



# 中华人民共和国国家标准

GB XXXX—XXXX

## 食品安全国家标准 食品营养强化剂 碳酸铜

(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  
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 碳酸铜

### 1 范围

本标准适用于以碳酸钠或碳酸氢钠、可溶性铜盐为原料制得或以阴极铜（电解铜）、液氨、二氧化碳为原料制得食品营养强化剂碳酸铜。

### 2 化学名称、结构式、分子式和相对分子质量

#### 2.1 化学名称

碱式碳酸铜

#### 2.2 分子式

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

#### 2.3 相对分子质量

221.11（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	绿色	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	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
铜(Cu)含量, w/%	≥ 55.0	附录 A.4
氯化物(以 Cl 计), w/%	≤ 0.05	附录 A.5
硫酸盐(以 SO <sub>4</sub> 计), w/%	≤ 0.05	附录 A.6
盐酸不溶物, w/%	≤ 0.01	附录 A.7
钠(Na)/(mg/kg)	≤ 500	附录 A.8
铁(Fe)/(mg/kg)	≤ 20	附录 A.8
铅(Pb)/(mg/kg)	≤ 10	附录 A.8
锌(Zn)/(mg/kg)	≤ 20	附录 A.8
钙(Ca)/(mg/kg)	≤ 20	附录 A.8
总铬(以 Cr 计)(mg/kg)	≤ 10	附录 A.8
镉(Cd)/(mg/kg)	≤ 6	附录 A.8
总砷(以 As 计)(mg/kg)	≤ 30	附录 A.8
镍(Ni)/(mg/kg)	≤ 50	附录 A.8

## 附录 A

## 检验方法

## A.1 警告

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

## A.2 一般规定

本标准除非另有规定外，所用试剂均指分析纯试剂，所用水为GB/T 6682规定的三级水及以上试验用水，所用标准溶液、杂质测定用标准溶液、制剂和制品均按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。

A.3.1.2 氨水溶液：2+3（V+V）。

A.3.1.3 亚铁氰化钾溶液（100 g/L）：称取10 g亚铁氰化钾 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ，溶解于100 mL水中。此溶液现配现用。

A.3.1.4 盐酸溶液：1+4（V+V）。

A.3.1.5 盐酸溶液：1+2（V+V）。

A.3.1.6 氢氧化钙溶液（3 g/L）：称取氢氧化钙0.3 g，用水溶解并稀释至100 mL。

A.3.1.7 铁片：光亮未生锈。

## A.3.2 仪器和设备

分析天平：感量0.01 g。

## A.3.3 铜的鉴别

A.3.3.1 称取1 g试样，加入20 mL水，加入少量盐酸（A.3.1.1）酸化试样溶液。将一个光亮的未生锈的金属铁片放入酸化后的试样溶液中，在铁片表面会形成红色的金属铜薄膜。

A.3.3.2 称取1 g试样，加入20 mL水，加入过量的氨水溶液（A.3.1.2），先生成蓝色的沉淀，然后转变为深蓝色的溶液。

A.3.3.3 称取1 g试样，加入20 mL水，加入少量盐酸（A.3.1.1）酸化试样溶液，加入亚铁氰化钾溶液（A.3.1.3），生成红棕色沉淀。此沉淀不溶于盐酸溶液（A.3.1.4）。

## A.3.4 碳酸盐的鉴别

取少量试样，加盐酸溶液（A.3.1.5）后可产生气体，该气体通入氢氧化钙溶液（A.3.1.6）中有白色沉淀产生。

## A.4 铜（Cu）含量的测定

## A.4.1 方法提要

在微酸性条件下，试样溶液中加入过量碘化钾与二价铜定量反应，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标

准滴定溶液滴定析出的碘。

#### A. 4. 2 试剂和材料

A. 4. 2. 1 硫酸。

A. 4. 2. 2 碳酸钠饱和溶液（20℃）：称取超过21.5 g碳酸钠，加入100 mL水，至形成固液两相的饱和溶液。

A. 4. 2. 3 乙酸溶液：36→100（V<sub>1</sub>→V<sub>2</sub>）。

A. 4. 2. 4 氟化钠饱和溶液（20℃）：称取超过4.06 g氟化钠，加入100 mL水，至形成固液两相的饱和溶液。

A. 4. 2. 5 碘化钾。

A. 4. 2. 6 硫代硫酸钠标准滴定溶液：c(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)≈0.1 mol/L。

A. 4. 2. 7 淀粉指示液（10 g/L）：称取可溶性淀粉0.50 g，加少许水，调成糊状，倒入50 mL沸水中调匀，煮沸。临用时现配。

#### A. 4. 3 仪器和设备

分析天平：感量0.0001 g。

#### A. 4. 4 分析步骤

称取试样约0.4 g（精确至0.0001 g），置于碘量瓶中，加少量水润湿。加入0.4 mL硫酸（A.4.2.1）溶解试样，加水至约100 mL。逐滴加入碳酸钠饱和溶液（A.4.2.2），直至有微量沉淀为止。加入4 mL乙酸溶液（A.4.2.3），加入2 mL氟化钠饱和溶液（A.4.2.4），再加入3 g碘化钾（A.4.2.5）。用硫代硫酸钠标准滴定溶液（A.4.2.6）滴定至溶液为淡黄色，加入3 mL淀粉指示液（A.4.2.7），继续滴定至乳白色。同时做空白试验。

#### A. 4. 5 结果计算

铜（Cu）含量的质量分数X<sub>1</sub>（%），按式（A.1）计算：

$$X_1 = \frac{C \times (V_1 - V_2) \times M}{1000 \times m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

C——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V<sub>1</sub>——滴定试样溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V<sub>2</sub>——滴定空白溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

M——铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）[M=63.546]；

m——试样的质量，单位为克（g）；

1000——体积换算系数。

计算结果保留三位有效数字。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绝对差值不大于0.3%。

### A. 5 氯化物（以Cl计）的测定

#### A. 5. 1 方法提要

加硝酸溶液溶解样品，在酸性介质中加入硝酸银溶液，氯离子与银离子生成白色的氯化银悬浊液，用目测法与标准溶液比较浊度。

#### A. 5. 2 试剂和材料

A. 5. 2. 1 硝酸溶液：1+1（V+V）。

A. 5.2.2 硝酸银溶液： $c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A. 5.2.3 氯化物标准溶液I (0.1 mg/mL)：按照GB/T 602规定的方法配制。

A. 5.2.4 氯化物标准溶液II (0.01 mg/mL)：吸取氯化物标准溶液I (A.5.2.3) 10.0 mL，加水稀释至100 mL。

A. 5.2.5 不含氯化物的碳酸铜溶液

称取试样1 g (精确至0.01 g) 置于150 mL烧杯中，用少量水润湿，加适量硝酸溶液 (A.5.2.1) 至试样溶解，转移至100 mL容量瓶中，加入5 mL硝酸银溶液 (A.5.2.2)，用水稀释至刻度，摇匀。放置12 h~18 h后，用玻璃砂坩埚 (孔径为5  $\mu\text{m}$ ~15  $\mu\text{m}$ ) 抽滤，收集滤液于试剂瓶中。

A. 5.3 仪器和设备

A. 5.3.1 分析天平：感量0.01 g。

A. 5.3.2 玻璃砂坩埚：滤板孔径为5  $\mu\text{m}$ ~15  $\mu\text{m}$ 。

A. 5.4 分析步骤

称取试样1 g (精确至0.01 g) 置于150 mL烧杯中，用少量水润湿，加适量硝酸溶液 (A.5.2.1) 至试样溶解，转移至100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取10 mL试验溶液，置于50 mL比色管中，加入2 mL硝酸溶液 (A.5.2.1)，加水至约40 mL，加入1 mL硝酸银溶液 (A.5.2.2)，用水稀释至刻度，摇匀，避光放置2 min。试样管与标准管进行比浊。

标准管的制备：吸取10 mL不含氯化物的碳酸铜溶液 (A.5.2.5) 和氯化物标准溶液II (A.5.2.4) 5 mL，与试样管同时同样处理。

A. 5.5 结果判定

如果试样管溶液所呈浊度大于标准管溶液，则试样中氯化物 (以Cl计) 含量 > 0.05%；反之，氯化物 (以Cl计) 含量  $\leq$  0.05%。

A. 6 硫酸盐 (以 $\text{SO}_4$ 计) 的测定

A. 6.1 方法提要

加盐酸溶解样品，在酸性介质中，硫酸根离子与钡离子生成难溶的硫酸钡，当硫酸根离子含量较低时，在一定时间内硫酸钡呈悬浮体，使溶液混浊，加入硫酸盐乙醇溶液作为晶种液，可以使粒子大小适当和均匀，可用于硫酸盐的目视比浊法测定。

A. 6.2 试剂和材料

A. 6.2.1 盐酸。

A. 6.2.2 95%乙醇。

A. 6.2.3 氯化钡溶液 (250 g/L)：称取氯化钡25 g，用水溶解并稀释至100 mL。

A. 6.2.4 乙醇溶液 (30%)：量取95%乙醇 (A.6.2.2) 316 mL，用水稀释至1000 mL。

A. 6.2.5 硫酸钾乙醇溶液 (0.2 g/L)：称取硫酸钾0.02 g，用乙醇溶液 (A.6.2.4) 溶解并稀释至100 mL。

A. 6.2.6 硫酸盐标准溶液I (0.1 mg/mL)：按照GB/T 602规定的方法配制。

A. 6.2.7 硫酸盐标准溶液II (0.01 mg/mL)：吸取硫酸盐标准溶液I (A.6.2.6) 10.0 mL，用水稀释至100 mL。

A. 6.2.8 不含硫酸盐的碳酸铜溶液

称取试样1 g (精确至0.01 g) 置于150 mL烧杯中，用少量水润湿，加适量盐酸 (A.6.2.1) 至试样溶解，转移至100 mL容量瓶中，加入10 mL 95%乙醇，在不断振摇下滴加5 mL氯化钡溶液 (A.6.2.3)，用水稀释至刻度，摇匀。放置12 h~18 h后，用玻璃砂坩埚 (孔径为5  $\mu\text{m}$ ~15  $\mu\text{m}$ ) 抽滤，收集滤液于试剂瓶中。

A. 6.3 仪器和设备

A. 6. 3. 1 分析天平：感量0.01 g。

A. 6. 3. 2 玻璃砂坩埚：滤板孔径为5 μm~15 μm。

#### A. 6. 4 分析步骤

称取试样1 g（精确至0.01 g）置于150 mL烧杯中，用少量水润湿，加适量盐酸（A.6.2.1）至试样溶解，转移至100 mL容量瓶中，加入10 mL 95%乙醇，用水稀释至刻度，摇匀。将0.25 mL硫酸钾乙醇溶液（A.6.2.5）与1 mL氯化钡溶液（A.6.2.3）置于25 mL比色管中，放置1 min后，加入10 mL试验溶液，加入0.5 mL盐酸（A.6.2.1），用水稀释至刻度，摇匀，放置2 min。试样管与标准管进行比浊。

标准管的制备：吸取10 mL不含硫酸盐的碳酸铜溶液（A.6.2.8）和硫酸盐标准溶液II（A.6.2.7）5 mL，与试样管同时同样处理。

#### A. 6. 5 结果判定

如果试样管溶液所呈浊度大于标准管溶液，则试样中硫酸盐（以SO<sub>4</sub>计）含量 > 0.05%；反之，硫酸盐（以SO<sub>4</sub>计）含量 ≤ 0.05%。

### A. 7 盐酸不溶物的测定

#### A. 7. 1 方法提要

试样溶于盐酸溶液后，经过滤、洗涤、烘干、称重后确定盐酸不溶物。

#### A. 7. 2 试剂和材料

盐酸溶液：1+1（V+V）。

#### A. 7. 3 仪器和设备

A. 7. 3. 1 分析天平：感量0.0001g。

A. 7. 3. 2 玻璃砂坩埚：滤板孔径为5 μm~15 μm。

A. 7. 3. 3 电热恒温干燥箱：温度可控制在105 °C±2 °C。

#### A. 7. 4 分析步骤

称取试样50 g（精确至0.0001 g），置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入200 mL盐酸溶液，不断搅拌直至可溶部分完全溶解。用已于105 °C±2 °C下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚抽滤，并用水洗至中性。将玻璃砂坩埚和盐酸不溶物在105 °C±2 °C电热恒温干燥箱中干燥至质量恒定。

#### A. 7. 5 结果计算

盐酸不溶物的质量分数X<sub>2</sub>（%），按式（A.2）计算：

$$X_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

*m*<sub>1</sub>——盐酸不溶物及玻璃砂坩埚干燥后的质量，单位为克（g）；

*m*<sub>2</sub>——玻璃砂坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*——试样的质量，单位为克（g）。

计算结果保留三位有效数字。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绝对差值不大于0.002 %。

### A. 8 钠、铁、铅、锌、钙、总铬、镉、总砷、镍的测定

#### A. 8. 1 方法提要

试样加硝酸溶解后，用钇标准溶液作内标，在电感耦合等离子体原子发射光谱仪相应的波长处测量其光谱强度，采用内标法计算元素的含量。

## A.8.2 试剂和材料

A.8.2.1 盐酸：优级纯。

A.8.2.2 盐酸溶液：1+99 (V+V)。

A.8.2.3 钇标准储备液：1 mL溶液含钇 (Y) 1 mg。

准确称取0.1270 g 三氧化二钇 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，溶于少量盐酸 (A.8.2.1) 中，用盐酸溶液 (A.8.2.2) 稀释定容至100 mL。

A.8.2.4 硝酸：优级纯。

A.8.2.5 氩气：纯度大于99.9%。

A.8.2.6 钇标准使用液：1 mL溶液含钇 (Y) 1 μg。

用移液管移取1 mL钇标准储备液 (A.8.2.3)，置于1000 mL容量瓶中，用一级水稀释至刻度，摇匀。

A.8.2.7 混合标准溶液：1 mL溶液含钠、铁、铅、锌、钙、铬、镉、砷、镍各0.01 mg。

用移液管各移取10 mL按GB/T 602配制的钠、铁、铅、锌、钙、铬、镉、砷、镍标准储备液，置于同一100 mL容量瓶中，用一级水稀释至刻度，摇匀。

## A.8.3 仪器和设备

A.8.3.1 分析天平：感量0.0001 g。

A.8.3.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES)。

## A.8.4 分析步骤

### A.8.4.1 试样溶液的制备

称取试样0.5 g~1 g (精确至0.0001 g)，用少量水润湿并分散试样，缓慢加入硝酸 (A.8.2.4) 至试样完全溶解，溶解后转移至100 mL容量瓶中，用一级水稀释至刻度，摇匀。

同时做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试样溶液相同。

### A.8.4.2 工作曲线的绘制

分别用移液管移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL混合标准溶液 (A.8.2.7)，置于5个100 mL容量瓶中，分别加入5 mL硝酸，用一级水稀释至刻度，摇匀。

从待测元素每个标准溶液的光谱强度中减去标准空白溶液的光谱强度，以每个标准溶液中待测元素的质量浓度为横坐标，对应的光谱强度为纵坐标分别绘制各待测元素的标准曲线。

### A.8.4.3 测定

在电感耦合等离子体原子发射光谱仪最佳的测定条件下，按表3推荐的待测元素测定波长，测定钠、铁、铅、锌、钙、铬、镉、砷、镍元素的钇内标的推荐校正谱线为242.219 nm，利用标准曲线法测定各待测元素的光谱强度，通过仪器自动计算出各元素的浓度。

表3 推荐的待测元素测定波长

杂质元素	钠	铁	铅	锌	钙	铬	镉	砷	镍
测定波长 (nm)	588.995	238.204	220.353	206.200	317.933	267.716	214.440	188.979	231.604

## A.8.5 结果计算

金属元素含量的质量分数X<sub>3</sub> (mg/kg)，按式 (A.3) 计算：

$$X_3 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times f \times 1000}{m \times 1000} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查得试验溶液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ )；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查得空白试验溶液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ )；

$V$ ——试样消化液定容体积，单位为毫升 (mL)；

$f$ ——试样稀释倍数；

$m$ ——试样的质量，单位为克 (g)。

计算结果保留三位有效数字。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绝对差值：钠含量不大于50mg/kg，铁含量不大于2 mg/kg，铅含量不大于4 mg/kg，锌含量不大于6 mg/kg，钙含量不大于2 mg/kg，铬含量不大于6 mg/kg，镉含量不大于2 mg/kg，砷含量不大于10 mg/kg，镍含量不大于1.2 mg/kg。

---