



中华人民共和国国家标准

GB 1903.14—2016

食品安全国家标准

食品营养强化剂 柠檬酸钙

2016-12-23 发布

2017-06-23 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
国家食品药品监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 GB 17203—1998《食品添加剂 柠檬酸钙》。

本标准与 GB 17203—1998 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品营养强化剂 柠檬酸钙”;
- 修改了感官要求;
- 修改了柠檬酸钙含量(以干基计)、干燥减量、铅(Pb)的指标要求;
- 删除了重金属(以 Pb 计)、酸不溶物、溶液澄清度的指标要求和检验方法;
- 修改了鉴别试验方法;
- 干燥减量的检验方法引用相应国家标准;
- 部分检验方法的引用标准调整为最新发布版本。

食品安全国家标准

食品营养强化剂 柠檬酸钙

1 范围

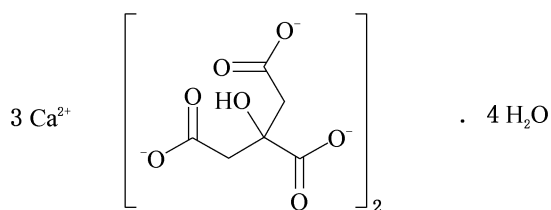
本标准适用于以柠檬酸与碳酸钙(或氧化钙、氢氧化钙)经反应而成的食品营养强化剂柠檬酸钙。

2 化学名称、结构式、分子式和相对分子质量

2.1 化学名称

2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸钙四水合物

2.2 结构式



2.3 分子式

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

2.4 相对分子质量

570.50(按 2011 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	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
柠檬酸钙含量(以干基计), $w/\%$	97.5~100.5	附录 A 中 A.3
干燥减量, $w/\%$	10.0~14.0	GB 5009.3 直接干燥法 ^a
氟化物/(mg/kg) \leq	30	附录 A 中 A.4
铅(Pb)/(mg/kg) \leq	2.0	GB 5009.75 或 GB 5009.12
砷(As)/(mg/kg) \leq	3.0	GB 5009.76
^a 干燥温度为 150 °C,干燥时间为 4 h。		

附 录 A

检验方法

A.1 一般规定

本标准所用试剂和水在未注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用标准溶液、杂质测定用标准溶液、制剂和制品在未注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602 和 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 溶解性试验

试样微溶于水,不溶于乙醇。

A.2.2 沉淀反应

A.2.2.1 试剂和材料

A.2.2.1.1 盐酸。

A.2.2.1.2 乙酸溶液:称取 6.0 g 冰乙酸,加水溶解后定容至 100 mL。

A.2.2.1.3 硫酸汞溶液:称取 29.7 g 硫酸汞,加水溶解后定容至 100 mL。

A.2.2.1.4 高锰酸钾溶液:称取 15.8 g 高锰酸钾,加水溶解后定容至 100 mL。

A.2.2.1.5 草酸铵溶液:称取 3.5 g 草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$,加水溶解后定容至 100 mL。

A.2.2.1.6 硝酸溶液:量取 12.5 mL 浓硝酸,加水稀释至 100 mL。

A.2.2.2 操作步骤

A.2.2.2.1 将 0.5 g 试样溶解于 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,应产生白色沉淀。

A.2.2.2.2 以尽量低的温度完全灼烧 0.5 g 试样,然后冷却,并将残余物溶于 10 mL 的水和 1 mL 乙酸溶液的混合液中,经过滤后再把 10 mL 草酸铵溶液加入滤液中,应产生大量白色沉淀,并可溶解于盐酸中。

A.3 柠檬酸钙含量(以干基计)的测定

A.3.1 试剂和材料

A.3.1.1 盐酸溶液:量取 25 mL 浓盐酸,加水稀释至 100 mL。

A.3.1.2 氢氧化钠溶液:称取 4 g 氢氧化钠,加水溶解后定容至 100 mL。

A.3.1.3 三乙醇胺溶液:量取 38 mL 三乙醇胺,加水稀释至 100 mL。

A.3.1.4 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,再加入 0.1 g 钙羧酸指示剂,研细,混匀。

A.3.1.5 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA}-2\text{Na})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

A.3.2 分析步骤

准确称取 0.35 g~0.40 g 预先在 150 °C 下烘干至恒重的试样,精确至 0.000 1 g,加 10 mL 水和 2 mL 盐酸溶液,溶解后加水稀释至 100 mL,再加 5 mL 三乙醇胺溶液和 15 mL 氢氧化钠溶液,摇匀。用氢氧化钠溶液调节 pH>13,加入约 0.1 g 钙指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色为终点。

A.3.3 结果计算

柠檬酸钙含量(以干基计)的质量分数 w_1 ,按式(A.1)计算:

$$w_1 = \frac{c \times V \times M}{m \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

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

V ——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);

M ——柠檬酸钙的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) $\{M[\frac{1}{3}\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]=166.17\}$;

m ——试样的质量,单位为克(g);

1 000——体积换算系数。

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算术平均值的 0.5 %。

A.4 氟化物的测定

A.4.1 试剂和材料

A.4.1.1 高氯酸。

A.4.1.2 硝酸钍溶液:称取硝酸钍 250 mg,加水溶解后稀释定容至 1 000 mL。

A.4.1.3 茜素磺酸钠溶液:1→1 000。

A.4.1.4 氢氧化钠溶液:称取 0.2 g 氢氧化钠,加水溶解后稀释定容至 1 000 mL。

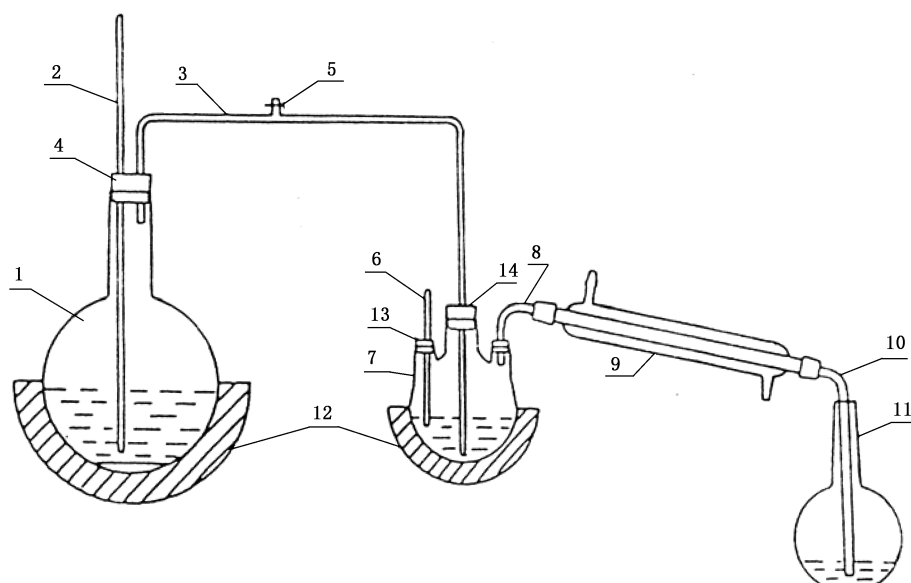
A.4.1.5 盐酸溶液:量取 0.83 mL 盐酸,加水稀释定容至 100 mL。

A.4.1.6 氟化钠标准溶液:精密称取经 105 °C 干燥 1 h 的氟化钠 22.1 mg,置 100 mL 容量瓶中,加水溶解并稀释至刻度,摇匀;精密量取 10 mL,置另一 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。该溶液每 1 mL 相当于含 10 μg 的氟。

A.4.2 仪器和设备

A.4.2.1 蒸馏测氟装置(见图 A.1)。

A.4.2.2 比色管:50 mL。



说明:

- 1 ——蒸汽发生器(1 000 mL 烧瓶);
- 2 ——安全管($\phi 5$ mm);
- 3 ——玻璃管($\phi 5$ mm);
- 4 ——橡皮塞;
- 5 ——三通管和螺丝夹;
- 6 ——温度计($200\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- 7 ——三口瓶(250 mL);
- 8 ——玻璃弯管;
- 9 ——直形冷凝器(500 mm);
- 10 ——玻璃弯管;
- 11 ——容量瓶;
- 12 ——加热套或电炉;
- 13、14 ——橡皮塞。

图 A.1 蒸馏测氟装置示意图

A.4.3 分析步骤

称取试样 2.0 g(精确至 0.1 g),置于 250 mL 三口瓶中(见图 A.1),加 10 粒~20 粒玻璃珠,慢慢加入 5 mL 高氯酸,用 15 mL 水冲洗瓶壁。在三口瓶上装好温度计和玻璃管,并将温度计的水银球和玻璃管插入三口瓶里的试液中,并按测氟示意图将三口瓶与蒸汽发生器和直形冷凝管相连,在蒸汽发生器中加入 500 mL 水,打开螺丝夹,加热至沸腾,关闭螺丝夹,将水蒸气通入三口瓶中,通过电炉使三口瓶液体保持在 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,直到馏出液约为 70 mL 停止蒸馏。用水稀释馏出物至 80 mL,混匀,移取 40 mL 溶液于 50 mL 比色管中,在相同的管中装入 40 mL 水作为对照液,每只管中,加入 0.1 mL 茜素磺酸钠溶液,混匀,滴加氢氧化钠溶液,边搅拌边加到含馏出物的管中,直到试样管呈粉红色与对照管一致,然后,在试样管与对照管中各加入 1 mL 盐酸溶液,混匀。由滴定管以每次 0.05 mL 的量在试样管内加入硝酸钍溶液,使试样溶液变为粉红色。同时在对照管内也精确加入同样体积的硝酸钍溶液,混匀,再用滴定管加入氟化钠标准溶液,使试样管与对照管的颜色一样后,稀释至相同体积,混匀,放置使管内气泡全部消失后比较,在对照管内加 1 滴~2 滴氟化钠标准溶液,溶液颜色发生明显变化(即对照管内溶液颜色明显深于试样管颜色)可确定终点,消耗的氟化钠标准溶液不得超过 3.0 mL,即氟化物含量小于或等于 30 mg/kg。