

中华人民共和国国家标准

GB 1903.57—2022

食品安全国家标准

食品营养强化剂 柠檬酸锰

2022-06-30 发布

2022-12-30 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

食品安全国家标准

食品营养强化剂 柠檬酸锰

1 范围

本标准适用于以柠檬酸与硫酸锰、碳酸锰为主要原料,经化学反应制得的食品营养强化剂柠檬酸锰。

2 化学名称、分子式、结构式和相对分子质量

2.1 化学名称

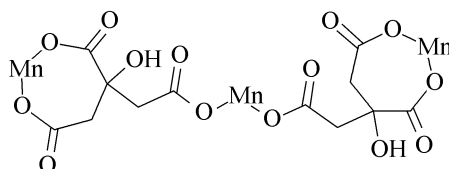
柠檬酸锰

2.2 分子式

$\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (十水合物)

$\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (无水物)

2.3 结构式(无水物)



2.4 相对分子质量

723.17(十水合物)(按 2018 年国际相对原子质量)

543.02(无水物)(按 2018 年国际相对原子质量)

3 技术要求

3.1 感官要求

感官要求应符合表 1 的规定。

表 1 感官要求

项 目	要 求	检 验 方 法
色泽	淡粉色或粉白色	取适量样品置于清洁、干燥的白瓷盘中,在自然光线下观察其色泽和状态
状态	细颗粒	

3.2 理化指标

理化指标应符合表 2 的规定。

表 2 理化指标

项 目	指 标	检验方法
柠檬酸锰含量[以 $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 计,干基], $w/\%$	96.5~104.8	附录 A 中 A.4
干燥失重, $w/\%$		
十水合物	23.0~26.0	附录 A 中 A.5
无水物 \leq	2.0	
总砷(以 As 计)/(mg/kg) \leq	3.0	附录 A 中 A.6
铅(Pb)/(mg/kg) \leq	2.0	附录 A 中 A.7
硫酸盐(以 SO_4 计), $w/\%$ \leq	0.02	附录 A 中 A.8

附录 A

检验方法

A.1 警告

本标准试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,使用时需小心谨慎并按相关规定操作。若溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。在使用挥发性酸时,应在通风橱中进行。

A.2 一般规定

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水及以上试验用水。试验中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。试验中所用溶液在未注明用何种溶剂配制时,均指水溶液。

A.3 鉴别试验

A.3.1 试剂和材料

A.3.1.1 冰乙酸。

A.3.1.2 吡啶。

A.3.1.3 醋酸酐。

A.3.1.4 硫化铵溶液:含量 $\geq 8\%$ 。本试液的灼烧残渣量不得大于 0.05%,遇硫酸镁试液或氯化钙试液不得发生浑浊。如本试液出现明显的硫磺沉淀,则该溶液不能使用。本溶液应盛放于暗棕色小瓶中,装满,存放在阴冷、暗处。

A.3.1.5 盐酸溶液:1 mol/L。量取 8.4 mL 盐酸(36.5%~38.0%),溶于水并定容至 100 mL。

A.3.2 仪器和设备

分析天平:感量为 0.1 g 和 1 mg。

A.3.3 鉴别方法

A.3.3.1 锰离子的鉴别。

A.3.3.1.1 方法提要

锰盐溶液遇硫化铵试液即产生浅橙色沉淀,该沉淀可溶于冰乙酸。

A.3.3.1.2 试样溶液

称取约 1 g(精确至 0.1 g)试样,溶解于 20 mL 1 mol/L 的盐酸溶液中。

A.3.3.1.3 操作步骤

在 20 mL 试样溶液中逐滴加入硫化铵溶液,生成浅橙色沉淀。静置 10 min 后,再逐滴加入冰乙酸,该沉淀可溶解。

A.3.3.2 柠檬酸盐的鉴别

A.3.3.2.1 方法提要

柠檬酸盐在吡啶-醋酸酐中会产生胭脂红色。

A.3.3.2.2 操作方法

在 15 mL 吡啶中加入 5 mg~10 mg(精确至 1 mg)试样,再加入 5 mL 醋酸酐,轻轻摇动,产生胭脂红色。

A.4 柠檬酸锰[Mn₃(C₆H₅O₇)₂]含量的测定

A.4.1 方法提要

在 pH 为 10 的氨-氯化铵缓冲溶液中,以铬黑 T 为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定试样溶液,根据乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的用量,计算以 Mn₃(C₆H₅O₇)₂ 计的柠檬酸锰的含量。

A.4.2 试剂和材料

A.4.2.1 盐酸。

A.4.2.2 氢氧化钠溶液:1 mol/L。

A.4.2.3 氨-氯化铵缓冲溶液:pH≈10。称取氯化铵 67.5 g,溶于适量水,加入 28%氨水 570 mL,用水稀释至 1 000 mL。

A.4.2.4 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液:c(Na₂EDTA)=0.05 mol/L。

A.4.2.5 铬黑 T 指示剂:将 200 mg 铬黑 T 和 2 g 盐酸羟胺(NH₂OH·HCl)溶解在适量甲醇中,用甲醇定容至 50 mL,然后过滤。将溶液保存在避光容器中,两周内使用。

A.4.3 仪器和设备

天平:感量为 1 mg。

A.4.4 分析步骤

称取约 0.35 g 试样(精确至 0.001 g),置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 水和 1 mL 盐酸,同时不断搅拌,在加热板上 75 °C~80 °C 加热,使试样完全溶解。加入 25 mL 0.05 mol/L 乙二胺四乙酸二钠溶液,如果需要,用 1 mol/L NaOH 调节 pH 为 10.0±0.2。加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液和约 8 滴铬黑 T 指示剂。用 0.05 mol/L 乙二胺四乙酸二钠滴定液继续滴定直到纯蓝色即为终点,并且蓝色最少保持 3 min。同时进行空白试验。

A.4.5 结果计算

柠檬酸锰[Mn₃(C₆H₅O₇)₂]含量(以干基计)的质量分数 w_1 按式(A.1)计算。

$$w_1 = \frac{(V - V_0) \times c \times M}{m_1 \times (1 - w_2) \times 3 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

V ——试样溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——EDTA 标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——柠檬酸锰的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol), $[M(\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2) = 543.02]$;

m_1 ——试样的质量,单位为克(g);

w_2 ——试样干燥失重的质量分数,%;

3 ——换算因子;

1 000 ——换算因子。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准。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 0.2%。

A.5 干燥失重

A.5.1 仪器和设备

A.5.1.1 天平:感量为 0.1 mg。

A.5.1.2 真空干燥箱。

A.5.2 分析步骤

称取试样 1.0 g~2.0 g(精确至 0.000 1 g),参照 GB 5009.3 第二法 减压干燥法进行操作。减压干燥真空干燥箱的压力和温度为:压力不超过 20 mm Hg,干燥温度为 135 °C,时间 16 h。

试样的干燥失重,按式(A.2)进行计算。

$$w_2 = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_4} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

m_2 ——称量瓶和试样的质量,单位为克(g);

m_3 ——称量瓶和试样干燥后的质量,单位为克(g);

m_4 ——称量瓶的质量,单位为克(g)。

干燥失重 ≥ 1 g/100 g时,计算结果保留三位有效数字;干燥失重 < 1 g/100 g时,计算结果保留两位有效数字。

A.6 砷的测定

A.6.1 试剂和材料

参照 GB 5009.76。

A.6.2 仪器和设备

参照 GB 5009.76。

A.6.3 操作步骤

试样溶液制备方法为:按 GB 5009.76 称取适量试样(精确至 0.001 g),加入约 10 mL 盐酸,电热板加热直到样品完全溶解。

其他操作按 GB 5009.76 进行。

A.7 铅的测定

A.7.1 试剂和材料

参照 GB 5009.12 第一法、第三法或第四法,或参照 GB 5009.75。

A.7.2 仪器和设备

参照 GB 5009.12 第一法、第三法或第四法,或参照 GB 5009.75。

A.7.3 操作步骤

试样前处理参照 GB 5009.12—2017 中 5.2 试样前处理进行,试样消解只用硝酸。其他操作参照 GB 5009.12—2017 第一法、第三法或第四法,或参照 GB 5009.75 进行。

A.8 硫酸盐的测定

A.8.1 方法提要

在酸性介质中,试样中的硫酸根离子与钡离子生成硫酸钡沉淀,与同法处理的硫酸根标准溶液比较,作限量试验。

A.8.2 试剂和材料

A.8.2.1 硫酸钾。

A.8.2.2 氯化钡。

A.8.2.3 盐酸。

A.8.2.4 过氧化氢。

A.8.2.5 乙醇(95%)。

A.8.2.6 盐酸溶液:1+1。

A.8.2.7 硫酸钾乙醇溶液(0.2 g/L):称取 0.2 g 硫酸钾,溶于 700 mL 水中,用乙醇(95%)稀释至 1 000 mL。

A.8.2.8 硫酸盐(SO₄)标准溶液:0.1 mg/mL。称取 0.181 g 硫酸钾,加水使之溶解,再移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

A.8.2.9 氯化钡溶液:250 g/L。

A.8.3 分析步骤

A.8.3.1 试样溶液:称取 2.0 g 试样(精确至 0.01 g),置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 水,滴加盐酸至试样溶解,加 1 滴过氧化氢使暗色褪去,加热煮沸 2 min,冷却至室温,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用移液管吸取试液 25.0 mL 置于 25 mL 比色管中,加 0.5 mL 盐酸溶液。

A.8.3.2 晶种液:按 0.25 mL 硫酸钾乙醇溶液与 1 mL 氯化钡溶液比例混合,准确放置 1 min。

A.8.3.3 标准溶液:准确取 1.0 mL 硫酸盐标准溶液置于 25 mL 比色管中,加水至刻度,再加 0.5 mL 盐酸溶液。

A.8.3.4 分别取 1.25 mL 晶种液加入到试样溶液和标准溶液比色管中,摇匀,放置 5 min,在黑色背景下,轴向观察,所呈浊度与标准比浊溶液比较。

A.8.4 结果判定

试样溶液所呈浊度不得深于标准比浊溶液,即试样中的硫酸盐不大于 0.02%。