

# 中华人民共和国国家标准

GB ××××—20××

---

## 食品安全国家标准 食品营养强化剂 柠檬酸锰

(征求意见稿)

20××-××-××发布

20××-××-××实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会 发布  
国家市场监督管理总局

# 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，经化学反应制得食品营养强化剂柠檬酸锰。

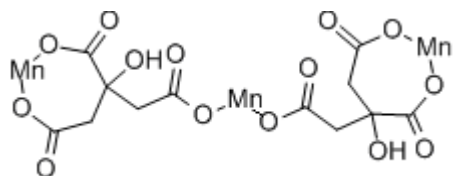
### 2 分子式、结构式和相对分子质量

#### 2.1 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）

#### 2.2 结构式（无水物）



#### 2.3 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	细颗粒固体	

#### 3.2 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
	无水物 ≤	2.0

砷 (As) / (mg/kg)	≤	3.0	附录A中A.6
铅 (Pb) / (mg/kg)	≤	2.0	附录A中A.7
硫酸盐 (以SO <sub>4</sub> 计), w/%	≤	0.02	附录A中A.8

## 附录A

## 检验方法

## A.1 安全提示

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 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.3.1.2 硫化铵溶液：分析纯，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.3.1.3 冰乙酸。

A.3.1.4 吡啶。

A.3.1.5 醋酸酐。

## A.3.2 仪器和设备

分析天平：感量为 0.1 g，感量为 1 mg。

## A.3.3 鉴别方法

## A.3.3.1 锰离子的鉴别

## A.3.3.1.1 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 的盐酸中。

## A.3.3.1.2 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.3.3.1.3 操作步骤

在 20 mL 测试样液中逐滴加入硫化铵溶液，生成浅橙色沉淀。静置 10 分钟后，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 5~10 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（ $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ ）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  $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  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 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液： $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

A.4.2.3 氢氧化钠溶液：1.0 mol/L。

A.4.2.4 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 1000 mL。

A.4.2.5 铬黑 T 试液：将 200 mg 铬黑 T 和 2 g 盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )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，在加热板上大约 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，如果需要，用 1 mol/L NaOH 调节 pH 值为 10.0±0.2。加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液和约 8 滴铬黑 T 指示液。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 分钟。同时进行空白试验。

#### A.4.5 结果计算

柠檬酸锰 ( $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ ) 含量（以干基计）的质量分数  $w_1$ ，按式(A.1)计算：

$$w_1 = \frac{(V - V_0) \times c \times M}{m_1 \times (1 - w_2) \times 3 \times 1000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中：

$V$ ——滴定试样溶液消耗的 EDTA 滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_0$ ——滴定试样空白溶液所消耗的 EDTA 滴定液的体积，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）；

$w_2$ ——实测试样干燥失重的质量分数，%；

3——换算因子；

1000——换算因子。

实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 烘箱。

A.5.1.3 真空干燥箱。

## A.5.2 分析步骤

称取试样1.0~2.0 g（精确至0.0001 g），参照GB 5009.3水分测定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 ℃，时间16小时。

试样的干燥失重，按式(A.2)进行计算：

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

$m_1$ ——称量瓶和试样的质量，单位为克（g）；

$m_2$ ——称量瓶和试样干燥后的质量，单位为克（g）；

$m_3$ ——称量瓶的质量，单位为克（g）；

有效数字保留位数规定参照GB 5009.3水分测定。

## 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0.001g），加入约10 mL盐酸，电热板加热直到样品完全溶解。

其它操作按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第一法或第二法。

### 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第一法或第二法。

### 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。其它操作参照GB 5009.12第一法、第三法或第四法，或参照GB 5009.75第一法或第二法进行。

## 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，作限量实验。

## A.8.2 试剂和材料

A.8.2.1 盐酸。

A.8.2.2 盐酸溶液：1+1（V+V）。

A.8.2.3 过氧化氢。

A.8.2.4 乙醇（95%）。

A.8.2.5 硫酸钾。

A.8.2.6 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1000 mL。

A.8.2.7 硫酸盐（SO<sub>4</sub>）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1000 mL容量瓶中，稀释至刻度。

A.8.2.8 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。用移液管转取试液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分钟。

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分钟，在黑色背景下，轴向观察。试样溶液所呈浊度不得深于标准比浊溶液，该指标即为合格。

---