

中华人民共和国国家标准

GB 25567—2010

食品安全国家标准
食品添加剂 焦磷酸二氢二钠

2010-12-21 发布

2011-02-21 实施

中华人民共和国卫生部 发布

前 言

本标准的附录 A 为规范性附录。

食品安全国家标准

食品添加剂 焦磷酸二氢二钠

1 范围

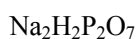
本标准适用于纯碱、离子膜氢氧化钠或磷酸二氢钠之一和热法磷酸反应制得食品添加剂焦磷酸二氢二钠。

2 规范性引用文件

本标准中引用的文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

3 分子式和相对分子质量

3.1 分子式



3.2 相对分子质量

221.94（按 2007 年国际相对原子质量）

4 技术要求

4.1 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	取适量试样置于 50mL 烧杯中，在自然光下观察色泽和组织状态。
组织状态	粉末	

4.2 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
焦磷酸二氢二钠 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), w/%	93.0~100.5	附录 A 中 A.4
水不溶物, w/%	≤ 1.0	附录 A 中 A.5
砷 (As) / (mg/kg)	≤ 3	附录 A 中 A.6
重金属 (以 Pb 计) / (mg/kg)	≤ 10	附录 A 中 A.7
铅 (Pb) / (mg/kg)	≤ 2	附录 A 中 A.8
氟化物 (以 F 计) / (mg/kg)	≤ 50	附录 A 中 A.9
pH (10g/L 溶液)	4.0±0.5	附录 A 中 A.10

附录 A

(规范性附录)

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,操作时须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即医治。

A.2 一般规定

本标准的检验方法中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—2008 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 之规定制备。

A.3 鉴别试验

A.3.1 试剂和材料

A.3.1.1 硝酸溶液: 1+9。

A.3.1.2 喹钼柠酮溶液。

A.3.2 分析方法

A.3.2.1 焦磷酸根的鉴别

A.3.2.1.1 试样溶液: 将0.1g试样溶于100mL硝酸溶液中。

A.3.2.1.2 试验溶液A: 于30mL喹钼柠酮溶液中滴入0.5mL试样溶液。

A.3.2.1.3 试验溶液B: 将剩余的试样溶液于95℃加热10min,取0.5mL此溶液滴入30mL喹钼柠酮溶液中。

A.3.2.1.4 判定: 试验溶液B立即形成黄色沉淀,试验溶液A则不出现。

A.3.2.2 钠离子的鉴别

称取 1g 试样,加 20mL 水溶解。用铂丝环蘸盐酸,在火焰上燃烧至无色。再蘸取试验溶液在火焰上燃烧,火焰应呈亮黄色。

A.4 焦磷酸二氢二钠的测定

A.4.1 方法提要

试样在酸性条件下与硫酸锌反应生成焦磷酸锌沉淀和硫酸,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定生成的硫酸,计算出焦磷酸二氢二钠含量。

A.4.2 试剂和材料

A.4.2.1 盐酸溶液: 1+10。

A.4.2.2 硫酸锌溶液: 125g/L;

称取 125g 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 溶解于水并稀释至 1000mL, 在酸度计上用硫酸溶液(1+500)或氢氧化钠标准滴定溶液(A.4.2.4)将溶液 pH 值调到 3.8。

A.4.2.3 无水焦磷酸钠 (三次重结晶焦磷酸钠);

a) 以工业无水焦磷酸钠为原料的制备方法:

第一次结晶: 称取 30g 工业无水焦磷酸钠, 置于 400mL 烧杯中, 加 100mL 水, 加热溶解, 用中速定量滤纸过滤。将滤液在冷水浴中冷却, 析出结晶, 倾出溶液, 用少量水洗涤结晶两次。

第二次结晶: 将第一次结晶用少量水加热溶解, 在冷水浴中冷却, 析出结晶, 倾出溶液。

第三次结晶: 将第二次结晶按第一次结晶方法再结晶一次。

b) 以试剂十水焦磷酸钠为原料的制备方法:

称取 80g 试剂十水焦磷酸钠, 按 a) 中第一次和第二次结晶方法操作。

将上述方法重结晶的焦磷酸钠置于瓷坩埚中, 于 400℃ 下灼烧至质量恒定。

A. 4. 2. 4 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$;

标定: 称取约 0.3g 无水焦磷酸钠, 精确至 0.000 2g。置于 150mL 烧杯中, 加 50mL 不含二氧化碳的水溶解。在搅拌下加入盐酸溶液调至溶液 pH 值为 3.8, 然后按 A.4.4 所述步骤, 从“加入 25mL 硫酸锌溶液……”开始进行标定。

每毫升 0.1 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液相当于焦磷酸二氢二钠的质量 (ρ) 按公式 (A.1) 计算:

$$\rho = \frac{0.8345m}{V} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

m ——无水焦磷酸钠的质量的数值, 单位为克 (g);

V ——标定中消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

0.8345——焦磷酸钠换算为焦磷酸二氢二钠的系数。

A. 4. 3 仪器和设备

pH 计: 分度值为 0.02。

A. 4. 4 分析步骤

称取约 0.3g 试样, 精确至 0.000 2g, 置于 150mL 烧杯中, 加入 50mL 不含二氧化碳的水, 加热使试样全部溶解。在 pH 计上用盐酸溶液调至溶液 pH 为 3.8。加入 25mL 硫酸锌溶液, 搅拌 3min。在搅拌下用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液的 pH 为 3.8, 即到终点。

A. 4. 5 结果计算

焦磷酸二氢二钠含量以焦磷酸二氢二钠 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 的质量分数 w_1 计, 数值以%表示, 按公式 (A.2) 计算:

$$w_1 = \frac{\rho V}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

ρ ——每毫升氢氧化钠标准滴定溶液相当于焦磷酸二氢二钠的数值, 单位为克每毫升 (g/mL);

V ——滴定试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

m ——试料质量的数值, 单位为克 (g)。

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 水不溶物的测定

A.5.1 仪器和设备

A.5.1.1 玻璃砂坩埚：滤板孔径为5μm~15μm。

A.5.1.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在105℃±2℃。

A.5.2 分析步骤

称取约5g试样，精确至0.01g，置400mL烧杯中，加200mL水并加热溶解，用预先质量恒定的玻璃砂坩埚抽滤，用热水洗涤至滤液呈中性，用pH试纸检验。将玻璃砂坩埚连同水不溶物置于105℃±2℃电热恒温干燥箱中，烘至质量恒定。

A.5.3 结果计算

水不溶物含量以质量分数 w_2 计，数值以%表示，按公式(A.3)计算：

$$w_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \% \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

m_1 ——水不溶物和玻璃砂坩埚的质量数值，单位为克(g)；

m_2 ——玻璃砂坩埚的质量数值，单位为克(g)；

m ——试样质量数值，单位为克(g)。

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0.1%。

A.6 砷的测定

称取0.50g±0.01g试样，置于100mL烧杯中，加20mL水和10mL盐酸溶液(1+1)，加热溶解后，全部转移至测砷瓶中，加水至总体积约40mL，按GB/T 5009.76—2003中第二法第11章规定操作。

限量标准溶液的配制：移取1.50mL[1mL溶液含砷(As)0.001mg]砷标准溶液，与试样同时同样处理。

A.7 重金属的测定

称取5.00g±0.01g试样，置于100mL烧杯中，加80mL水，加热溶解后移至100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。用两层中速滤纸干过滤，弃去最初的20mL滤液，用移液管移取20.00mL试验溶液至于50mL比色管中。加1滴酚酞指示液(10g/L)，用氢氧化钠溶液(40g/L)调节至溶液呈中性，加水至总体积约30mL，按GB/T 5009.74—2003的第6章操作。

标准比色溶液的配制：移取1.00mL[1mL溶液含铅(Pb)0.01mg]铅标准溶液，与试样同时同样处理。

A.8 铅的测定

A.8.1 试剂和材料

A.8.1.1 盐酸。

A.8.1.2 硝酸。

A.8.1.3 三氯甲烷。

A.8.1.4 氢氧化钠溶液：250g/L。

A.8.1.5 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(APDC)：20g/L。使用前过滤。

A.8.1.6 铅标准液：1mL溶液含铅(Pb)0.010mg；

用移液管移取1.00mL按HG/T 3696.2配制的铅标准溶液，置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，

混匀。此溶液现用现配。

A. 8. 1. 7 二级水：符合GB/T 6682—2008中规定。

A. 8. 2 仪器和设备

原子吸收分光光度计：配有铅空心阴极灯。

A. 8. 3 分析步骤

A. 8. 3. 1 试验溶液的制备

称取 $10.0\text{g}\pm 0.01\text{g}$ 样品，置于 150mL 烧杯中。加 30mL 水和最少量的盐酸溶解试样，过量 1mL 盐酸确保试样溶解。加热煮沸几分钟，冷却，用水稀释至 100mL，用氢氧化钠溶液调节溶液的 pH 至 1.0~1.5，将溶液定量转移至 250mL 分液漏斗，用水稀释至大约 150mL。加 2mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液（APDC），混合。用三氯甲烷萃取两次，每次加入 20 mL，收集萃取物于 50mL 烧杯中，于沸水浴上蒸发近干，在残渣中加 3mL 硝酸，加热近干。然后加 0.5mL 硝酸和 10mL 水，加热到剩 3 mL~5 mL。将硝化的萃取液转移至 10mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 8. 3. 2 空白试验溶液的制备

取 30 mL 水置于 150 mL 烧杯中，加入 1 mL 盐酸。以下操作同 A.8.3.1 中“加热煮沸几分钟，冷却，用水稀释至 100 mL……转移至 10 mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀”。

A. 8. 3. 3 标准溶液的制备

移取 2.00 mL 铅标准溶液置于 150 mL 烧杯中，加入 1 mL 盐酸。以下操作同 A.8.3.1 中“加热煮沸几分钟，冷却，稀释至 100 mL……将硝化的萃取液转移至 10 mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀”。

A. 8. 3. 4 测定

A. 8. 3. 4. 1 仪器条件：共振线 283.3 nm；狭缝 0.7 nm；空气-乙炔火焰。

A. 8. 3. 4. 2 测定：将试验溶液、标准溶液导入原子吸收分光光度计中，以空白试验溶液调零，试验溶液的吸收值不能高于标准溶液吸收值。

A. 9 氟化物的测定

A. 9. 1 方法提要

试样溶解后，在 pH 为 5.5~6.0 的酸性介质中，以饱和甘汞电极为参比电极，以氟离子选择电极为测定电极，用工作曲线法测定氟含量。

A. 9. 2 试剂和材料

A. 9. 2. 1 盐酸溶液：1+4。

A. 9. 2. 2 硝酸溶液：1+15。

A. 9. 2. 3 氢氧化钠溶液：100g/L。

A. 9. 2. 4 缓冲溶液：溶解270g二水柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和24g柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于800 mL水中，然后用水稀释到1000mL，摇匀。

A. 9. 2. 5 氟化物标准溶液：1mL溶液含氟（F）0.010 mg；

用移液管移取 1.0mL 按 HG/T 3696.2 配制的氟化物标准溶液，置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 9. 2. 6 溴甲酚绿指示液：1g/L。

A. 9. 3 仪器和仪器

A.9.3.1 氟离子选择电极。

A.9.3.2 饱和甘汞电极。

A.9.3.3 电位计。

A.9.4 分析步骤

A.9.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取 1.00 mL、2.00 mL、4.00mL、6.00 mL、8.00m L、10.00 mL 氟化物标准溶液，分别置于六个 50 mL 容量瓶中，加 1mL 盐酸溶液、5 滴缓冲溶液、2 滴溴钾酚绿指示液。用氢氧化钠溶液调节溶液为蓝色，再用硝酸溶液调节为黄色加 20 mL 缓冲溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

将氟电极和甘汞电极与电位计的负端和正端联接，将电极插入盛有水的 50 mL 聚乙烯塑料烧杯中，预热仪器，在磁力搅拌器上以恒速搅拌，读取平衡电位值，更换 2 次~3 次水后，至达到电极说明书中规定的电位值后，即可进行标准工作溶液和试样溶液的电位测定。

将标准工作溶液倒入干燥的 50 mL 烧杯中，置于电磁搅拌器上，放入搅拌子，插入氟离子选择电极和饱和甘汞电极，搅拌片刻，调整电位计零点，记录平衡时的电位值。以氟离子浓度的对数值为横坐标，相应的电位值为纵坐标，绘制工作曲线。

A.9.4.2 测定

称取约 1g 试样，精确至 0.000 2g。置于 50 mL 容量瓶中，加 10 mL 水，以下操作按 A.9.4.1 自“加 1mL 盐酸溶液……”至“记录平衡时的电位值”止。从工作曲线上查出相应的氟离子含量对数值，求反对数得到氟离子的质量。

A.9.5 结果计算

氟化物含量以氟 (F) 的质量分数 w_3 计，数值以 mg/kg 表示，按公式(A.4)计算：

$$w_3 = \frac{m_1}{m \times 100^{-3}} \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

m_1 ——试验溶液中的氟离子的质量的数值，单位为毫克 (mg)；

m ——试料质量的数值，单位为克 (g)。

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 5mg/kg。

A.10 pH的测定

A.10.1 仪器和设备

pH 计：分度值为 0.02。

A.10.2 分析步骤

称取 $1.0g \pm 0.01g$ 试样，置于 150mL 烧杯中，加 100mL 水溶解，用已校正过的 pH 计进行测定。