



中华人民共和国国家标准

GB 1903.64—2023

食品安全国家标准 食品营养强化剂 氯化锰

2023-09-06 发布

2024-03-06 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 氯化锰

1 范围

本标准适用于以电解锰或碳酸锰为原料,与盐酸反应后经纯化制得的食品营养强化剂氯化锰。

2 化学名称、分子式和相对分子质量

2.1 化学名称

四水合氯化锰

2.2 分子式

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.3 相对分子质量

197.90(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	粉红色至玫瑰红色	取适量试样,均匀置于清洁、干燥的白瓷盘或透明烧杯中,在自然光下观察其色泽和状态
状态	半透明不规则晶体	

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
氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)含量(以干基计), $w/\%$	98.0~102.0	附录 A 中 A.3
干燥减量, $w/\%$	36.0~38.5	附录 A 中 A.4
水不溶物, $w/\%$	≤ 0.005	附录 A 中 A.5
pH(50 mg/mL)	4.0~6.0	GB/T 9724
硫酸盐(以 SO_4 计), $w/\%$	≤ 0.005	附录 A 中 A.6
硫化铵不沉淀物, $w/\%$	≤ 0.2	附录 A 中 A.7
铁(Fe)/(mg/kg)	≤ 5	附录 A 中 A.8
铅(Pb)/(mg/kg)	≤ 4.0	GB 5009.12 或 GB 5009.75
锌(Zn)	通过试验	附录 A 中 A.9

附录 A

检验方法

警告：本标准部分检验过程采用了强酸试剂，请谨慎操作，避免人体伤害事件发生。

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、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 试剂和材料

A.2.1.1 硫化铵溶液(质量分数大于 8 %)。

A.2.1.2 乙酸。

A.2.1.3 硝酸。

A.2.1.4 硝酸银溶液(10 g/L)：称取 1 g 硝酸银(精确到 0.01 g)，加水溶解并定容至 100 mL。

A.2.1.5 氨水溶液(10 %)：量取 40 mL 浓氨水，加水稀释至 100 mL。

A.2.2 分析方法

A.2.2.1 锰离子鉴别

称取约 0.5 g 试样，加 10 mL 水溶解，加入硫化铵溶液(A.2.1.1)，产生浅橙色沉淀，此沉淀应溶于乙酸(A.2.1.2)。

A.2.2.2 氯离子鉴别

称取约 0.5 g 试样，加 10 mL 水溶解，加硝酸银溶液(A.2.1.4)即产生白色沉淀，此沉淀应不溶于硝酸(A.2.1.3)，溶于过量的氨水溶液(A.2.1.5)中。

A.3 氯化锰含量(以干基计)的测定

A.3.1 方法原理

在 pH 值为 10 的氨水-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(EDTA)标准溶液滴定，根据乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的用量，计算氯化锰的含量。

A.3.2 试剂和材料

A.3.2.1 盐酸羟胺溶液：10 %。

A.3.2.2 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液： $c(\text{EDTA})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.3.2.3 氨水-氯化铵缓冲液：称取 54 g 氯化铵，溶于水，加 350 mL 氨水，稀释至 1 000 mL(pH≈10)。

A.3.2.4 铬黑 T 指示液：5 g/L。

A.3.3 仪器和设备

电子天平，精度为 0.000 1 g。

A.3.4 分析步骤

称取 4 g 试样(精确至 0.000 1 g),加水溶解并定容至 250 mL。量取 25 mL 溶液,加入 10 mL 盐酸羟胺溶液(A.3.2.1)、10 mL 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(A.3.2.2)、25 mL 氨水-氯化铵缓冲液(A.3.2.3)、5 滴铬黑 T 指示剂(A.3.2.4),混匀,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(A.3.2.2)滴定至蓝色,即为终点。

同时同样做空白试验,空白溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试样溶液相同。

A.3.5 结果计算

氯化锰含量以氯化锰(MnCl_2)的质量分数 w_1 计,按式(A.1)计算。

$$w_1 = \frac{(V - V_0) \times c \times M}{1\,000 \times m_1 \times (1 - w_2) \times \frac{25}{250}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

V ——滴定试样溶液消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白溶液消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

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

M ——氯化锰(MnCl_2)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)($M=125.84$);

m_1 ——试样质量,单位为克(g);

w_2 ——试样的干燥减量,单位为%;

25/250 ——250 mL 中取 25 mL 测定的换算。

计算结果表示到小数点后 1 位,取平行测定结果的算术平均值为测定结果,2 次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

A.4 干燥减量的测定

A.4.1 仪器和设备

A.4.1.1 电热恒温干燥箱。

A.4.1.2 称量皿。

A.4.1.3 电子天平,精度为 0.000 1 g。

A.4.2 分析方法

称取 2 g 粉碎试样(精确至 0.000 1 g),置于在 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至质量恒定的称量皿中,于 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h 后,将温度升至 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,继续干燥 24 h。取出,置于干燥器中冷却至室温,称量。

A.4.3 结果计算

干燥减量以质量分数 w_2 计,按式(A.2)计算。

$$w_2 = \left(1 - \frac{m_2 - m_3}{m_4}\right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中:

m_2 ——干燥后试样及称量皿质量的数值,单位为克(g);

m_3 ——称量皿质量的数值,单位为克(g);

m_4 ——试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后 1 位,取平行测定结果的算术平均值为测定结果,2 次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

A.5 水不溶物含量的测定

A.5.1 方法原理

称取一定量的试样溶于水,经过滤后,残渣在一定的温度条件下烘干至恒重,称量后,计算水不溶物含量。

A.5.2 仪器和设备

A.5.2.1 玻璃砂芯坩埚:G4。

A.5.2.2 电热恒温干燥箱。

A.5.2.3 电子天平,精度为 0.000 1 g。

A.5.3 分析步骤

称取 20 g 试样(精确至 0.000 1 g),溶于 200 mL 水中。蒸气浴加热 1 h 后,趁热用经 105 °C ± 2 °C 干燥 1 h 的玻璃砂芯坩埚过滤,并用热水洗涤坩埚 2 次。将坩埚置于 105 °C ± 2 °C 干燥箱中干燥 1 h,冷却后称重。

A.5.4 结果计算

水不溶物含量以质量分数 w_3 计,按式(A.3)计算。

$$w_3 = \frac{m_5}{m_6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

m_5 ——干燥后不溶物的质量,单位为克(g);

m_6 ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后 4 位,取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于其算术平均值的 7.5%。

A.6 硫酸盐的测定

A.6.1 方法原理

试样经处理后,在酸性介质中加入氯化钡,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,使溶液呈混浊,以目视比色法与同样处理的标准溶液进行比对。

A.6.2 试剂和材料

A.6.2.1 盐酸溶液:1+3(V+V)。

A.6.2.2 氯化钡溶液:100 g/L。

A.6.2.3 硫酸盐(SO_4)标准溶液:0.1 mg/mL。

A.6.3 仪器和设备

A.6.3.1 电子天平,精度为 0.01 g。

A.6.3.2 单道手动可调移液器,规格 100 μL ~1 000 μL ,1 mL~10 mL。

A.6.3.3 50 mL 比色管。

A.6.4 分析步骤

称取 1 g 试样(精确至 0.01 g),置于 50 mL 烧杯中,加水溶解,如出现混浊,则用慢速滤纸过滤。溶液转移至 50 mL 比色管中,加入 1 mL 盐酸溶液(A.6.2.1),在 30 $^{\circ}\text{C}$ ~35 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温 10 min,加 3 mL 氯化钡溶液(A.6.2.2),用水稀释至刻度,混匀。放置 30 min 后,所呈浊度不深于标准比浊溶液,即为含量 $\leq 0.005\%$ 。

标准比浊溶液的配制:量取 0.50 mL 硫酸盐标准溶液(A.6.2.3),与试样溶液的测定同时同样处理。

A.7 硫化铵不沉淀物含量的测定

A.7.1 方法原理

试样经硫化铵沉淀后过滤,不能被硫化铵沉淀的物质,经灼烧后称重,计算其含量。

A.7.2 试剂和材料

A.7.2.1 硫酸。

A.7.2.2 硫化铵溶液(质量分数大于 8%)。

A.7.2.3 慢速滤纸。

A.7.3 仪器和设备

A.7.3.1 马弗炉。

A.7.3.2 电子天平,精度为 0.000 1 g。

A.7.3.3 离心机。

A.7.4 测定方法

称取 1 g 试样(精确至 0.000 1 g),置于 200 mL 烧杯中,加入 30 mL 水溶解,加入 10 mL 硫化铵溶液(A.7.2.2),于 80 $^{\circ}\text{C}$ 振荡水浴加热 30 min,加水至 50 mL,混匀,以 8 000 r/min 离心 10 min。取全部上清液用慢速滤纸过滤,将滤液置于 800 $^{\circ}\text{C}$ \pm 25 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧至恒重的坩埚中,于沸水浴中蒸发至干。加入少量硫酸(A.7.2.1)溶解残渣,在电炉上微微加热,干燥酸液,800 $^{\circ}\text{C}$ \pm 25 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧至恒重,冷却后称重。同时做空白试验,除不加样品外,做同样处理。

A.7.5 结果计算

硫化铵不沉淀物质含量以质量分数 w_4 计,按式(A.4)计算。

$$w_4 = \frac{m_7 - m_8 - m_9}{m_{10}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.4})$$

式中:

m_7 ——灼烧后坩埚和残渣的质量,单位为克(g);

m_8 ——恒重后坩埚的质量,单位为克(g);

m_9 ——试剂空白残渣的质量,单位为克(g);

m_{10} ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后 2 位,取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定的绝对差值不大于 0.02%。

A.8 铁的测定

A.8.1 试剂和材料

A.8.1.1 硫酸溶液:20%(体积比)。

A.8.1.2 硝酸。

A.8.1.3 铁标准溶液:0.010 mg/mL,按照 GB/T 602 规定的方法配制,并进行稀释后得到。

A.8.1.4 异戊醇。

A.8.1.5 硫氰酸铵溶液(100 g/L):称取 10 g 硫氰酸铵(精确至 0.01 g),加水溶解并定容至 100 mL。

A.8.2 仪器和设备

A.8.2.1 电子天平,精度为 0.01 g。

A.8.2.2 100 mL 比色管。

A.8.2.3 50 mL 容量瓶。

A.8.3 分析步骤

称取 2 g 样品(精确至 0.01 g),加少量水溶解,加入 5 mL 硝酸(A.8.1.2),煮沸近干。冷却,用水转移至 100 mL 比色管,作为样品管。加入 10 mL 硫氰酸铵溶液(A.8.1.5)、0.5 mL 硝酸(A.8.1.2)、0.5 mL 硫酸溶液(A.8.1.1),用水稀释至 50 mL,加入 10 mL 异戊醇(A.8.1.4),振摇 1 min,静置分层。若试样管有机层出现颜色,其颜色不深于标准比色溶液,即为铁含量 ≤ 5 mg/kg。

标准比色溶液的配制:量取 1.0 mL 铁标准溶液(A.8.1.3),置于 100 mL 比色管中,与试样溶液同时同样处理。

A.9 锌的测定

A.9.1 试剂和材料

A.9.1.1 硫酸溶液:48+2(V+V)。

A.9.1.2 亚铁氰化钾溶液(10 g/L):称取 1 g 亚铁氰化钾(精确至 0.01 g),加水溶解并定容至 100 mL。

A.9.2 仪器和设备

A.9.2.1 电子天平,精度为 0.01 g。

A.9.2.2 单道手动可调移液器,规格 1 mL~10 mL。

A.9.3 分析步骤

称取 1 g 样品(精确至 0.01 g),加入 50 mL 硫酸溶液(A.9.1.1)溶解,然后缓缓加入 1 mL 亚铁氰化钾溶液(A.9.1.2),并不停搅拌。5 min 内不出现混浊现象为通过试验。