

中华人民共和国国家标准

GB 1903.49—2020

食品安全国家标准

食品营养强化剂 柠檬酸锌

2020-09-11 发布

2021-03-11 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 柠檬酸锌

1 范围

本标准适用于以柠檬酸和氧化锌或碳酸锌为主要原料,经化学合成、精制而得食品营养强化剂柠檬酸锌。

2 化学名称、分子式、结构式和相对分子质量

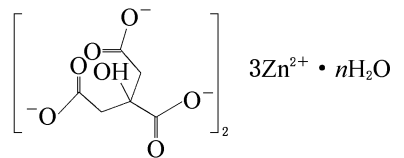
2.1 化学名称

柠檬酸锌

2.2 分子式

$C_{12}H_{10}O_{14}Zn_3 \cdot nH_2O$ ($n=0、2$ 或 3)

2.3 结构式



2.4 相对分子质量

574.34(无水物)(按 2018 年国际相对原子质量)
610.37(二水合物)(按 2018 年国际相对原子质量)
628.38(三水合物)(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	白色	取适量试样置于洁净、干燥的白瓷盘中,在自然光下观察其色泽和状态,嗅其气味
气味	无臭	
状态	晶体或结晶性粉末	

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
	无水物、 二水合物	三水合物	
柠檬酸锌($C_{12}H_{10}O_{14}Zn_3 \cdot 3H_2O$)含量, $w/\%$	—	99.0~103.0	附录 A 中 A.3
锌(Zn)含量(以干基计), $w/\%$	$\geq$ 31.3	—	附录 A 中 A.4
溶解度(25 °C)/(g/100 mL)	$\geq$ —	3.60	附录 A 中 A.5
盐酸不溶物, $w/\%$	$\leq$ —	0.1	附录 A 中 A.6
干燥减量, $w/\%$	$\leq$ —	1.0	GB 5009.3 直接干燥法 ^a
氯化物(以 Cl 计), $w/\%$	$\leq$ —	0.05	附录 A 中 A.7
硫酸盐(以 SO_4 计), $w/\%$	$\leq$ —	0.05	附录 A 中 A.8
溶液澄清度	—	合格	附录 A 中 A.9
铁(Fe)/(mg/kg)	$\leq$ —	50	附录 A 中 A.10
铅(Pb)/(mg/kg)	$\leq$ —	5.0	GB 5009.75 或 GB 5009.12
总砷(以 As 计)/(mg/kg)	$\leq$ —	2.0	GB 5009.76 或 GB 5009.11
镉(Cd)/(mg/kg)	$\leq$ —	5.0	GB 5009.15
^a 干燥温度和时间分别为 105 °C $\pm$ 2 °C 和 2 h。			

附录 A 检验方法

A.1 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。试验中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及其制品,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.2 鉴别试验

A.2.1 试剂和材料

A.2.1.1 盐酸溶液:1+4。

A.2.1.2 硫酸溶液:5%。

A.2.1.3 亚铁氰化钾溶液:100 g/L。临用前制备。

A.2.1.4 高锰酸钾溶液:3.2 g/L。

A.2.1.5 硫酸汞溶液:称取 5 g 氧化汞,先加 40 mL 水,然后缓缓加入 20 mL 浓硫酸,边加边搅拌,再加 40 mL 水搅拌使之溶解。

A.2.1.6 吡啶-醋酐:3+1。

A.2.2 鉴别方法

A.2.2.1 溶解性(无水物、二水合物)

在水中微溶,在盐酸溶液中溶解。

A.2.2.2 锌盐的鉴别

称取约 0.2 g 试样,溶于 20 mL 水,加新配制的 2 mL 亚铁氰化钾溶液,即产生白色沉淀。离心或过滤分离沉淀,在沉淀中加入盐酸溶液,沉淀不溶解。

A.2.2.3 柠檬酸盐的鉴别

A.2.2.3.1 取 5 mL 2 g/L 试样溶液,加硫酸溶液数滴,加热至沸,加高锰酸钾溶液数滴,振摇,紫色即消失;再加入 1 滴硫酸汞溶液,生成白色沉淀。

A.2.2.3.2 取 10 mL 2 g/L 试样溶液,加约 5 mL 吡啶-醋酐,振摇,即生成黄色到红色或紫红色的溶液。

A.3 柠檬酸锌($C_{12}H_{10}O_{14}Zn_3 \cdot 3H_2O$)含量的测定

A.3.1 方法提要

以铬黑 T 为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定试样溶液,根据乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的用量,计算以 $C_{12}H_{10}O_{14}Zn_3 \cdot 3H_2O$ 计的柠檬酸锌的含量。

A.3.2 试剂和材料

A.3.2.1 盐酸溶液: 3 mol/L。

A.3.2.2 氢氧化钠溶液: 1 mol/L。

A.3.2.3 氨-氯化铵缓冲溶液(pH≈10)。

A.3.2.4 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

A.3.2.5 铬黑 T 指示剂。

A.3.3 分析步骤

称取 0.200 g~0.205 g 试样(精确至 0.000 1 g),加水 10 mL,加约 2 mL 盐酸溶液至试样溶解后,加水稀释至约 100 mL,加 10 mL 氢氧化钠溶液、10 mL 氨-氯化铵缓冲液,振摇使之溶解,加铬黑 T 指示剂少许,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时进行空白试验。

A.3.4 结果计算

柠檬酸锌($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Zn}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)含量的质量分数 w_1 ,按式(A.1)计算:

$$w_1 = \frac{(V_1 - V_0) \times c_1 \times M_1}{m_1 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

V_1 ——滴定试样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_0 ——滴定空白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);

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

M_1 ——柠檬酸锌的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol), $[M_1(\frac{1}{3}\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Zn}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})=209.46]$;

m_1 ——试样的质量,单位为克(g);

1 000——换算因子。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.3%。

A.4 锌(Zn)含量(以干基计)的测定

A.4.1 方法提要

以铬黑 T 为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定试样溶液,根据乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的用量,计算以 Zn 计的锌的含量。

A.4.2 试剂和材料

A.4.2.1 氨-氯化铵缓冲溶液(pH≈10)。

A.4.2.2 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

A.4.2.3 铬黑 T 指示剂。

A.4.3 分析步骤

称取 105 °C 下干燥至恒重的试样 0.35 g(精确至 0.000 1 g),加 60 mL 水和 10 mL 氨-氯化铵缓冲液,振摇使溶解,加铬黑 T 指示剂少许,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时进行空白试验。

A.4.4 结果计算

锌(Zn)含量(以干基计)的质量分数 w_2 ,按式(A.2)计算:

$$w_2 = \frac{(V_3 - V_2) \times c_2 \times M_2}{m_2 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

V_3 ——滴定试样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);

c_2 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M_2 ——锌的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol), $[M_2(\text{Zn})=65.38]$;

m_2 ——干燥试样的质量,单位为克(g);

1 000——换算因子。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.3%。

A.5 溶解度的测定

A.5.1 方法提要

加适量试样溶解于 25 °C 100 mL 水中,溶解度为试样质量减去沉淀物质量。

A.5.2 仪器和设备

电子天平:感量为 1 mg。

A.5.3 分析步骤

在 25 °C 100 mL 水中,加入 4 g(精确至 0.001 g)试样,电动搅拌 30 min,若有沉淀,则用恒重的玻璃砂芯漏斗,真空抽滤,用 10 mL 水冲洗 2 次沉淀,过滤,沉淀物在 105 °C ± 2 °C 烘箱内干燥 2 h,冷却称量。

A.5.4 结果计算

试样溶解度按式(A.3)计算:

$$w_3 = m_3 - (m_4 - m_5) \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

w_3 ——试样的溶解度,单位为克每百毫升(g/100 mL);

m_3 ——试样的质量,单位为克(g);

m_4 ——玻璃砂芯漏斗和沉淀物干燥后质量,单位为克(g);

m_5 ——玻璃砂芯漏斗质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的差值不超过算术平均值的 2%。

A.6 盐酸不溶物的测定

A.6.1 试剂和材料

A.6.1.1 盐酸溶液:6 mol/L。

A.6.1.2 玻璃砂芯漏斗:孔径 4 μm~9 μm。

A.6.2 仪器和设备

电子天平:感量为 1 mg。

A.6.3 分析步骤

称取 5 g 试样(精确至 0.001 g),加 10 mL 盐酸溶液和 50 mL 水,磁力加热搅拌 30 min,将所得溶液用经 105 °C±2 °C 干燥 2 h 并冷却称重的玻璃沙芯漏斗,真空抽滤,用 200 mL 水分 5 次冲洗,沉淀物经 105 °C±2 °C 干燥 2 h,冷却称重。

A.6.4 结果计算

盐酸不溶物的质量分数 w_4 ,按式(A.4)计算:

$$w_4 = \frac{m_6 - m_7}{m_8} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

- m_6 ——玻璃砂芯漏斗和盐酸不溶物的质量,单位为克(g);
- m_7 ——玻璃砂芯漏斗的质量,单位为克(g);
- m_8 ——试样的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的差值不超过算术平均值的 5%。

A.7 氯化物(以 Cl 计)的测定

A.7.1 试剂和材料

- A.7.1.1 硝酸溶液:1+9。
- A.7.1.2 硝酸银溶液:17 g/L。
- A.7.1.3 氯化物(Cl)标准溶液:按 GB/T 602 配制后,稀释至每 1 mL 相当于 0.01 mg 氯离子。

A.7.2 分析步骤

称取 0.10 g±0.01 g 试样,置于 50 mL 纳氏比色管中,加适量水及 10 mL 硝酸溶液使其溶解,加 1 mL 硝酸银溶液,用水稀释至 50 mL,摇匀,于暗处放置 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。

标准比浊溶液:量取 5 mL 氯化物标准溶液,置于 50 mL 比色管中。与试样溶液同时同样处理。

A.7.3 结果判定

试样溶液所呈浊度不得深于标准比浊溶液,即试样中的氯化物不大于 0.05%。

A.8 硫酸盐(以 SO₄ 计)的测定

A.8.1 试剂和材料

- A.8.1.1 盐酸溶液:1+4。
- A.8.1.2 氯化钡溶液:250 g/L。
- A.8.1.3 硫酸钾标准溶液:按 GB/T 602 配制后,稀释至每 1 mL 相当于 0.01 mg 硫酸根离子。

A.8.2 分析步骤

称取 $0.10\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 试样,置于 50 mL 纳氏比色管中,加适量水及 2 mL 盐酸溶液使其溶解,加 5 mL 氯化钡溶液,用水稀释至 50 mL,摇匀,于暗处放置 10 min,在黑色背景下,轴向观察,所呈浊度与标准比浊溶液比较。

标准比浊溶液:量取 5 mL 硫酸盐标准溶液,置于 50 mL 比色管中。与试样溶液同时同样处理。

A.8.3 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 0.05%。

A.9 溶液澄清度的测定

A.9.1 试剂和材料

A.9.1.1 硫酸肼:使用前于 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒重。

A.9.1.2 乌洛托品溶液:10%。

A.9.1.3 浊度标准储备液:称取 1.00 g 硫酸肼,加水溶解并稀释至 100 mL。放置 6 h 后,与 100 mL 乌洛托品溶液混合摇匀,避光保存。

A.9.1.4 浊度标准中间液:取浊度标准储备液 15.0 mL,用水稀释至 1 000 mL。所得溶液在光程为 1 cm 时,在 550 nm 的波长处测定,其吸光度应为 0.12~0.15。溶液保存时间不超过 48 h。

A.9.1.5 浊度标准工作液:取浊度标准中间液 2.50 mL,用水稀释至 100 mL。应临用时制备,使用前充分摇匀。

A.9.2 分析步骤

称取 $0.50\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 试样,加 20 mL 水使之溶解,所呈浊度与浊度标准工作液比较。

A.9.3 结果判定

目视试样溶液浊度不得深于浊度标准工作液,即为合格。

A.10 铁(Fe)的测定

A.10.1 试剂和材料

A.10.1.1 过硫酸铵。

A.10.1.2 正丁醇。

A.10.1.3 盐酸溶液:1+3。

A.10.1.4 硫氰酸铵溶液:300 g/L。

A.10.1.5 铁(Fe)标准溶液:0.1 mg/mL。临用前配制成 0.01 mg/mL 铁标准溶液。

A.10.2 分析步骤

称取 0.20 g 试样,置于 50 mL 纳氏比色管中,加 25 mL 水与 4 mL 盐酸溶液,振摇使之溶解后,加 50 mg 过硫酸铵,用水稀释至 35 mL 后,加 3 mL 硫氰酸铵溶液,用水稀释至 50 mL 纳氏比色管,摇匀,所呈颜色与标准比色溶液比较。

标准比色溶液:取 1.0 mL 铁(Fe)标准溶液(0.01 mg/mL),置于 50 mL 纳氏比色管中。与试样溶

液同时同样处理。

如试样溶液与标准比色溶液色调不一致时,可分别移至分液漏斗中,各加正丁醇 20 mL 提取,待分层后,将正丁醇层移置 50 mL 纳氏比色管中,再用正丁醇稀释至 25 mL,比较,试样溶液所呈颜色不得深于标准比色溶液。

A.10.3 结果判定

试样溶液所呈颜色不得深于标准比色溶液,即试样中的铁不大于 50 mg/kg。
