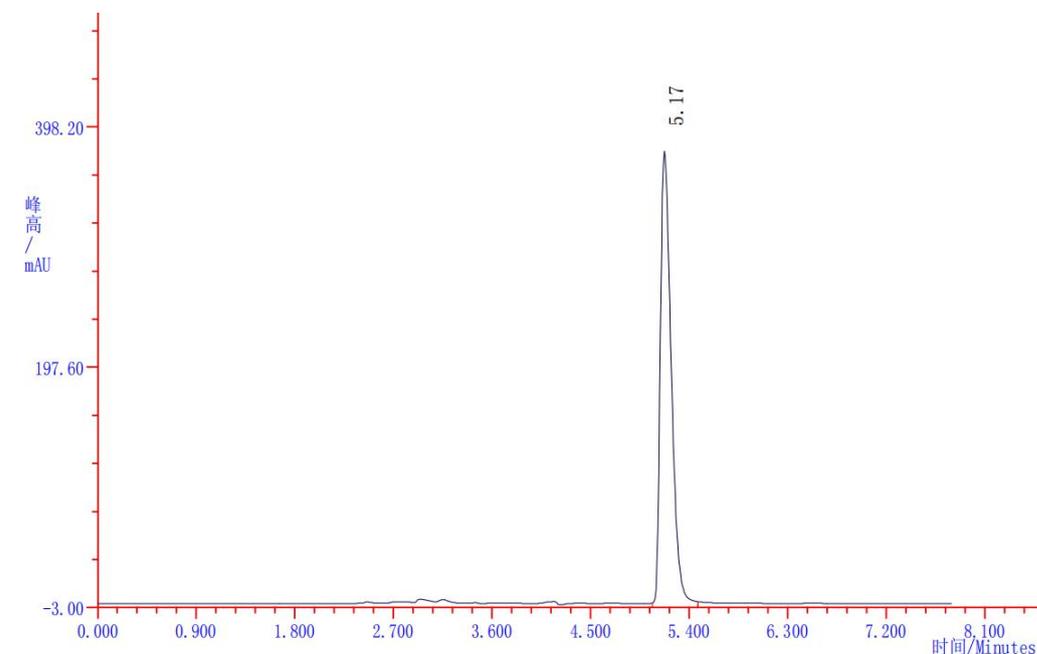


图 9 柠檬酸标准溶液（浓度为 2.00 mg/mL）高效液相色谱图

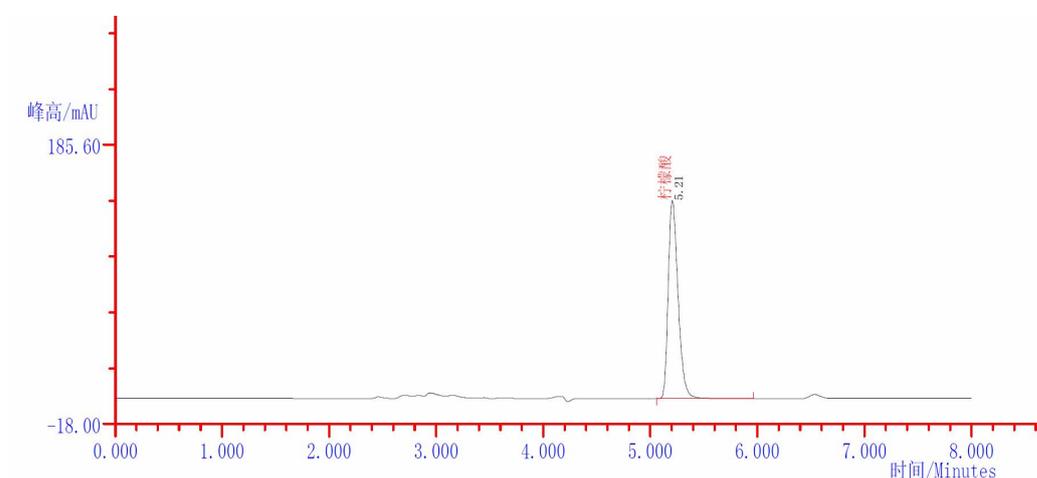


图 10 柠檬酸钙试样的高效液相色谱图

本文件的高效液相色谱法与 GB/T 23877-2009 的测试条件基本一致，区别：
①一个测定的是柠檬酸钙中的柠檬酸，一个测定的是酸化剂中的柠檬酸；②前处理不同，柠檬酸钙必须加酸溶解才能游离出柠檬酸，进而检测分析，后者不用。

依据 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》对高效液

相色谱法进行方法确认和验证：

(a) 线性区间

由图 11 柠檬酸标准工作曲线图可知，柠檬酸浓度在 0.02 mg/mL 至 2.00 mg/mL，有很好的线性。同时做过验证，柠檬酸在 0.02 mg/mL 至 20.00 mg/mL 都具有很好的线性。

表13 柠檬酸浓度与液相积分峰面积的关系

浓度 mg/ml	峰面积
0.02	35.428
0.05	67.337
0.10	136.27
0.20	270.618
0.50	672.689
1.00	1357.719
2.00	2747.226

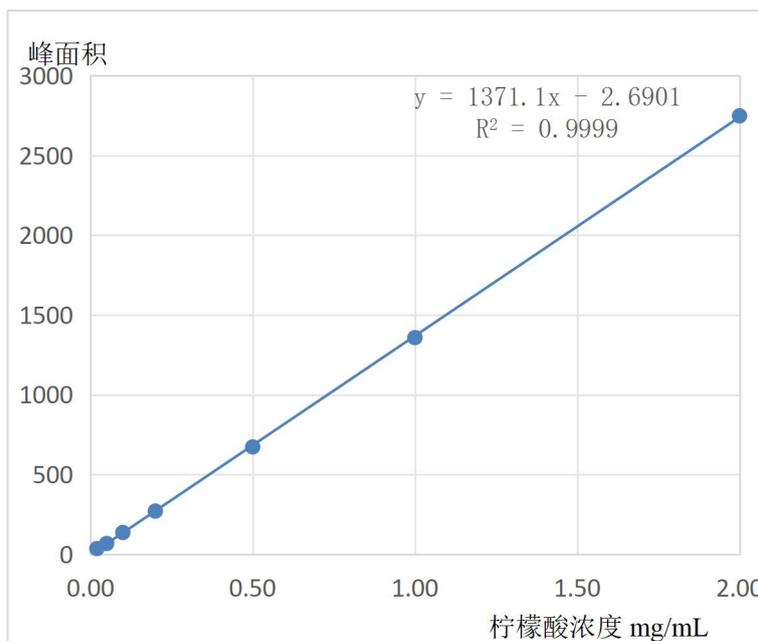


图11 高效液相色谱法柠檬酸标准工作曲线图

(b) 高效液相色谱法测定柠檬酸，方法的检出限与定量限：

依据《GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南》，检出限约为（空白+3S），定量限约为（空白+10 S）（S 为样品 10 次平行测定的标准偏差）。

试样空白 10 次平行测定：取 5.00 mL 试验空白溶液于 50 mL 容量瓶，加入水定容，摇匀，平行测定空白 10 次，计算柠檬酸的平均值见表 14。试样空白柠檬酸 10 次平行测试平均值为 0.00002 g。

试样平行 10 次测定见表 15。

表14 空白试样柠檬酸含量与液相积分峰面积的关系

序号	峰面积	柠檬酸含量/g	平均值 g	标准偏差
1	23.809	0.00002	0.00002	0.00
2	22.591	0.00002		

3	26.290	0.00002	
4	26.913	0.00002	
5	20.929	0.00002	
6	22.751	0.00002	
7	29.763	0.00002	
8	29.032	0.00002	
9	22.008	0.00002	
10	28.592	0.00002	

表15 取同一试样10次平行测定柠檬酸含量

测试方法	柠檬酸（以干基计） g/g	平均值 g/g	标准偏差 g/g	相对标准偏差/%
高效液相色谱法	0.6751	0.6762	0.0029	0.43
	0.6792			
	0.6725			
	0.6786			
	0.6748			
	0.6725			
	0.6778			
	0.6735			
	0.6814			
	0.6766			

备注：称取试样约 1 g（精确至0.0001 g）于100 mL烧杯中，加10 mL水并滴加2 mL 盐酸溶液（7.5.2.2.4），搅拌至试样完全溶解，全部转移至100 mL容量瓶中，用水定容，摇匀。移取 5.00 mL于50 mL容量瓶，用水定容，微孔滤膜（7.5.2.3.3）过滤，滤液测定。

由表 14、15 的测试结果可得：高效液相色谱检法测定柠檬酸，方法的检出限：

空白+3S=0.00002+0.0029×3=0.00872 ,即 8.7 mg/g。

定量限：空白+10 S=0.00002+0.0029×10=0.02902，即 29.0 mg/g，柠檬酸含量≥2.9%即可按指定的方法测定得出可信的结果。

四水柠檬酸钙中柠檬酸的理论值是 67.4%。它的含量很高。方法的检出限与定量限对方法使用的指导意义不大。

(c) 加标回收验证：

一个新建立的方法需要验证方法的准确性，本文件是参考 GB/T 23877-2009 《饲料酸化剂中柠檬酸、富马酸和乳酸的测定 高效液相色谱法》的设备条件和试验方法，将柠檬酸的测定提炼出来做为本方法。使用对象由柠檬酸变成了柠檬

酸钙，改变了前处理条件。通过加标回收验证方法的准确性见表 16。

表16 高效液相色谱法测定柠檬酸钙中的柠檬酸加标回收验证

加标方案	加标前柠檬酸含量(m_a)	加标后柠檬酸含量(m_b)	加标量(m_c)	加标回收率
	g	g	g	%
加标 0.4g	0.6839	1.0850	0.4012	100
	0.6816	1.1030	0.4012	105
	0.6814	1.0950	0.4027	103
加标 0.6g	0.6820	1.3038	0.6045	103
	0.6826	1.2961	0.6004	102
	0.6841	1.2965	0.6008	102
加标 0.8g	0.6849	1.5549	0.8444	103
	0.6813	1.4800	0.8001	100
	0.6819	1.5025	0.8021	102

加标操作：称取 1.0g 已知柠檬酸含量的柠檬酸钙试样（精确至 0.0001 g）于 100 mL 烧杯中加入无水柠檬酸标准品，加 10 mL 水并滴加 2 mL 盐酸溶液搅拌至试样完全溶解，移至 100 mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀，得初始溶液。移取 5.00 mL 初始溶液于 50 mL 容量瓶，水定容，过 0.45 μm 滤膜，滤液上机测试。计算加标回收率： $y=(m_b-m_a)\times 100\%/m_c$ 。

由加标回率可知：所建立的高效液相色谱法，测试结果准确，可用于柠檬酸钙中柠檬酸的测定。

3、试验结果

(1) 本文件取同一试样按两种方法进行十次平行测定柠檬酸见表 17。

表17 同一试样中柠檬酸指标的两种测试方法对比

测试方法	柠檬酸（以干基计） w/%	平均值 /%	标准偏差 /%	相对标准偏差 /%
氧化还原滴定法	78.31	78.05	0.34	0.43
	78.05			
	78.53			
	77.84			
	78.68			
	77.91			
	77.83			
	77.62			
	77.65			
	78.05			
高效液相色谱法	76.87	76.99	0.33	0.43
	77.34			
	76.56			
	77.26			

	76.83		
	76.57		
	77.18		
	76.68		
	77.58		
	77.03		

氧化还原滴定法：从十次平行测定数据分析，测试的最大值为 78.68%，最小值为 77.62%，平均值为 78.05%，相对标准偏差为 0.43，说明测试方法的精密度好。设定柠檬酸（以干基计）指标的精密密度为“在重复性条件下，两次平行测定结果之差值，应不大于 1.0 %。”

高效液相色谱法：从十次平行测定数据分析，测试的最大值为 77.58%，最小值为 76.56%，平均值为 76.99%，相对标准偏差为 0.43，说明测试方法的精密度好。引用 GB/T 23877-2009 设定柠檬酸（以干基计）指标的精密密度为“在重复性条件下，完成两个平行测定的结果的差值不大于 2%。”

无水柠檬酸钙中柠檬酸含量理论值为 77.1%，由同一批试样，两种测试方法，十次平行测定数据的对比，氧化还原滴定法平均值为 78.05%，高效液相色谱法测试的平均值为 76.99%，所得测试结果相近，测试结果的相对标准偏差均为 0.43%。说明两种方法没有显著性差别。

(2) 收集各生产企业试样，每份试样两平行求平均值，各个项目检测数据列于附表 3。附表 3 汇总了 4 家企业，19 个试样柠檬酸两种方法的实测数据，最高值为 79.4%，最低值为 73.6%，均符合本文件设置的指标要求。

(3) 为了确认所建立的高效液相色谱法测定柠檬酸钙中柠檬酸的准确性，起草小组将同一批次样品送了三家第三方检测机构，做了精密度测定和加标回收验证。验证报告见附件 1，附件 2、附件 3。验证结果表 18，均证明测试方法的准确度、精密度符合 GB/T27404-2008 和 GB/T27417-2017 的要求，可作为饲料添加剂柠檬酸钙中柠檬酸含量测定的标准方法。

表18 第三方方法验证柠檬酸钙中柠檬酸的高效液相色谱法精密度和加标回收测定

验证单位		广州汇标检测技术中心	四川威尔检测技术股份有限公司	验证单位:广西益谱检测技术有限公司
柠檬酸的十次平行测试结果	平均值, %	73.9	74.8	74.3
	RSD, %	0.09	0.01	0.4
柠檬酸的三个梯度9次加标测试结果	加标回收率平均值, %	101.8	101.3	100.9
	RSD, %	0.90	2.17	3.59

4、补充说明

(1) 柠檬酸标准储备液的稳定性补充说明

柠檬酸溶液本身是比较稳定。比如药用 0.4 M 柠檬酸。产品有效期:未开封产品于 ≤ -18 °C 条件下冷冻或 2 °C~8 °C 条件下冷藏,有效期为 24 个月。而柠檬酸标准储备液 (10 mg/mL), 分成多瓶, 2 °C~8 °C 保存, 间隔一段时间取一瓶样品观察记录体积变化, 跟踪溶液吸光度 (λ 220 nm) 随时间的变化情况 (见表 19), 并做全波长扫描, 保存图谱。发现, 无新的吸收峰出现, 说明样品稳定, 而同一波长处吸光度值增大, 说明样品常因密封不到位, 水分挥发变稠。因此为了确保溶液浓度的准确性, 将柠檬酸标准储备液的有效期改成临用现配。

表19 柠檬酸标准储备液吸光度值随时间变化情况

测定日期	220nm	波长扫描
	吸光度	是否有新的吸收峰
2024. 10. 16	1. 568	否
2024. 10. 28	1. 570	否
2024. 11. 11	1. 586	否
2024. 11. 26	1. 572	否

(2) 设定柠檬酸含量指标的必要性说明

柠檬酸钙是由柠檬酸与碱性钙源 (碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙) 经酸碱中和反应制备。柠檬酸钙不溶于水或无水乙醇, 无法直接测定其含量, 通常通过测定钙的含量来推导柠檬酸钙的含量。对于反应充分, 高纯度的柠檬酸钙, 这么推导没有问题, 但对于反应不充分的样品, 或钙源过量的样品, 通常含有就反映不出产品的质量 (含碳酸钙杂质)。因此需要加入测定柠檬酸含量指标。

(3) 补充高效液相色谱法的原因说明

氧化还原滴定法和高效液相色谱法对测定结果的准确性没有显著性差别,为什么要加入高效液相色谱法?原因:①氧化还原滴定法是化学分析法,对设备要求简单,测定结果准确。但检验反应过程复杂,操作过程繁琐,并且对反应温度、pH值和反应时间等有严格的要求。②高效液相色谱法是仪器分析法,是有机物化合物测试广泛普及的方法,具有操作便捷高效、灵敏度高、应用范围广等特点。在准确测定柠檬酸含量的同时,有机会观察有机杂质的含量。③两种检测方法有互补作用,用户可根据自身条件自主选择。

(七) 干燥失重的测定

1、指标设定

干燥失重: $\leq 13.0\%$ 。

已知四水柠檬酸钙分子式含水: 12.62%; 三水柠檬酸钙分子式含水: 9.77%。在各柠檬酸钙产品标准中的干燥失重指标设定情况如下: 食品级柠檬酸钙 JECFA (2002)和食品营养强化剂 GB 1903.14 设置: 干燥失重: 10%~14%; 中国药典 2020 年版二部设置: 干燥失重: 10%-13.3%; 饲料添加剂 GB 34467-2017 设置: 干燥失重: $\leq 13.0\%$ 。本文件除了参考各标准指标设置外, 以各企业产品的实际检测结果作为设置依据, 设置指标: 干燥失重: $\leq 13.0\%$ 。

2、试验方法

平行做两份试验。称取试样约 2 g(精确至 0.0001 g),置于 150 °C 干燥箱中,在常压下干燥 4 士 0.1 h。盖上称量瓶盖,将称量瓶从干燥箱中取出,放在干燥器中冷却至室温,称量其质量。将试样再次放入干燥箱中干燥 30 min 士 1min,直至连续两次称量值的变化之差小于 0.002 g,以最后一次干燥称量值(m_6)计算水分的含量。测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留 3 位有效数字。

在食品营养强化剂 GB 1903.14 中干燥失重测定: 注明干燥温度 150 °C,干燥时间 4h, 引用 GB 5009.3 直接干燥法。中国药典 2020 年版第二部,柠檬酸钙规

定，在 150℃干燥 4 小时（通则 0831）。饲料添加剂 GB 34467-2017 规定称取约 2g 试样(精确至 0.0001g),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。本文件，为了明确烘干至恒重的必要性，因此将干燥 4 h，修改为干燥至恒重。

3、试验结果

(1) 本文件取同一试样进行十次平行测定干燥失重，见表 20。

(2) 收集各生产企业试样，每份试样两平行求平均值，各个项目检测数据列于附表 3。附表 3 汇总了 4 家企业，19 个试样干燥失重实测数据，最高值为 12.8%，最低值为 8.80%，均符合本文件设置的指标要求。

表20 同一试样中干燥失重指标的十次平行测定

测定次数	干燥失重 /%	平均值 /%	标准偏差 /%	相对标准偏差 /%
1	12.3	12.2	0.10	0.80
2	12.4			
3	12.3			
4	12.5			
5	12.5			
6	12.2			
7	12.1			
8	12.3			
9	12.2			
10	12.1			

(八) 粒度的测定

1、指标设定

粒度（孔径 0.25mm 试验筛通过率） $\geq 95\%$ 。

在各柠檬酸钙产品标准中的粒度指标设定情况如下：食品级柠檬酸钙 JECFA (2002)、食品营养强化剂 GB 1903.14 和中国药典 2020 年版二部对粒径没有明确要求。饲料添加剂 GB 34467-2017 设置：粒度（0.25mm 筛上物） $\leq 5\%$ 。本文件除了参考各标准指标设置外，以各企业产品的实际检测结果作为设置依据，设置指标：粒度（孔径 0.25mm 试验筛通过率） $\geq 95\%$ 。

2、试验方法

按GB/T 5917.1的规定进行。

称取试样 100 g，在选定的组合筛中振动过筛 10 分钟，称重确定筛分后筛下物百分含量。

3、试验结果

(1) 本文件取同一试样进行十次平行测定粒度见表 21。

(2) 收集各生产企业试样，每份试样两平行求平均值，各个项目检测数据列于附表 3。附表 3 汇总了 4 家企业，17 个试样粒度实测数据，最高值为 100%，最低值为 98.9%，均符合本文件设置的指标要求。

表21 同一试样中粒度指标的十次平行测定

测定次数	粒度（0.25mm 试验筛通过率） /%	平均值 /%	标准偏差/%	相对标准偏差/%
1	99.9	99.9	0.0063	5.26
2	99.9			
3	99.9			
4	99.9			
5	99.9			
6	99.9			
7	99.9			
8	99.9			
9	99.9			
10	99.9			

(九) 总砷的测定

1、指标设定

总砷（以 As 计） ≤ 3 mg/kg。

在各柠檬酸钙产品标准中的总砷指标设定情况如下：食品营养强化剂 GB 1903.14 设定总砷（以 As 计） ≤ 3 mg/kg；中国药典 2020 年版二部设定总砷（以 As 计） $< 0.0002\%$ （即 20 mg/kg）；饲料添加剂 GB 34467-2017 设置：总砷（以 As 计） ≤ 3 mg/kg；。本文件除了参考各标准指标设置外，以各企业产品的实际检测结果作为设置依据，设置指标：总砷（以 As 计） ≤ 3 mg/kg。

2、试验方法

按 GB/T 13079 的规定执行

在各柠檬酸钙产品标准中的总砷的测定试验方法如下：食品营养强化剂 GB 1903.14 按 GB 5009.76 的规定检测，其中包含第一法：二乙氨基二硫代甲酸银比色法可做限量或定量测定；第二法：氢化物原子荧光光度法。中国药典 2020 年版 0822 砷盐检查按通则 0822 第一法，做限量测定。饲料添加剂 GB 34467-2017 前处理按 GB/T13079-2006 中 4.4.1.2 的规定进行,测定按 GB/T13079-2006 中第 5 章的规定进行（银盐法）。本文件按 GB/T 13079 的规定执行，不局限于银盐法，还采用氢化物发生-原子荧光光谱法。

3、试验结果

（1）本文件取同一试样进行十次平行测定总砷（氢化物发生-原子荧光光谱法），结果见表 22。

（2）收集各生产企业试样，每份试样两平行求平均值，各个项目检测数据列于附表 3。附表 3 汇总了 4 家企业，19 个试样总砷实测数据，最高值为 0.26%，最低值为 0.0042%，均符合本文件设置的指标要求。

表22 同一试样中总砷指标的十次平行测定

测定次数	总砷(以 As 计)/(mg/kg)	平均值 /%	标准偏差 /%	相对标准偏差 /%
1	0.079	0.080	0.00094	1.17
2	0.080			
3	0.078			
4	0.080			
5	0.080			
6	0.080			
7	0.080			
8	0.078			
9	0.080			
10	0.081			

(十) 铅的测定

1、指标设定

铅 \leq 10 mg/kg。

在各柠檬酸钙产品标准中的铅指标设定情况如下：食品级柠檬酸钙 JECFA (2002)和食品营养强化剂 GB 1903.14 设定铅 ≤ 2.0 mg/kg；中国药典 2020 年版二部设定铅 $< 0.0001\%$ （即 10 mg/kg）；饲料添加剂 GB 34467-2017 设置：铅 ≤ 10 mg/kg；。本文件除了参考各标准指标设置外，以各企业产品的实际检测结果作为设置依据，设置指标：铅 ≤ 10 mg/kg。

2、试验方法

按 GB/T 13080 的规定执行。

在各柠檬酸钙产品标准中的总砷的测定试验方法如下：食品营养强化剂 GB 1903.14 按 GB 5009.75 或 GB 5009.12 的规定检测。中国药典 2020 年版重金属检测按通则 0821 第一法做限量测定。饲料添加剂 GB 34467-2017 前处理按 GB/T13080-2004 中 7.1.2.1 的规定进行,测定按 GB/T13080-2004 中 7.2、7.3 的规定进行。本文件按 GB/T 13080 的规定执行。不局限于火焰原子吸收光谱法，也可以用石墨炉原子吸收光谱法。

3、试验结果

(1) 本文件取同一试样用 GB/T 13080-2018 《饲料中铅的测定 原子吸收光谱法》的 7.1 火焰原子吸收光谱规定进行检测分析进行十次平行测定铅，见表 23。

(2) 收集各生产企业试样，每份试样两平行求平均值，各个项目检测数据列于附表 3。附表 3 汇总了 4 家企业，19 个试样铅实测数据，均未检出，均符合本文件设置的指标要求。

表23 同一试样中铅指标的十次平行测定

测定次数	铅/(mg/kg)
1	未检出
2	未检出
3	未检出
4	未检出
5	未检出
6	未检出
7	未检出
8	未检出

9	未检出
10	未检出
定量限	2 mg/g

(十一) 氟的测定

1、指标设定

氟 \leq 50 mg/kg。

在各柠檬酸钙产品标准中的氟指标设定情况如下：食品级柠檬酸钙 JECFA (2002)和食品营养强化剂 GB 1903.14 设定氟 \leq 30 mg/kg；中国药典 2020 年版二部设定氟 $<$ 0.003%（即 30 mg/kg）；饲料添加剂 GB 34467-2017 设置：氟 \leq 50 mg/kg；。本文件除了参考各标准指标设置外，以各企业产品的实际检测结果作为设置依据，设置指标：氟 \leq 50 mg/kg。

2、试验方法

按 GB/T 13083 的规定进行。

在各柠檬酸钙产品标准中的氟的测定试验方法如下：食品营养强化剂 GB 1903.14 按附录 A 中 A4 规定检测（蒸馏法）。中国药典 2020 年版氟检测按蒸馏法做限量测定。饲料添加剂 GB 34467-2017 按 GB/T 13083 的规定进行。本文件直接引用 GB/T 13083-2018 《饲料中氟的测定 离子选择性电极法》。

3、试验结果

(1) 本文件取同一试样进行十次平行测定氟见表 24。

(2) 收集各生产企业试样，每份试样两平行求平均值，各个项目检测数据列于附表 3。附表 3 汇总了 4 家企业，19 个试样氟实测数据，最高值为 21 mg/kg，最低值为 5.4 mg/kg，均符合本文件设置的指标要求。

表24 同一试样中氟指标的十次平行测定

测定次数	氟/(mg/kg)	平均值 /%	标准偏差 /%	相对标准偏差 /%
1	5	5	0.07	1.31
2	5			
3	5			
4	5			
5	5			

6	5			
7	5			
8	5			
9	5			
10	5			

四、与有关法律、行政法规和其他强制性标准的关系，配套推荐性标准的制定

本标准所涉及的引用标准均为本行业现行有效的饲料添加剂国家标准及行业标准，强制性标准有 GB 10648《饲料标签》，其余均为推荐性标准。本标准与其它现行法律、法规、规章保持一致。

五、与国际标准化组织、其他国家或者地区有关法律法规和标准的对比分析

收集了国内中国药典 2020 年版二部、GB 1903.14《食品添加剂柠檬酸钙》、GB 34467-2017《饲料添加剂柠檬酸钙》、台湾行政院卫生署第 0950401396 号令及各生产企业的执行标准。国外 JECFA (2002) 食品级柠檬酸钙、美国药典第 34 版、美国食用化学品法典 FCCV 等标准。各标准指标对比见附表 1、附表 2。本文件与 GB 1903.14 比较多了钙和柠檬酸两个测定指标，除了铅和氟卫生指标，其余各个指标已经非常接近；本文件编制小组随机收集市场上食品级柠檬酸钙和饲料级柠檬酸钙按本文件的检查方法，检测结果见附表 4，发现食品级柠檬酸钙常有柠檬酸不足的现象，本文件对柠檬酸的测定使标准的严谨性远高于食品级柠檬酸钙。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

本文件在研制过程中没有重大意见分歧。

七、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织实施、技术措施、过渡办法、实施日期等）

建议按照强制性国家标准管理办法设置自发布日期至实施日期的过渡期，并在过渡期期间，对已生产产品库存销售和已经印刷的包装材料消耗；产品标签重

新根据标准进行修改设计印刷，并与供应商沟通确认；与下游客户沟通修改质量规格协议，修订相关的合同内容；根据企业情况评估是否需要购进或改进技术装备、检测手段等，以配合产品的检测，质量控制。整个改造过程完成，需要 6 个月左右时间。

八、与实施强制性国家标准有关的政策措施

根据《强制性国家标准管理办法》第九条，县级以上人民政府标准化行政主管部门和有关行政主管部门依据法定职责，对强制性国家标准的实施进行监督检查。根据《饲料和饲料添加剂管理条例》第三条规定，国务院农业行政主管部门负责全国饲料、饲料添加剂的监督管理工作。县级以上地方人民政府负责饲料、饲料添加剂管理的部门（以下简称饲料管理部门），负责本行政区域饲料、饲料添加剂的监督管理工作。第四条，县级以上地方人民政府统一领导本行政区域饲料、饲料添加剂的监督管理工作，建立健全监督管理机制，保障监督管理工作的开展。违反该强制性国家标准的行为，依据第 609 号国务院令《饲料和饲料添加剂管理条例》、农业农村部公告第 2625 号《饲料添加剂安全使用规范》、主席令 2000 年第 33 号《中华人民共和国产品质量法》和主席令第 11 号《中华人民共和国标准化法》等相关法律法规相关条款进行处理。

九、是否需要对外通报的建议及理由

国外市场流通的饲料添加剂柠檬酸钙产品，有来自国内企业生产的产品，按照世界贸易组织（WTO）的 TBT 规则，为保证产品公正、公平进行贸易，同时依据《强制性国家标准管理办法》要求，建议对外通报。

十、废止现行有关标准的建议

建议自本标准实施起废止 GB 34467-2017《饲料添加剂 柠檬酸钙》。

十一、涉及专利的有关说明

经检索，本标准不涉及专利。

十二、强制性国家标准所涉及的产品、过程或者服务目录

本文件给出了柠檬酸钙的化学名称、分子式、相对分子质量和结构式，规定了饲料添加剂柠檬酸钙的技术要求、采样、检验规则、标签、包装、运输、贮存和保质期，描述了试验方法。

本文件适用于以柠檬酸和含钙化合物为原料，经化学反应而成的饲料添加剂柠檬酸钙产品。

十三、其它应予说明的事项

无。

参考文献

在标准起草过程中，除了参考柠檬酸钙各种标准文献，还参考了如下文献：

- [1] 《饲料添加剂品种目录》。
- [2] 农业农村部 2625 号公告。
- [3] 周建群.南宁市泽威尔饲料有限责任公司,柠檬酸钙有机饲料添加剂及其制备方法[Z].鉴定日期:2014-08-20。
- [4] 李昌涛,孔玉等.日照金禾博源生化有限公司,柠檬酸钙合成工艺及其晶体形态的研究[Z].鉴定日期:2015-12-30。
- [5] 秦亚楠.柠檬酸及其钙盐结晶过程研究[D].导师：杨志民;龚俊波.天津大学,2014。
- [6] 龚玉琼,钟国清.柠檬酸钙的制备与应用进展[J].精细与专用化学品,2016,24(07):12-16。
- [7] 张海翔,郭宇等.食品补钙添加剂柠檬酸钙的合成工艺研究[J].天津化工,2016,30(3):8-10。
- [8] 孙玉丽,潘喜春等.柠檬酸钙制备及在动物生产中的应用进展[J].粮食与饲料工业,2019,(03):40-44。

- [9] 马保国, 徐立等.有机酸对碳酸钙热分解过程的影响[J].武汉理工大学学报 .
2008 (04)
- [10] 王永军, 王敏.高效液相色谱法测定柠檬酸的含量[J].河北化工. 2006
(07),52-55。

附表 1 柠檬酸钙国内外相关标准比较

标准名称	中国药典 2020 年版二部	美国药典第 34 版	JECFA (2002) 食品级柠檬酸钙	美国食用化学品法典 FCC V	台湾行政院卫生署第 0950401396 号令	GB 1903.14 食品营养强化剂 柠檬酸钙	GB 34467-2017 饲料添加剂 柠檬酸钙	本文件
分子式及分子量	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.49	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot H_2O$ 570.51	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 470.40	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50
性状	为白色结晶性粉末, 无臭、无味。不溶于水或乙醇, 易溶于稀盐酸。	白色粉末, 无臭。微溶于水, 不溶于乙醇。	无臭, 细白色粉末。稍微溶于水, 不溶于乙醇。	白色粉末, 无臭。微溶于水, 不溶于乙醇。	白色粉末, 无臭。微溶于水, 但不溶于乙醇。	白色晶体或结晶性粉末	白色结晶性粉末, 无臭, 无味, 不溶于水或乙醇。	白色结晶性粉末, 无臭, 无味, 不溶于水或乙醇。
鉴别	(1) 柠檬酸呈正反应: 取本品 0.5 g, 加水 10 mL 和 2 mol/L 硝酸溶液 2.5 mL 溶解, 加硫酸汞试液 1 mL, 加热至沸, 加高锰酸钾试液 1 mL, 即生成白色沉淀。 (2) 钙呈正反应: 取本品 0.5 g, 置瓷坩埚中, 在尽可能低的温度下燃烧完全, 放冷, 残渣溶解于水 10 mL 和冰醋酸 1 mL 的混合液中, 滤过, 滤液中加草酸铵试液数	(1) 柠檬酸呈正反应: 0.5 g 样品溶于 10 mL 水及 2.5 mL 2 N 硝酸, 加入硫酸汞试液 1 ml 加热至沸腾。于溶液中再加入高锰酸钾试液, 有白色沉淀生成。 (2) 钙呈正反应: 以尽量低的温度完全灼烧 0.5 g 样品, 然后冷却, 并将残余物溶于 10 mL 的水和 1 mL 冰乙酸的混合液中, 经过滤后再把 10 mL 1 mol/L 草酸铵溶液加入滤液中, 产生	(1) 柠檬酸呈正反应: 500 mg 样品溶于 10 mL 水及 2.5 mL 1.7 N 硝酸, 加入硫酸汞试液 1 ml 加热至沸腾。于溶液中再加入高锰酸钾试液, 有白色沉淀生成。 (2) 钙呈正反应: 以尽量低的温度完全灼烧 0.5 g 样品, 然后冷却, 并将残余物溶于 10 mL 的水和 1 mL 1 mol/L 乙酸的混合液中, 经过滤后再把 10 mL 1 mol/L 草酸铵溶液	(1) 柠檬酸呈正反应: 500 mg 样品溶于 10 mL 水及 2.5 mL 1.7 N 硝酸, 加入硫酸汞试液 1 ml 加热至沸腾。于溶液中再加入高锰酸钾试液, 有白色沉淀生成。 (2) 钙呈正反应: 以尽量低的温度完全灼烧 0.5 g 样品, 然后冷却, 并将残余物溶于 10 mL 的水和 1 mL 1 mol/L 乙酸的混合液中, 经过滤后再把 10 mL 1 mol/L 草酸铵溶液	(1) 柠檬酸呈正反应: 本品 500 mg 溶于水 10 mL 及稀硝酸(硝酸 1 mL 加水 9 mL) 2.5 mL, 加入硫酸汞试液 1 mL 加热至沸腾。于溶液中再加入高锰酸钾试液, 有白色沉淀生成。 (2) 以 300~400 °C 灼烧柠檬酸钙 1 h, 其残渣之钙离子实验呈正反应。	(1) 柠檬酸呈正反应: 将 0.5 g 样品溶于 10 mL 水和 2.5 mL 的 2 mol/L 硝酸的混合液中, 加 1 mL 1 mol/L 硫酸汞, 加热至沸腾, 再加 1 mL 1 mol/L 高锰酸钾溶液, 产生白色的沉淀物。 (2) 钙呈正反应: 以尽量低的温度完全灼烧 0.5 g 样品, 然后冷却, 并将残余物溶于 10 mL 的水和 1 mL 1 mol/L 乙酸的混合液中, 经过滤后再把 10	(1) 柠檬酸呈正反应: 称取 0.5 g 试样溶于 10 mL 水和 2.5 mL 硝酸溶液的混合液中, 加 1 mL 硫酸汞溶液, 加热至沸腾, 再加 1 mL 高锰酸钾溶液, 即产生白色沉淀。 (2) 钙呈正反应: 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 乙酸溶液的混合液中, 过滤, 加 10 mL 草酸铵溶液至滤液中, 即产	(1) 柠檬酸呈正反应: 称取 0.5 g 试样溶于 10 mL 水和 2.5 mL 硝酸溶液的混合液中, 加 1 mL 硫酸汞溶液, 加热至沸腾, 再加 1 mL 高锰酸钾溶液, 即产生白色沉淀。 (2) 钙呈正反应: 称取 0.5 g 试样于瓷坩埚中, 在 550 °C 完全灼烧, 冷却后将残余物溶于 10 mL 水和 1 mL 乙酸溶液的混合液中, 过滤, 加 10 mL 草酸铵溶液至滤液中,

	滴，即生成白色沉淀，沉淀溶解于盐酸。 (3) 本品的红外光吸收图谱应与对照的图谱（光谱集 1168 图）一致。	大容积的白色沉淀，溶解于盐酸中。	加入滤液中，产生大容积的白色沉淀，溶解于盐酸中。 (3) 游离酸碱检测：取 1 克样品，加入 5 毫升水，摇匀 1 分钟，并加入 2 滴酚酞指示剂。不产生粉红色。加入 0.5 毫升 0.1 N 氢氧化钠。产生粉红色。 (4) 草酸盐检测：将 1 克样本溶解于 5 毫升温稀释盐酸中，有不溶物时溶液过滤。加入 2 克醋酸钠，用水稀释至 10 毫升。1 小时内不产生浊度。	加入滤液中，产生大容积的白色沉淀，溶解于盐酸中。		mL 1 mol/L 草酸按溶液加入滤液中，产生大容积的白色沉淀，溶解于盐酸中。	生大量的白色沉淀，此沉淀可溶于盐酸	即产生白色沉淀，此沉淀可溶于盐酸。
柠檬酸钙含量	按干燥品计算，含 $C_{12}H_{10}Ca_3O_{14}$ 不得少于 98.0%。	97.5%~100.5%干基计	$\geq 97.5\%$	97.5%~100.5%干基计	97.0%以上(以干基计)	以干基计 97.5%~100.5%	$\geq 97.0\%$ 以干基计	$\geq 97.0\%$ $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ 以干基计，
柠檬酸含量	/	/	/	/	/	/	$\geq 73.6\%$ 以干基计	$\geq 73.6\%$ 以干基计
钙含量	/	/	/	/	/	/	/	$\geq 23.4\%$ 以干基计
干燥失重	10%~13.3%, 150 °C, 4 h	10%~13.3%, 150 °C, 4 h	10%~14%, 150 °C, 4 h	10%~14%, 150 °C, 4 h	10.0%~14.0%, 150 °C, 4 h	10%~14% , 150 °C, 4 h	$\leq 13.0\%$, 150 °C, 4 h	$\leq 13.0\%$, 150 °C, 至恒重。

重金属 (以 Pb 计)	<0.0001% , 通则 0821 第一法 (限量 法)	0.002%, 限量法			<20 ppm, 限量法			
铅		0.001% (AAS)	≤2 mg/kg (AAS)	<2 mg/kg (AAS)	<10 ppm (AAS)	≤2.0 mg/kg	≤10 mg/kg (AAS)	≤10 mg/kg
总砷	<0.0002% , 通 则 0822 第一法 (限量 法)	<3 ppm	/	/	<4 ppm(以 As ₂ O ₃ 计)	≤3.0 mg/kg	≤3mg/kg	≤3 mg/kg
氟化物(以 F 计)	<0.003% (限量法, 比色)	0.003%以下 (离子 选择电极法)	≤30 mg/kg	0.003%以下 (离子 选择电极法)	<%0.003%	≤ 30 mg/kg(蒸 馏 法)	≤ 50 mg/kg (离子 选择电极法)	≤ 50 mg/kg (离子 选择电极法)
氯化物(以 Cl 计)	/	/	/	/	0.007%以下	/		/
硫酸盐(以 SO ₄ 计)	/	/	/	/	<0.024%	/		/
盐酸不溶物	<0.2%	<0.2%	/	/	<0.06%	/		/

注：JECFA 是：食品添加剂专家联合委员会。JECFA:隶属于 FAO, (Food and Agriculture Organization), 联合国粮农组织和世界卫生组织下的食品添加剂联合专家委员会。

附表 2 饲料级柠檬酸钙各生产企业产品执行标准比较

生产企业	南宁泽威尔饲料 有限责任公司、 日照金禾博源生 化有限公司、如 皋市江北添加剂 有限公司	大自然食品科 技有限公司	广州天科生物 科技有限公司	广州微特加生 物工程有限公 司	连云港树人科 创食品添加剂 有限公司	莱芜泰禾生化 有限公司	济宁和实生物 科技有限公司	三门峡环宇生 化科技有限公 司	广东超聚和生 物科技有限公 司	杭州果谷生物科 技有限公司
执行标准	GB 34467-2017 饲料添加剂 柠 檬酸钙	Q/DZR003-2024	Q/GTKSW 25-2017	Q/WTJ 3-2017	Q/320700SR 06-2017	Q/371200LTS	Q/370883JHS 024-2017	Q/HY004-2023	Q/CJH 04-2024	Q/HGG03-2018
分子式及分子量	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.5	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分子量 570.50	$C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$ 分 子量 570.50
性状	白色结晶性粉 末,无臭,无味, 不溶于水或乙 醇。	白色,结晶性粉 末。	白色或类白色 结晶性粉末。	白色粉末,色泽 一致,无发霉变 质、无结块,有 良好的流动性 粉末	白色晶体或结 晶性粉末。	本品为白色结 晶状颗粒或粉 末,无臭,稍有 吸湿性,微溶于 水,能溶于酸, 几乎不溶于乙 醇,结晶水加热 至于 100℃ 渐 失去水分, 120℃ 时完全失 去水。	白色晶体或结 晶性粉末,无发 霉变质、结块及 异味、异嗅。	白色结晶或类 白色结晶性粉 末。	白色粉末,色泽 一致,无发霉变 质、无结块,有 良好的流动性 粉末。	白色结晶状粉末
鉴别	柠檬酸鉴别 钙鉴别	/	柠檬酸鉴别 钙鉴别	/	/	按 GB 1903.14 的规定执行。	按 GB 1903.14 的规定执行。	/	/	柠檬酸鉴别 钙鉴别

柠檬酸钙含量	≥ 97.0%	≥ 97.5%	≥98.0%	97.5%~100.5%, 按 GB 1903.14—2016 附录 A 中 A.3 规定进行。	97.5%~100.5%, 按 GB 1903.14—2016 附录 A 中 A.3 规定进行。	97.5%~100.5%, 按 GB 1903.14 的规定执行。	97.5%~100.5%, 按 GB 1903.14 的规定执行。	97.5%~100.5%, 按 GB 1903.14—2016 附录 A 中 A.3 规定进行。	≥97.0%, 按 GB 34467 附录 A 中 4.4 规定进行。	≥98.0%
柠檬酸含量	≥ 73.6%	≥ 73.6%	/	/	/	/	/	/	≥73.6%,	/
钙含量	/	/	≥23.6%,	/	/	/	/	/	/	/
干燥失重	≤13.0%,称取约 2g 试样(精确至 0.0001g), 于 150℃ 下干燥 4h,按《中华人民共和国药典》2015 年版附录规定进行。	≤13.0%, 依据 GB 34467。	≤13.3%, 取约 2g 试样(精确至 0.0002g), 于 150℃ 下干燥 4h,按 GB/T 6435 的规定进行测定。	≤14.0%,按 GB 5009.3 中直接干燥法规定进行,干燥温度为 150℃±2℃,干燥时间为 4h。	10.0%~14.0%,按 GB 5009.3 中直接干燥法规定进行,干燥温度为 150℃±2℃,干燥温度为 4h。	10.0%~13.3%,按 GB 1903.14 的规定执行。	10.0%~14.0%,按 GB 1903.14 的规定执行。	10.0%~14.0%,按 GB 5009.3 中直接干燥法规定进行,干燥温度为 150℃±2℃,干燥时间为 4h。	≤ 13.0%, 按 GB3446 中干燥失重的测定。	≤13.3%, 取约 2g 试样(精确至 0.0002g), 于 105℃ 下干燥 4h,按 GB/T 6435 的规定进行测定。
重金属 (以 Pb 计)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	≤ 20 mg/kg, 按 GB/T5009.74-2003 方法进行测定。

铅	≤10 mg/kg, 前处理按 GB/T13080-2004 中 7.1.2.1 的规定进行, 测定按 GB/T13080-2004 中 7.2.7.3 的规定进行。	≤10 mg/kg, 依据 GB 34467。	≤5 mg/kg, 按 GB/T 13080 的规定进行。(湿法消化-盐酸消化法)	≤2 mg/kg, 按 GB/T 13080 进行。	≤2 mg/kg, 按 GB 5009.75 或 GB 5009.12 规定进行。	≤2 mg/kg, 按 GB/T 13080 的规定执行	≤2 mg/kg, 方法 1: 按 GB/T 13080 的规定执行(仲裁法)。方法 2: 按《中华人民共和国兽药典》的规定执行	≤2 mg/kg, 按 GB/T 13080 进行。	≤10.0 mg/kg, 按 GB/T 13080 进行。	/
总砷	≤ 3mg/kg, 前处理按 GB/T13079-2006 中 4.4.1.2 的规定进行, 测定按 GB/T13079-2006 中第 5 章的规定进行。	≤ 3mg/kg, 依据 GB 34467。	≤3 mg/kg, 按 GB/T 13079 的规定进行(氢化物原子荧光光度法-盐酸溶样法)。	≤3 mg/kg, 按 GB/T 13079 进行。	≤3 mg/kg, 按 GB 5009.76 规定进行。	≤3 mg/kg, 按 GB/T 13079 的规定执行。	≤3 mg/kg, 方法 1: 按 GB/T 13079 的规定执行(仲裁法)。方法 2: 按《中华人民共和国兽药典》的规定执行。	≤3 mg/kg, 按 GB/T 13079 进行。	≤3 mg/kg, 按 GB/T 13079 进行。	≤5.0 mg/kg, 称取 1g 试样(称准至 0.001g), 按照 GB/T 13079 饲料中总砷的测定方法测定。
氟化物(以 F 计)	≤50 mg/kg, 按 GB/T 13083 的规定进行。)	≤50 mg/kg, 依据 GB 34467。	≤30 mg/kg, 按 GB/T 13083 的规定进行。	≤ 0.003%, 按 GB/T 13083 进行。	≤30mg/kg, 按 GB 1903.14-2016 附录 A 中 A.4 规定进行。	≤ 0.003%, 按 GB 1903.14 的规定执行。	≤30mg/kg, 按 GB/T 13083 的规定执行。	≤ 0.003%, 按 GB/T 13083 进行。	≤50 mg/kg, 按 GB/T 13083 进行。	/
盐酸不溶物	/	/	/	/	/	/	/	/	/	≤ 0.5%

附表 3 收集样品柠檬酸钙各个项目指标测试结果

A 企业柠檬酸钙各个项目指标测试结果

检测项目	外观	鉴别试验	干燥失重/%	钙(以干基计)/%	柠檬酸钙 ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, 以干基计)/%	柠檬酸(以干基计)/%		粒度(孔径 0.25mm试验筛 通过率) /%	总砷(以As 计), (mg/kg)	铅, (mg/kg)	氟, (mg/kg)
						氧化还原 滴定法	高效液相 色谱法				
指标要求 试样批号	白色 粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	≤ 13.0	≥ 23.4	≥ 97.0	≥ 73.6	≥ 73.6	≥ 95	≤ 3	≤ 10	≤ 50
010231117041	白色 粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.7	23.8	98.8	77.1	76.9	100	0.121	未检出	6
010231121042	白色 粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.6	23.8	98.6	77.3	77.3	100	0.119	未检出	5
010231127043	白色 粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.8	23.7	98.3	78.8	76.6	100	0.205	未检出	11
010231201044	白色 粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.3	23.7	98.3	79.4	77.3	100	0.224	未检出	11
010231204045	白色 粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.5	23.6	98.0	78.5	76.8	100	0.200	未检出	11
010231207046	白色 粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.3	23.9	99.2	76.9	76.6	100	0.261	未检出	13
010231209047	白色 粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.8	23.9	99.2	75.8	77.2	100	0.169	未检出	12
010231211048	白色 粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.6	23.9	99.1	75.9	76.7	100	0.185	未检出	12
010231214049	白色 粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.8	23.8	98.8	76.3	77.6	100	0.084	未检出	7
010231216050	白色 粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.8	23.7	98.3	77.0	77.0	100	0.092	未检出	7
十批平均值	/	/	12.6	23.8	98.7	77.3	77.0	100	0.166	/	9

B 企业柠檬酸钙各个项目指标测试结果

检测项目	外观	鉴别试验	干燥失重/%	钙(以干基计)/%	柠檬酸钙 ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, 以干基计)/%	柠檬酸(以干基计)/%		粒度(孔径 0.25mm试验筛 通过率) /%	总砷(以As 计), (mg/kg)	铅, (mg/kg)	氟, (mg/kg)
						氧化还原 法	高效液相 色谱法				
指标要求	白色 粉末	钙和柠檬酸根离 子均呈正反应	≤ 13.0	≥ 23.4	≥ 97.0	≥ 73.6	≥ 73.6	≥ 95	≤ 3	≤ 10	≤ 50
试样批号											
2024032801	白色 粉末	钙和柠檬酸根离 子均呈正反应	8.80	24.0	99.7	77.3	78.1	100	0.102	未检出	8
2024032901	白色 粉末	钙和柠檬酸根离 子均呈正反应	8.99	24.0	99.4	77.7	78.6	100	0.105	未检出	8
2024033001	白色 粉末	钙和柠檬酸根离 子均呈正反应	9.98	24.0	99.4	77.7	77.9	100	0.096	未检出	9
平均值	/	/	9.26	24.0	99.5	77.6	78.2	100	0.101	/	8

C 企业柠檬酸钙各个项目指标测试结果

检测项目	外观	鉴别试验	干燥失重/%	钙(以干基计)/%	柠檬酸钙 ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, 以干基计)/%	柠檬酸(以干基计)/%		粒度(孔径 0.25mm 试验筛 通过率) /%	总砷(以 As 计), (mg/kg)	铅, (mg/kg)	氟, (mg/kg)
						氧化还原 法	高效液相 色谱法				
指标要求	白色 粉末	钙和柠檬酸根离 子均呈正反应	≤ 13.0	≥ 23.4	≥ 97.0	≥ 73.6	≥ 73.6	≥ 95	≤ 3	≤ 10	≤ 50
试样批号											
20240601	白色 粉末	钙和柠檬酸根离 子均呈正反应	12.6	23.7	98.1	76.2	76.2	100	0.0043	未检出	21
20240602	白色 粉末	钙和柠檬酸根离 子均呈正反应	12.5	23.7	98.1	76.4	76.4	100	0.0042	未检出	19
20240603	白色 粉末	钙和柠檬酸根离 子均呈正反应	12.6	23.7	98.1	76.0	77.0	100	0.0043	未检出	19
平均值	/	/	12.6	23.7	98.1	76.2	76.5	100	0.0043	/	20

D 企业柠檬酸钙各个项目指标测试结果

检测项目	外观	鉴别试验	干燥失重/%	钙(以干基计)/%	柠檬酸钙 ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, 以干基计)/%	柠檬酸(以干基计)/%		粒度(孔径 0.25mm 试验筛 通过率) /%	总砷(以 As 计), (mg/kg)	铅, (mg/kg)	氟, (mg/kg)
						氧化还原法	高效液相色谱法				
指标要求 试样批号	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	≤13.0	≥23.4	≥97.0	≥73.6	≥73.6	≥95	≤3	≤10	≤50
A	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	9.74	23.5	97.3	73.6	76.5	99.0	0.0087	未检出	19
B	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	9.77	23.5	97.6	73.9	76.4	98.9	0.0088	未检出	18
C	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	9.62	23.5	97.4	73.6	76.5	99.0	0.0085	未检出	19
平均值	/	/	9.71	23.5	97.4	73.6	76.5	99.0	0.0087	/	19

注：氧化还原滴定法的测试值偏低，原因可能是碘具有一定的挥发性所致。

附表 4 市场随机抽取产品按本标准检验的相关数据

检测项目	外观	鉴别试验	干燥失重/%	钙(以干基计)/%	柠檬酸钙 ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, 以干基计)/%	柠檬酸(以干基计)/%		粒度(孔径 0.25mm 试验筛 通过率) /%	总砷(以 As 计), (mg/kg)	铅, (mg/kg)	氟, (mg/kg)
						氧化还原法	高效液相色谱法				
指标要求 试样批号	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	≤13.0	≥23.4	≥97.0	≥73.6	≥73.6	≥95	≤3	≤10	≤50
食品级柠檬酸钙	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	11.1	25.5	106	69.7	69.6	100	0.104	未检出	5.9
	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	11.6	24.6	102	74.5	73.5	100	0.340	未检出	9.6

	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	11.1	23.6	97.7	70.4	69.5	100	0.068	未检出	21
	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	11.1	23.7	98.3	70.8	70.2	100	0.069	未检出	20
	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	11.1	23.7	98.1	72.6	72.2	100	0.070	未检出	21
	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	11.8	24.8	102.7	74.5	73.7	100	0.241	未检出	12
饲料级柠檬酸钙	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	11.1	24.0	99.5	77.2	76.7	100	0.110	4.21	6.3
	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.0	24.0	99.7	77.5	77.0	100	0.096	5.62	5.5
	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	11.9	24.0	99.6	76.8	76.2	100	0.088	7.90	4.7
	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	12.1	23.9	99.2	75.9	75.6	100	0.089	7.55	5.3
	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	11.7	24.0	99.3	75.7	76.3	100	0.122	7.90	5.6
	白色粉末	钙和柠檬酸根离子均呈正反应	11.2	24.0	99.7	75.5	75.6	100	0.091	4.32	4.9

