



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 碳酸锰 (征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 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 碳酸锰

1 范围

本标准适用于以硫酸锰和碳酸氢铵等为原料，经化学合成制得的食品营养强化剂碳酸锰。

2 分子式、相对分子质量

2.1 分子式



2.2 相对分子质量

114.95（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	浅红色至浅棕色	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	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
碳酸锰含量（以 MnCO_3 计），w/%	\geq 90.0	附录A中A.4
氯化物（以Cl计），w/%	\leq 0.01	附录A中A.5
硫酸盐（以 SO_4 计），w/%	\leq 0.5	附录A中A.6
总砷（以As计）/（mg/kg）	\leq 3.0	GB 5009.11或GB 5009.76
铅（Pb）/（mg/kg）	\leq 2.0	GB 5009.12或GB 5009.75

附录 A

检验方法

A.1 操作提示

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照相关规定操作。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，要在通风橱中进行。

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 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 试剂和溶液

A.3.1.1 盐酸。

A.3.1.2 乙酸。

A.3.1.3 硝酸。

A.3.1.4 盐酸溶液：取盐酸（A.3.1.1）50.0 mL，加水稀释至 100 mL，摇匀，即得。

A.3.1.5 硝酸溶液：取硝酸（A.3.1.3）25.0 mL，加水稀释至 100 mL，摇匀，即得。

A.3.1.6 硫化铵。

A.3.1.7 铋酸钠。

A.3.1.8 氢氧化钙饱和溶液：称取约 3 g 氧化钙，精确至 0.1 g，置于试剂瓶中，加入 1 000 mL 水，盖上瓶塞，用力振摇后，放置澄清，使用时取上层清液。

A.3.2 鉴别方法

A.3.2.1 锰鉴别

A.3.2.1.1 称取 1 g 试样，滴加盐酸溶液至样品完全溶解，然后继续加入盐酸溶液成为 20 mL 测试样液，再逐滴加入硫化铵，产生橙红色沉淀，静置 10 分钟后，再逐滴加入冰乙酸，沉淀逐渐溶解。

A.3.2.1.2 称取 1 g 试样，溶解于硝酸溶液，加少许铋酸钠粉末产生紫红色。

A.3.2.2 碳酸根鉴别

称取 1 g 试样，加水 100 mL，在试液中滴加盐酸溶液，放出无色无味气体，通入氢氧化钙饱和溶液中，溶液先呈白色混浊液，继续通气混浊变清。

A.4 碳酸锰含量的测定（硫酸亚铁铵滴定法）

A.4.1 原理

试料在磷酸介质中，加入高氯酸将锰氧化成三价，以 *N*-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，据滴定试料与空白试验所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的差值计算碳酸锰含量。

A.4.2 试剂和材料

A.4.2.1 磷酸。

A. 4. 2. 2 硝酸。

A. 4. 2. 3 盐酸。

A. 4. 2. 4 高氯酸。

A. 4. 2. 5 硫酸：1+1 (V+V)。

A. 4. 2. 6 硫酸：5+95 (V+V)。

A. 4. 2. 7 硫酸：1+4 (V+V)。

A. 4. 2. 8 重铬酸钾标准溶液[$c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)=0.040\ 00\ mol/L$]：称取 1.9615 g 基准重铬酸钾（预先在 150 °C

干燥 2 h 并在干燥器中冷却至室温），置于 250 mL 烧杯中，加适量水溶解，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

A. 4. 2. 9 硫酸亚铁铵标准滴定溶液[$c(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O\approx 0.04\ mol/L$]，每次使用前进行标定。

A. 4. 2. 9. 1 配制

称取 15.68 g 硫酸亚铁铵溶于 1 000 mL 硫酸（A.4.2.6）中，混匀。

A. 4. 2. 9. 2 标定

移取 25.00 mL 重铬酸钾标准溶液置于 250 mL 锥形瓶中，加入 40 mL 硫酸（A.4.2.7）、5 mL 磷酸，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至橙黄色消失，滴加 2 滴 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液，继续小心滴至溶液刚呈绿色即为终点。

按式（A.1）计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液对碳酸锰的滴定度 T_1 ，单位为克每毫升（g/mL）；

$$T_1 = \frac{c \times V_1 \times m_1 \times 10^{-3}}{V_2 - V_3} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

T_1 ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液对碳酸锰的滴定度，单位为克每毫升（g/mL）；

c ——重铬酸钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——25.00，移取的重铬酸钾标准溶液体积，单位为毫升（mL）；

m_1 ——114.95，碳酸锰的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

V_2 ——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_3 ——滴定空白时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

10^{-3} ——计算因子。

A. 4. 2. 9. 3 空白值的测定

移取 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液置于 250 mL 锥形瓶中，加入 40 mL 硫酸（A.4.2.7）、5 mL 磷酸，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至橙黄色消失，滴加 2 滴 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液，继续小心滴至溶液刚呈绿色即为终点，记录体积 V_4 。再移取 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液于上述锥形瓶中，再用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至终点，记录体积 V_5 。其两次滴定分别消耗硫酸亚铁铵体积之差（ $V_5 - V_4$ ）即为空白值 V_3 。

A. 4. 2. 10 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液，0.2 g/L：称取 0.2 g *N*-苯代邻氨基苯甲酸溶于少量水中，加 0.2 g 碳酸钠，低温加热溶解后，加水至体积为 1 000 mL，混匀。

A. 4. 3 分析步骤

A. 4. 3. 1 分析次数

对同一试样至少进行两次重复性分析。

A. 4. 3. 2 试料量

称取干燥试样 0.20 g（精确至 0.0001 g）。

A. 4. 3. 3 空白试验

随同试料进行空白试验，滴定时按照 A.4.2.9.3 进行，但不加硫酸和磷酸，记录 V_6 。

A.4.3.4 测定

称取试样 0.20 g（精确至 0.0001 g），置于 250 mL 锥形瓶中，用少量水润湿试样，并小心摇动使试样散开，加入 5 mL 盐酸，摇匀，加 20 mL 磷酸，摇匀。然后加热溶解至微沸，趁热加入 5 mL 硝酸，边加边摇，加完后充分摇动锥形瓶，加热至冒微烟（液面平静），取下，加入 2 mL 高氯酸，边加边摇，加热至溶液液面平静，使二价锰氧化完全，取下。

将上述溶液冷却至 70 °C，加水 50 mL，边加边摇，加完后充分摇动溶解盐类，流水冷却至室温。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至浅红色，滴加 2 滴 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指标液，继续滴定至亮黄色即为终点，记录体积 V_7 。

A.4.4 结果计算

按式 (A.2) 计算样品中碳酸锰含量（质量分数） w ，以 % 表示：

$$w = \frac{(V_7 - V_6) \times T_1}{m_2} \times 100 \quad (\text{A.2})$$

式中：

T_1 ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液对碳酸锰的滴定度，单位为克每毫升（g/mL）；

V_7 ——滴定所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_6 ——滴定空白时所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m_2 ——试料量，单位为克（g）；

100——计算因子。

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 0.30 %。

A.5 氯化物含量的测定（目视比浊法）

A.5.1 方法提要

加硝酸溶解样品，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，与同时、同样处理的标准比浊溶液进行对比。

A.5.2 试剂和溶液

A.5.2.1 30 % 过氧化氢溶液。

A.5.2.2 硝酸。

A.5.2.3 硝酸溶液：1+3（V+V）。

A.5.2.4 硝酸银溶液：17 g/L。

A.5.2.5 氯化物标准溶液：1 mL 溶液含有氯（Cl⁻）0.01 mg，按照 GB/T 9729-2007 要求配制。

A.5.3 分析步骤

称量 1.00 g 试样，精确到 0.01 g，置于烧杯中，以少量水润湿，滴加硝酸溶液至试样溶解，加 1 滴过氧化氢使暗色褪去，转移到 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀（必要时过滤）。用移液管移取 10 mL 试液置于 25 mL 比色管中，加 1 mL 硝酸溶液，1 mL 硝酸银溶液，用水稀释到刻度，摇匀，放置 2 min，于黑背景下与标准比浊溶液比对。

标准比浊溶液：移取氯化物标准溶液 1 mL，置于 25 mL 比色管中，加水至 10 mL，从“加 1 mL 硝酸……”开始与试样同时同样处理。

试样溶液所呈浊度应不得深于标准比浊溶液，否则视为不合格。

A.6 硫酸盐含量的测定（目视比浊法）

A. 6.1 方法提要

加盐酸溶液使样品溶解，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，因此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 30 %过氧化氢。

A. 6.2.2 盐酸。

A. 6.2.3 盐酸溶液：1+1 (V+V)。

A. 6.2.4 硫酸盐乙醇溶液：0.148 g/L。

称取 0.148 g 于 105 ~110 °C 下干燥至质量恒定的无水硫酸钠，溶于 95 %乙醇溶液中，并用 95 %乙醇溶液稀释至 1 000 mL。

A. 6.2.5 氯化钡溶液：250 g/L

A. 6.2.6 硫酸盐标准溶液：1 mL 溶液含硫酸盐 (SO_4^{2-}) 0.10 mg。

A. 6.3 分析步骤

称取 1.00 g 试样，精确到 0.01 g，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 水，滴加盐酸溶液至试样完全溶解，加 30 %过氧化氢使暗色褪去。加热煮沸 2 min，冷却至室温，全部转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管转取试液 2.0 mL 置于 50 mL 烧杯中，加水至 25 mL，加 0.5 mL 盐酸溶液。

标准比浊溶液：移取 1.0 mL 硫酸盐标准溶液置于烧杯中，加水至 25 mL，加 0.5 mL 盐酸溶液。

在两支比色管中分别加入 0.25 mL 硫酸盐乙醇溶液和 1 mL 氯化钡溶液，准确放置 1 min，将烧杯中的试液和标准溶液分别倒入比色管中摇匀，放置 10 min。

试样溶液所呈浊度应不得深于标准比浊溶液，否则视为不合格。