



中华人民共和国国家标准

GB 1903.6—2015

食品安全国家标准

食品营养强化剂 维生素 E 琥珀酸钙

2015-11-13 发布

2016-05-13 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

食品安全国家标准

食品营养强化剂 维生素 E 琥珀酸钙

1 范围

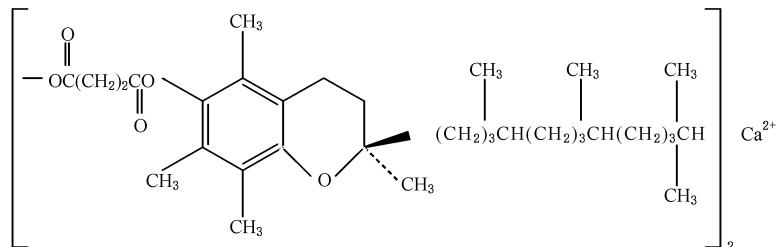
本标准适用于维生素 E(d - α -生育酚)与琥珀酸酐进行酯化反应,再与钙盐反应形成的食品营养强化剂维生素 E 琥珀酸钙。

2 分子式、结构式和相对分子质量

2.1 分子式



2.2 结构式



2.3 相对分子质量

1099.64(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	白色至浅黄色	将适量试样置于清洁、干燥的白瓷盘中,在自然光线下,观察其色泽和状态
状态	颗粒性粉末,无粘结	

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
维生素 E 琥珀酸钙含量(以干基计), w/%	96.0~102.0	附录 A 中 A.4
碱度	符合规定	附录 A 中 A.5
吸光度, $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (286 nm)	36.0~40.0	附录 A 中 A.6
干燥减量,w/%	≤ 2.0	附录 A 中 A.7
α-生育酚,w/%	≤ 0.5	附录 A 中 A.8
氯化物(以 Cl 计),w/%	≤ 0.212	附录 A 中 A.9
比旋光度,[α]_D^{20\text{ °C}} /(^{\circ}) \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}	≥ +24.0	附录 A 中 A.10
砷(As)/(mg/kg)	≤ 2.0	GB 5009.76
铅(Pb)/(mg/kg)	≤ 2.0	GB 5009.12

附录 A

检验方法

A.1 安全提示

本标准的检验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作时应小心谨慎。如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

本标准除另有规定外,所用试剂的纯度应在分析纯以上,所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品,应按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备,实验用水应符合 GB/T 6682—2008 中三级水的规定。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 硝酸呈色反应

A.3.1.1 试剂和材料

A.3.1.1.1 乙酸。

A.3.1.1.2 无水乙醇。

A.3.1.1.3 硝酸。

A.3.1.2 分析步骤

称取试样 0.05 g,加 1 mL 乙酸溶解,加 9 mL 无水乙醇混合,再加 2 mL 硝酸,75 ℃水浴加热 15 min。溶液呈现浅红色至橙色。

A.3.2 钙盐定性反应

A.3.2.1 试剂和材料

A.3.2.1.1 三氯甲烷。

A.3.2.1.2 盐酸:36%~38%。

A.3.2.1.3 氨水:25%~28%。

A.3.2.1.4 碳酸铵。

A.3.2.1.5 草酸铵($C_2H_8N_2O_4 \cdot H_2O$)。

A.3.2.1.6 铬酸钾。

A.3.2.1.7 乙酸。

A.3.2.1.8 10%氨水:量取 400 mL 氨水(A.3.2.1.3)加水稀释至 1 000 mL。

A.3.2.1.9 碳酸铵溶液:称取 20 g 碳酸铵,加 20 mL 10%氨水溶解,加水稀释至 100 mL。

A.3.2.1.10 草酸铵溶液:称取 3.5 g 草酸铵,加水溶解并稀释至 100 mL。

A.3.2.1.11 铬酸钾溶液:称取 10 g 铬酸钾,加水溶解并稀释至 100 mL。

A.3.2.2 分析步骤

- A.3.2.2.1 称取试样 5 g,加入 30 mL 三氯甲烷溶解,再加 10 mL 盐酸,振荡混合,静置 10 min。分取水相约 5 mL,加 10% 氨水进行中和,该溶液作为钙盐定性反应的测试溶液。
- A.3.2.2.2 取铂丝,用盐酸湿润后,蘸取上述测试溶液,在酒精灯无色火焰中燃烧,火焰即呈砖红色。
- A.3.2.2.3 取测试溶液 1 mL 于试管中,加碳酸铵溶液,产生白色沉淀。
- A.3.2.2.4 取测试溶液 1 mL 于试管中,加草酸铵溶液,产生白色沉淀;加乙酸沉淀不溶解,再加盐酸沉淀溶解。
- A.3.2.2.5 取测试溶液 1 mL 于试管中,加 10 滴铬酸钾溶液,加热不产生沉淀。

A.3.3 红外光谱

称取预先干燥(干燥方法见 A.7)后试样 0.08 g,加入 0.2 mL 四氯化碳溶解,以该溶液按 GB/T 6040 液膜法进行试验,与标准谱图比较。红外谱图见图 B.1。

A.4 维生素 E 琥珀酸钙含量的测定

A.4.1 方法提要

维生素 E 琥珀酸钙在乙酸的作用下,水解为维生素 E 琥珀酸酯,再通过高效液相色谱测定,外标法计算维生素 E 琥珀酸钙含量。

A.4.2 试剂和材料

- A.4.2.1 无水乙醇。
- A.4.2.2 乙酸。
- A.4.2.3 甲醇。
- A.4.2.4 维生素 E 琥珀酸酯标准品(Tocopherol acid Succinate, CAS:4345-03-3)。
- A.4.2.5 α -生育酚标准品(Alpha Tocopherol, CAS:10191-41-0)。
- A.4.2.6 乙酸溶液:1+5。
- A.4.2.7 乙醇-乙酸溶液:9 份无水乙醇与 1 份乙酸溶液(A.4.2.6)混合而成。

A.4.3 仪器和设备

高效液相色谱仪:配紫外检测器,或其他等效的检测器。

A.4.4 参考色谱条件

- A.4.4.1 色谱柱: C_{18} 柱,4.6 mm×250 mm,粒径 5 μm 。
- A.4.4.2 流动相:甲醇:水:乙酸=97:2:1。
- A.4.4.3 柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。
- A.4.4.4 流速:2.2 mL/min。
- A.4.4.5 检测波长:284 nm。
- A.4.4.6 进样量:20 μL 。

A.4.5 分析步骤

A.4.5.1 标准溶液的制备

称取维生素 E 琥珀酸酯标准品 50 mg(精确至 0.000 1 g),用乙醇-乙酸溶液(A.4.2.7)溶解并定容

至 50 mL, 摆匀, 作为标准溶液。该标准溶液每毫升含有 1 mg 维生素 E 琥珀酸酯。

A.4.5.2 试样溶液的制备

称取预先干燥(干燥方法见 A.7)的试样 50 mg(精确至 0.000 1 g),用乙醇-乙酸溶液(A.4.2.7)溶解并定容至 50 mL,摇匀,作为试样溶液。

A.4.5.3 系统适用性试验

称取维生素 E 琥珀酸酯标准品 50 mg 和 α -生育酚标准品 50 mg, 用乙醇-乙酸溶液(A.4.2.7)溶解并定容至 50 mL, 摆匀, 作为混合标准溶液。该溶液每毫升分别含有 1 mg 维生素 E 琥珀酸酯和 1 mg α -生育酚标准品。采用 A.4.4 色谱条件下, 多次进样, 对混合标准溶液进行色谱分析。维生素 E 琥珀酸酯和 α -生育酚分离度应不小于 2.0。取混合溶液连续进样 5 次, 维生素 E 琥珀酸酯峰面积的相对标准偏差不得大于 0.8%。

A.4.5.4 测定

在 A.4.4 色谱条件下, 分别对标准溶液和试样溶液进行色谱分析。根据标准溶液和试样溶液色谱图中维生素 E 琥珀酸酯峰面积, 按式(A.1)计算出试样中维生素 E 琥珀酸钙含量。

A.4.6 结果计算

维生素 E 琥珀酸钙含量的质量分数 w_1 , 按式(A.1)计算:

式中：

m_s ——标准溶液中维生素 E 琥珀酸酯的质量,单位为毫克(mg);

m_t ——试样的质量,单位为毫克(mg);

A_t ——试样溶液色谱图中维生素 E 琥珀酸酯的峰面积；

A_s ——标准溶液色谱图中维生素 E 琥珀酸酯的峰面积；

1 099.6——维生素 E 琥珀酸钙的摩尔质量；

1 061.6——维生素 E 琥珀酸酯的摩尔质量。

以两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。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 2%。

A.5 碱度的测定

A.5.1 试剂和材料

A.5.1.1 乙醚。

A.5.1.2 盐酸:36%~38%。

A.5.1.3 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.5.1.4 酚酞指示液:10 g/L。

A.5.2 分析步骤

称取试样 0.20 g, 加 10 mL 乙醚, 2 mL 水, 数滴酚酞指示液和 0.1 mL 的 0.1 mol/L 盐酸溶液, 摆匀。水层应不显红色。

A.6 吸光度的测定

A.6.1 试剂和材料

三氯甲烷。

A.6.2 仪器和设备

分光光度计。

A.6.3 分析步骤

称取试样 0.01 g(精确至 0.000 1 g), 加三氯甲烷溶解并定容至 100 mL, 摆匀, 作为试样溶液。取该试样溶液于 1 cm 比色皿, 以三氯甲烷作为空白对照, 用分光光度计在 286 nm 波长处测定其吸光度。

A.6.4 结果计算

吸光度 $E_{\text{cm}}^{1\%}$ (286 nm) 按式(A.2)计算：

式中：

A ——试样溶液的吸光度；

m ——试样的质量,单位为克(g)。

以两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。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 2%。

A.7 干燥减量的测定

A.7.1 试剂和材料

五氧化二磷。

A.7.2 仪器和设备

真空干燥箱。

A.7.3 分析步骤

准确称取试样1 g~2 g(精确至0.000 1 g)于已恒重的铝制称量瓶,试样平铺于称量瓶底,厚度不得高于5 mm。置真空干燥箱中,用五氧化二磷做干燥剂,常温减压干燥24 h。取出称量瓶,称重。重复以上操作至恒重。

A.7.4 结果计算

干燥减量 w_2 的质量分数按式(A.3)计算:

式中：

m_1 ——干燥前称量瓶和试样的质量,单位为克(g);

m_2 ——干燥后称量瓶和试样的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

以两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。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 10%。

A.8 α -生育酚的测定

A.8.1 试剂和材料

同 A.4.2。

A.8.2 仪器和设备

同 A.4.3。

A.8.3 参考色谱条件

同 A.4.4。

A.8.4 分析步骤

A.8.4.1 标准溶液的制备

称取 α -生育酚标准品 $50 \text{ mg} \pm 0.5 \text{ mg}$,用乙醇-乙酸溶液(A.4.2.7)溶解并定容至 100 mL ,摇匀。准确吸取该溶液 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用乙醇-乙酸溶液(A.4.2.7)溶解并稀释至刻度,摇匀,作为标准溶液。该标准溶液浓度为 5 mg/L 。

A.8.4.2 试样溶液的制备

称取试样 $100 \text{ mg} \pm 0.5 \text{ mg}$,用乙醇-乙酸溶液(A.4.2.7)溶解并定容至 100 mL ,摇匀,作为试样溶液。

A.8.4.3 系统适用性试验

同 A.4.5.3。

A.8.4.4 测定

在 A.4.4 色谱条件下,分别对标准溶液和试样溶液进行色谱分析。记录标准溶液和试样溶液色谱图中 α -生育酚峰面积。

A.8.5 结果判定

试样溶液中 α -生育酚峰面积不得大于标准溶液峰面积(即试样中 α -生育酚含量不大于 0.5%)。

A.9 氯化物(以 Cl 计)的测定

A.9.1 试剂和材料

A.9.1.1 乙酸。

A.9.1.2 乙醚。

A.9.1.3 盐酸: $36\% \sim 38\%$ 。

A.9.1.4 硝酸。

A.9.1.5 硝酸银。

A.9.1.6 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.01 \text{ mol/L}$ 。

A.9.1.7 硝酸溶液:取硝酸 105 mL, 加水稀释至 1 000 mL, 摆匀。

A.9.1.8 硝酸银溶液: 0.1 mol/L 。

A.9.2 测定

称取试样 0.10 g, 加 4 mL 乙酸溶解, 转移至分液漏斗, 加 20 mL 水和 50 mL 乙醚, 充分振荡, 收集水相于 50 mL 比色管; 再向乙醚层加 10 mL 水, 充分振荡, 收集水相并合并。加入 6 mL 硝酸溶液, 用水稀释至刻度, 作为试样溶液。另取 0.6 mL 0.01 mol/L 盐酸标准滴定溶液于 50 mL 比色管中, 加入 6 mL 硝酸溶液, 用水稀释至刻度, 作为对照溶液。分别向试样溶液与对照溶液中加入 1.0 mL 硝酸银溶液, 摆匀, 在暗处放置 5 min。从比色管上方比较两者浊度, 试样溶液浊度不深于对照溶液, 即试样中氯化物含量 $\leq 0.212\%$ 。

A.10 比旋光度的测定

A.10.1 方法提要

通过皂化后再酸化的方法将维生素 E 琥珀酸钙转化为生育酚, 通过正庚烷提取后测定旋光度。

A.10.2 试剂和材料

A.10.2.1 95%乙醇。

A.10.2.2 氢氧化钠。

A.10.2.3 盐酸: $36\% \sim 38\%$ 。

A.10.2.4 正庚烷。

A.10.2.5 铁氰化钾。

A.10.2.6 氢氧化钠饱和溶液。

A.10.2.7 氢氧化钠溶液: 0.2 mol/L 。

A.10.2.8 盐酸溶液: $1+1$ 。

A.10.2.9 10%铁氰化钾溶液:取铁氰化钾 10.0 g, 加氢氧化钠溶液(A.10.2.7)振摇使之溶解, 并稀释至 100 mL。

A.10.2.10 酚酞指示液: 10 g/L 。

A.10.2.11 锥形瓶。

A.10.2.12 回流装置。

A.10.2.13 分液漏斗。

A.10.2.14 玻璃珠。

A.10.3 仪器和设备

采用 GB/T 613 中规定的仪器装置。

A.10.4 测定

称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样于锥形瓶中, 加 10 mL 95%乙醇, 加几粒玻璃珠, 沸水浴加热回流。当溶液煮沸后, 从回流管上端加入 1 mL 氢氧化钠饱和溶液, 用少量水淋洗回流管壁, 回流 30 min, 停止加热。取下锥形瓶, 加数滴酚酞指示液, 用盐酸溶液(A.10.2.8)趁热小心中和直至粉红色消失, 冷

却至室温。将溶液转移至分液漏斗中,用少量95%乙醇洗涤锥形瓶,将洗涤溶液合并至分液漏斗中,再加25 mL正庚烷,塞上瓶塞,振摇1 min,静置分层,弃去下层溶液。加10 mL水至分液漏斗中,塞上瓶塞,振摇,静置直至分层,弃去下层溶液。加10.0 mL 10%铁氰化钾溶液至分液漏斗中,塞上瓶塞,振摇45 s,静置30 min分层。取上层按照GB/T 613中规定的方法测定旋光度。

A.10.5 结果计算

比旋光度值 $[\alpha]_{D}^{20\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 以 $(^{\circ}) \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 表示,按式(A.4)计算:

$$[\alpha]_{D}^{20\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{\alpha V}{L X m \times (1 - D) \times 0.783} \quad (\text{A.4})$$

式中:

α ——试液的旋光度,单位为度($^{\circ}$);

V ——测定溶液的体积,单位为毫升(mL);

L ——测定管的长度,单位为分米(dm);

X ——试样中维生素E琥珀酸钙的含量,%;

m ——试样的质量,单位为克(g);

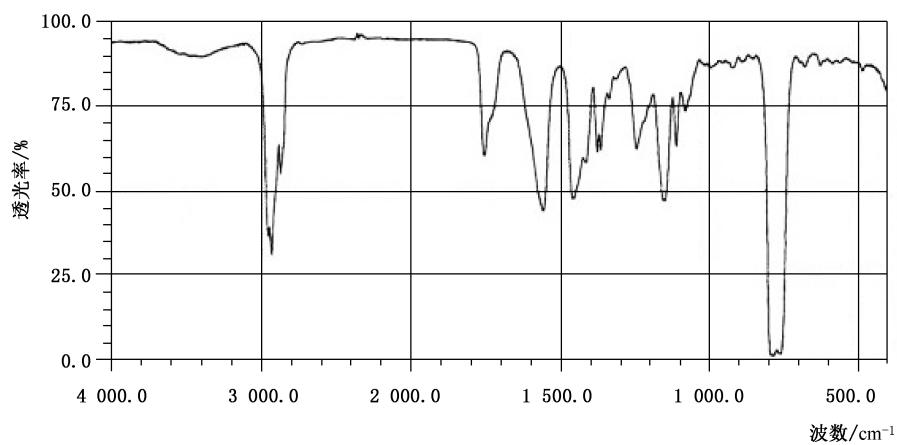
D ——干燥减量,%;

0.783 —— α -生育酚与维生素E琥珀酸钙的换算系数,即861.42/1 099.6。

以两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。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5%。

附录 B
维生素 E 琥珀酸钙的标准红外光谱图

维生素 E 琥珀酸钙的标准红外光谱图见图 B.1。

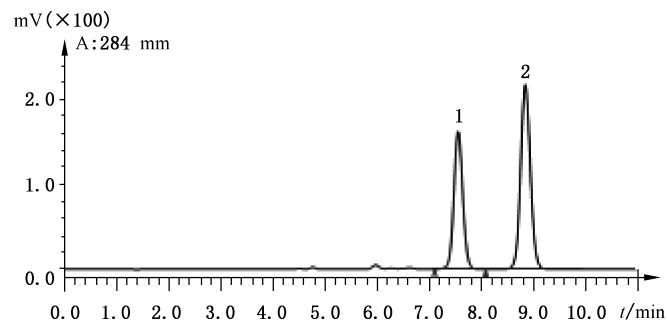


注：谱图来源于日本药典(JP XVII, 2011)。

图 B.1 维生素 E 琥珀酸钙的标准红外光谱图

附录 C
维生素 E 琥珀酸酯及 α -生育酚的高效液相色谱图

维生素 E 琥珀酸酯及 α -生育酚的高效液相色谱图见图 C.1。



说明：

1——维生素 E 琥珀酸酯；

2—— α -生育酚。

图 C.1 维生素 E 琥珀酸酯及 α -生育酚的高效液相色谱图(1 000 mg/L)