

中华人民共和国国家标准

GB 25566—2010

食品安全国家标准
食品添加剂 三聚磷酸钠

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 三聚磷酸钠

1 范围

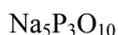
本标准适用于以热法磷酸和碳酸钠中和反应或以三聚磷酸钠重结晶制得食品添加剂三聚磷酸钠。

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 分子式和相对分子量

3.1 分子式



3.2 相对分子质量

367.86（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	粒状或粉状	

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
三聚磷酸钠($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)，w/%	\geq 85.0	附录 A 中 A.4
总磷酸盐(以 P_2O_5 计)，w/%	56.0~58.0	附录 A 中 A.5
水不溶物，w/%	\leq 0.1	附录 A 中 A.6
氟化物(以 F 计)/(mg/kg)	\leq 50	附录 A 中 A.7
砷(As)/(mg/kg)	\leq 3	附录 A 中 A.8
重金属(以 Pb 计)/(mg/kg)	\leq 10	附录 A 中 A.9
铅 (Pb) / (mg/kg)	\leq 4	附录 A 中 A.10

附 录 A
(规范性附录)
检验方法

A.1 警示

本标准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，严重者应立即治疗。使用挥发性酸时，需在通风橱中进行。使用易燃品时，严禁使用明火加热。

A.2 一般规定

本标准所用试剂和水，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 3696.2、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 盐酸。

A.3.1.2 硝酸溶液：1+9。

A.3.1.3 氨水溶液：2+3。

A.3.1.4 硝酸银溶液：17 g/L。

A.3.2 钠离子鉴别方法

取铂丝，用盐酸润湿后，先无色火焰上燃烧至无色。再蘸试样，在无色火焰中燃烧，火焰即显亮黄色。

A.3.3 磷酸盐的鉴别方法

称取约 1g 试样，溶于 20 mL 水中，加硝酸银溶液，生成黄色沉淀，此沉淀溶于氨水溶液或硝酸溶液。

A.4 三聚磷酸钠的测定

A.4.1 方法提要

将三聚磷酸钠中的各种磷酸盐吸附在强碱性阴离子交换树脂柱上，利用其对树脂的吸附力不同，用不同浓度的氯化钾溶液洗提，使其按正磷酸盐、焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐的顺序流出，测定三聚磷酸钠洗提液中的五氧化二磷的含量，计算三聚磷酸钠的含量。

A.4.2 试剂和材料

A.4.2.1 硝酸溶液：1+1。

A.4.2.2 盐酸溶液：约2 mol/L。

A.4.2.3 缓冲溶液（pH≈4.3）：溶解51g三水合乙酸钠(CH₃COONa·3H₂O)和46mL冰乙酸于水中，用水稀释至1000mL。

A.4.2.4 钼酸铵-硫酸溶液：7.2g/L；

取7.2 g四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于水中, 加入400mL浓度为 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=10 \text{ mol/L}$ 的硫酸溶液, 用水稀释至1000mL。此溶液中硫酸浓度为 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=4\text{mol/L}$, 每升中含三氧化钼(MoO_3)约6g。

A. 4. 2. 5 抗坏血酸溶液: 25g/L, 每隔2~3天重配。

A. 4. 2. 6 氯化钾溶液: 0.15mol/L、0.25mol/L、0.50mol/L和0.75mol/L, 各浓度溶液1L中含缓冲溶液(A.4.2.3) 10 mL。

A. 4. 2. 7 五氧化二磷标准溶液: 1mL溶液含五氧化磷 (P_2O_5) 1.00 mg;

取1.917g (精确至0.000 5g) 预先于110℃烘至2h的磷酸二氢钾(KH_2PO_4), 加水溶解, 移入1000mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

A. 4. 2. 8 五氧化二磷标准溶液: 1mL溶液含五氧化磷 (P_2O_5) 0.01mg;

准确吸取10.00mL五氧化二磷标准溶液(A.4.2.7)于1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

A. 4. 2. 9 喹钼柠酮溶液。

A. 4. 2. 10 离子交换树脂: 粒度0.07mm~0.16mm的强碱性阴离子型或氯型, 在4mol/L盐酸溶液中浸泡一周, 用水以倾析法洗至洗液澄清, 保存于水中备用。

A. 4. 2. 11 玻璃棉。

A. 4. 3 仪器和设备

A. 4. 3. 1 离子交换柱: 玻璃管内径10mm, 长400mm, 管底收缩, 配一玻璃活塞(25mL滴定管可适用)见图 A.1。

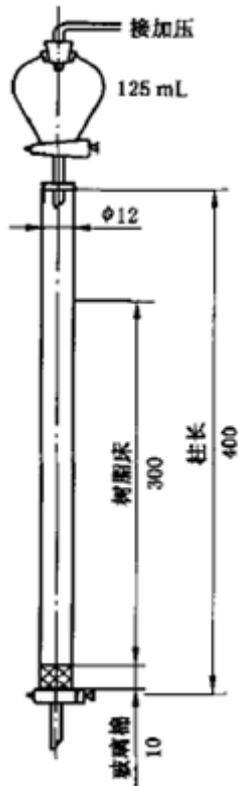


图 A. 1 离子交换柱

A. 4. 3. 2 分液漏斗: 125mL, 固定在铁环上与交换柱顶部连接。

A. 4. 3. 3 玻璃砂坩埚：滤板孔径为 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

A. 4. 3. 4 硬质玻璃试管： $\Phi 25\text{mm}\times 200\text{mm}$ 。

A. 4. 3. 5 水浴锅，温度可微调。

A. 4. 3. 6 分光光度计：波长范围 $350\text{nm}\sim 800\text{nm}$ 。

A. 4. 4 分析步骤

A. 4. 4. 1 离子交换柱的准备：将离子交换柱固定在架子上，关上活塞，在柱底填 1cm 厚的玻璃棉，倒入约 10mL 水，注入树脂至树脂床高 30cm ，用盐酸溶液浸设备用。树脂使用前按树脂再生步骤中的处理过程处理后即可进样。

A. 4. 4. 2 树脂的再生：每次样品洗脱分离完毕，用 200mL 盐酸溶液流过树脂床，待剩余的盐酸溶液高于树脂层约 3cm 时停止流出且浸泡过夜。再使用 50mL 盐酸溶液流过柱子最后至注满，关闭交换柱活塞，塞上橡皮塞，倒转几次使树脂松动，排出气泡将柱子垂直固定在架上，先用水慢速冲洗树脂，然后以 $5.5\text{mL}/\text{min}\sim 6.0\text{mL}/\text{min}$ 的流速洗至流出液的 pH 为 $4.5\sim 5.0$ (用水约 80mL)。维持液面高于树脂层 1cm ，关闭交换柱和分液漏斗的活塞备用。

离子交换柱树脂床中不能有气泡；每次分离完毕，树脂必须再生；在再生树脂和分离样品的全过程中始终保持柱中液面高出树脂层。

A. 4. 4. 3 当树脂批号或交换柱参数改变时，需按A.4.4.5选择最佳分离条件的程序，用已知组成的样品，选用合适的洗提溶液，核对离子交换柱色谱分离的准确性。

A. 4. 4. 4 工作曲线的制作：准确吸取五氧化二磷标准溶液(A.4.2.8) 0.00mL 、 2.00mL 、 4.00mL 、 6.00mL 、 8.00mL 、 10.00mL 、 15.00mL 、 20.00mL 、 25.00mL ，分别移入硬质玻璃试管中，加水稀释至 25mL ，加入 10mL 钼酸铵-硫酸溶液， 2mL 抗坏血酸溶液，在沸水浴中至少加热 30min ，保证水解完全。冷却至室温，分别移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。用分光光度计在 650nm 处，以 2cm 比色皿，用水作参比测定工作曲线系列溶液的吸光度。以各工作曲线系列溶液的吸光度扣除空白溶液的吸光度为横坐标，以五氧化二磷质量(mg)为纵坐标绘制工作曲线。

A. 4. 4. 5 选择最佳色谱分离条件：在选定离子交换柱以后，装入处理好的树脂，然后按A.4.4.6称取试样，制备试样溶液，进样，加入洗脱溶液，每 5mL 流出液收作一份，分别移入硬质玻璃试管中，加水稀释至 25mL ，加入 10mL 钼酸铵-硫酸溶液， 2mL 抗坏血酸溶液，在沸水浴中至少加热 30min ，保证水解完全。冷却至室温分别移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。用分光光度计在 650nm 处，以 2cm 比色皿，用水作参比，分别测定吸光度，从工作曲线上查得对应的五氧化二磷质量(mg)，绘制流出曲线，从而确定最佳分离条件。本标准选用内径 10mm 柱，树脂床高 300mm ，柱流速 $5.5\text{mL}/\text{min}\sim 6.0\text{mL}/\text{min}$ ，用 $0.15\text{mol}/\text{L}$ 氯化钾溶液 70mL ， $0.25\text{mol}/\text{L}$ 氯化钾溶液 90mL ， $0.50\text{mol}/\text{L}$ 氯化钾溶液 90mL ， $75\text{mol}/\text{L}$ 氯化钾溶液 70mL 依次洗脱正、焦、三聚、三偏磷酸盐。如图A.2所示。

A. 4. 4. 6 试样溶液的配制：称取约 1g 试样，精确到 $0.000\ 2\text{g}$ ，加水溶解，移入 500mL 容量瓶中，加入 10mL 缓冲溶液，用水稀释至刻度，混匀(若混浊需过滤)。

A. 4. 4. 7 色谱柱分离：准确吸取 10mL 试样溶液于交换柱上端的分液漏斗中，打开分液漏斗和交换柱的活塞，使试液流入树脂床，用 $10\ \text{mL}$ $0.15\text{mol}/\text{L}$ 氯化钾溶液冲洗分液漏斗，用 60mL $0.15\text{mol}/\text{L}$ 氯化钾溶液冲洗树脂床，控制流速 $5.5\text{mL}/\text{min}\sim 6.0\ \text{mL}/\text{min}$ ，洗提液可弃去；再用 $90\ \text{mL}$ $0.25\text{mol}/\text{L}$ 氯化钾溶液冲洗树脂床，控制流速 $5.5\text{mL}/\text{min}\sim 6.0\ \text{mL}/\text{min}$ ，洗提液可弃去。用 90mL $0.50\text{mol}/\text{L}$ 氯化钾溶液洗提分离三聚磷酸盐组分，将三聚磷酸钠洗出液收集于 400mL 高型烧杯中。

A. 4. 4. 8 测定洗出液中五氧化二磷含量: 在三聚磷酸钠洗出液中加入15mL硝酸溶液, 70mL水, 煮沸40min, 用水冲洗表面皿和烧杯壁, 控制试验溶液体积约为100mL。再加热至近沸腾, 趁热加入50mL喹钼柠酮溶液, 盖上表面皿, 加热沸腾1min, 保温30s(在加入试剂和加热过程中, 不得使用明火, 不得搅拌, 以免凝结成块)。冷却至室温。用已于180℃±5℃下干燥45min的玻璃砂坩埚以倾析法过滤, 在烧杯中洗涤沉淀三次, 每次用水15mL, 将沉淀移入玻璃砂坩埚中, 继续用水洗涤(所用洗涤水共约150mL)。于180℃±5℃下干燥45min, 或于250℃±5℃下干燥15min, 在干燥器中冷却至室温, 称量。同时进行空白试验。

空白试验除不加试样外, 其他操作及加入试剂的种类和量与测定试样相同。

A. 4. 5 结果计算

三聚磷酸钠含量以三聚磷酸钠 (Na₅P₃O₁₀) 的质量分数 w₁ 计, 数值以%表示, 按公式 (A.1) 计算:

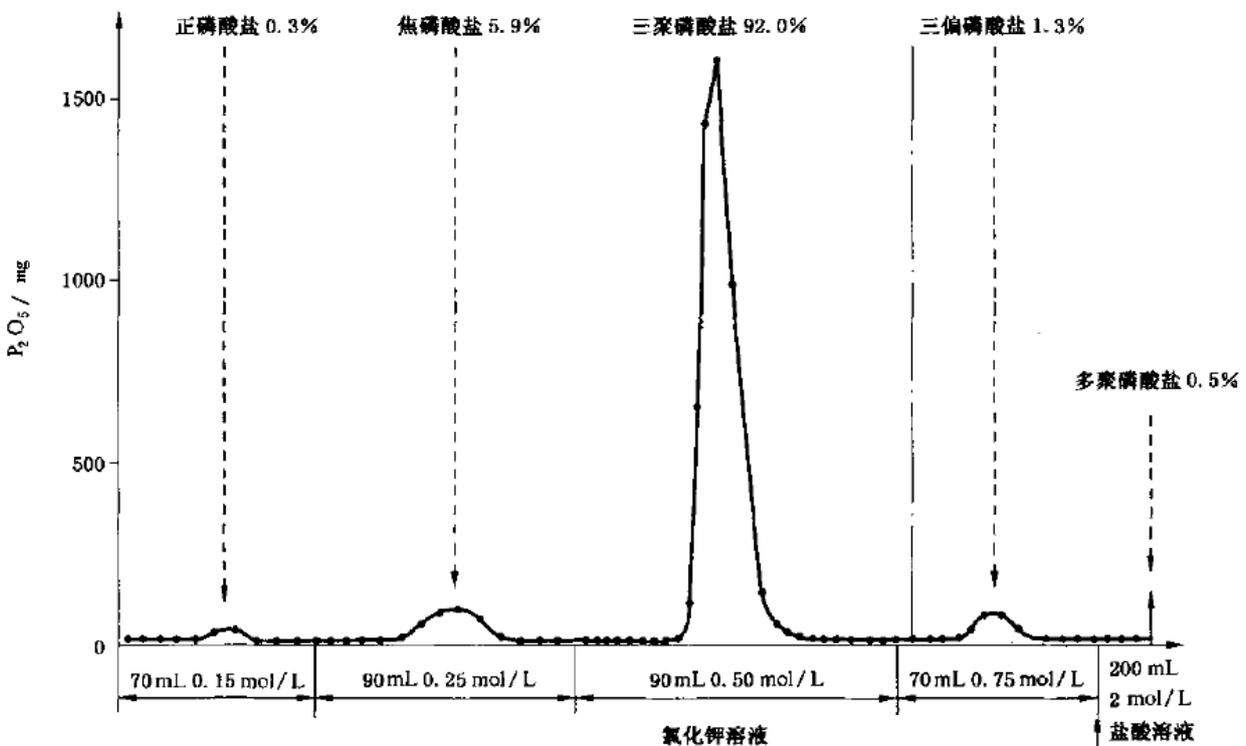
$$w_1 = \frac{(m_1 - m_0) \times 0.05541}{m \times (10/500)} \times 100\% \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- m₁——试样溶液的磷钼酸喹啉沉淀质量的数值, 单位为克 (g);
- m₀——空白试验的磷钼酸喹啉沉淀质量的数值, 单位为克 (g);
- m —— 试样质量的数值, 单位为克 (g);

0.05541——磷钼酸喹啉换算成三聚磷酸钠的系数。

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0.5%。



图A. 2 测定洗提条件的示范图

A. 5 总磷酸盐(以P₂O₅计)的测定

A. 5. 1 试剂和材料

A.5.1.1 硝酸溶液：1+1。

A.5.1.2 喹钼柠酮溶液。

A.5.2 仪器和设备

玻璃砂坩埚：滤板孔径为（5~15） μm 。

A.5.3 分析步骤

称取约 1g 试样，精确至 0.000 2g，置于 100mL 烧杯中加水溶解，全部转移到 1000mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。必要时过滤。移取 25mL 试验溶液，置于 400mL 高型烧杯中，加 15mL 硝酸溶液，70mL 水，煮沸 40min，用水冲洗表面皿和烧杯壁，控制试验溶液体积约为 100mL。再加热至近沸腾，趁热加入 50mL 喹钼柠酮溶液，盖上表面皿，加热沸腾 1min，保温 30s（在加入试剂和加热过程中，不得使用明火，不得搅拌，以免凝结成块）。冷却至室温。用已于 180℃ \pm 5℃ 下干燥 45min 的玻璃砂坩埚以倾析法抽滤，在烧杯中洗涤沉淀三次，每次用水 15mL，将沉淀移入玻璃砂坩埚中，继续用水洗涤（所用洗涤水共约 150mL），于 180℃ \pm 5℃ 下干燥 45min，或于 250℃ \pm 5℃ 下干燥 15min，在干燥器中冷却至室温，称量。同时进行空白试验。

空白试验除不加试样外，其他操作及加入试剂的种类和量与测定试样相同。

A.5.4 结果计算

总磷酸盐含量以五氧化二磷（ P_2O_5 ）的质量分数 w_2 计，数值以%表示，按公式（A.2）计算：

$$w_2 = \frac{(m_1 - m_0) \times 0.03207}{m \times (25/1000)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中：

m_1 ——试样溶液的磷钼酸喹啉沉淀质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——空白试验的磷钼酸喹啉沉淀质量的数值，单位为克（g）；

m ——试料质量的数值，单位为克（g）；

0.03207——磷钼酸喹啉换算成五氧化二磷的系数。

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.6 水不溶物的测定

A.6.1 仪器和设备

玻璃砂坩埚：滤板孔径 16 μm ~40 μm 。

A.6.2 分析步骤

称取约 10g 试样，精确至 0.01g，置于 400mL 烧杯中，加 200mL 水，加热至沸使之溶解，趁热用已于 105℃ \pm 2℃ 下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚抽滤，用热水洗涤 10 次（每次用水约 20mL），洗涤至滤液无磷酸盐（用硝酸盐溶液和氨水检验），在 105℃ \pm 2℃ 下干燥至质量恒定。

A.6.3 结果计算

水不溶物含量以质量分数 w_3 计，数值以%表示，按公式（A.3）计算：

$$w_3 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中：

m_1 ——玻璃砂坩埚质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——水不溶物及玻璃砂坩埚质量的数值，单位为克（g）；

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 0.01%。

A.7 氟化物的测定

A.7.1 试剂和材料

A.7.1.1 硝酸溶液：1+15。

A.7.1.2 氢氧化钠溶液：40 g/L。

A.7.1.3 总离子强度缓冲溶液（TISAB）：现用现配。

A.7.1.4 氟化物标准溶液：1mL溶液含氟（F）0.010mg，现用现配；

用移液管移取 10mL 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。用移液管移取 10mL 上述溶液置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。贮备于聚乙烯瓶中。

A.7.1.5 溴甲酚绿指示液。

A.7.2 仪器和设备

A.7.2.1 氟离子选择电极。

A.7.2.2 饱和甘汞电极。

A.7.2.3 电位计：精度0.1mV。

A.7.2.4 磁力搅拌器：配有外层为聚乙烯或聚四氟乙烯的搅拌棒。

A.7.3 分析步骤

A.7.3.1 氟标准工作溶液的制备

在五个 50mL 容量瓶中，用移液管分别加入 1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL 氟化物标准溶液，用水稀释至约 10mL，加入 2 滴溴甲酚绿指示液，用氢氧化钠溶液或硝酸溶液调节至溶液恰呈黄色，加入 10mL 总离子强度缓冲溶液（TISAB），用水稀释至刻度，摇匀。

A.7.3.2 试验溶液的制备

称取约 1g 样品，精确至 0.01g，溶于 10mL 水，完全移入 50mL 容量瓶中，以下按照 A.7.3.1 从“加入 2 滴溴甲酚绿指示液……”开始进行操作。

A.7.3.3 测定

将氟离子选择电极和饱和甘汞电极与电位计连接，将电极插入盛有水的 50mL 的聚乙烯烧杯中，预热仪器，在磁力搅拌器上以恒速搅拌，读取平衡电位值。更换浸泡电极的水，至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。

由低至高浓度分别测定氟标准工作溶液的平衡电位（mV）。以氟离子浓度（mg/mL）对数值作横坐标，对应的电极电位值作纵坐标，绘制工作曲线。

同法测定试样溶液的平衡电位，从工作曲线上查出试样氟离子浓度的对数值，反对数求得氟离子浓度。

A.7.4 结果计算

氟化物含量以氟（F）的质量分数 w_4 计，数值以 mg/kg 表示，按公式（A.4）计算：

$$w_4 = \frac{c_F \times 50}{m \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

c_F ——根据测得的试样溶液的电极电位值从工作曲线查得的氟离子浓度的数值，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

m ——试样质量的数值，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 10 mg/kg。

A.8 砷的测定

称取 $1.00\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 试样，置于锥形瓶中，用水润湿，用盐酸中和至中性（用 pH 试纸检验），再过量 5mL，摇匀。用移液管移取 3mL 砷标准溶液[1mL 溶液含砷（As） $1.0\ \mu\text{g}$]作为标准，置于另一只锥形瓶中。各加入 5mL 盐酸溶液（1+3）。然后按照 GB/T 5009.76—2003 中 6.2 或第 11 章进行测定。

二乙氨基二硫代甲酸银比色法为仲裁法。

A.9 重金属的测定

称取 $1.00\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 试样，置于 250mL 烧杯中，加入 20mL 水和 1mL 盐酸，微沸 15min，冷却至室温，全部移入 50mL 比色管中，备用。

标准比色溶液：于 250mL 烧杯中，加入 20mL 水和 1mL 盐酸，微沸 15min，冷却至室温，全部移入 50mL 比色管中，用移液管移取 1mL 铅标准溶液[1mL 溶液含铅（Pb）0.010mg]，备用。

然后按 GB/T 5009.74—2003 第 6 章进行测定。

A.10 铅的测定

A.10.1 双硫脲比色法（仲裁法）

A.10.1.1 试剂和材料

同 GB/T 5009.75—2003 第 3 章。

A.10.1.2 仪器和设备

同 GB/T 5009.75—2003 第 4 章。

A.10.1.3 分析步骤

称取 $5.00\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 试样，置于 100mL 烧杯中，加适量水溶解，在电炉上加热使试样完全溶解，冷却后，置于分液漏斗中。

用移液管移取 2.00mL 铅标准溶液，置于分液漏斗中，作为标准比对溶液，以下按 GB/T 5009.75—2003 第 6 章进行测定。

A.10.2 原子吸收分光光度法

A.10.2.1 试剂和材料

A.10.2.1.1 盐酸。

A.10.2.1.2 三氯甲烷。

A.10.2.1.3 硝酸。

A.10.2.1.4 氢氧化钠溶液：250g/L。

A.10.2.1.5 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵（APDC）溶液：2%；

称取 2g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵（APDC）溶于 100mL 水中。如有不溶物，使用前过滤。

A.10.2.1.6 铅标准溶液：1mL 溶液含铅（Pb）0.010mg；

移取 1.00mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的铅标准溶液，置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

A. 10. 2. 1. 7 二级水：符合 GB/T 6682—2008 的规定。

A. 10. 2. 1. 8 精密 pH 试纸：pH0.5~5.0。

A. 10. 2. 2 仪器和设备

A. 10. 2. 2. 1 分液漏斗：250mL。

A. 10. 2. 2. 2 原子吸收分光光度计。

A. 10. 2. 3 分析步骤

A. 10. 2. 3. 1 铅标准测定溶液的制备及测定

准确移取 2.00mL 铅标准溶液，置于 150mL 烧杯中，加 30mL 水，10mL 盐酸，（盖上表面皿）加热至沸，并沸腾 5min。冷却，用氢氧化钠溶液调节溶液的 pH 为 1.0~1.5，（用精密 pH 试纸检验）。将溶液移入分液漏斗中，用水稀释至约 200mL。加入 2mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵（APDC）溶液，摇匀。用三氯甲烷萃取两次，每次加入 20mL，将萃取液（即有机相）收集于 50mL 烧杯中，（在通风橱中）用水浴加热蒸发至干。在残余物中加入 3mL 硝酸，加热近干。加入 0.5mL 硝酸和 10mL 水，加热至剩余液体体积为 3mL~5mL，移入 10mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。选用空气-乙炔火焰，于 283.3nm 波长处，用水调零，测定溶液的吸光度。

A. 10. 2. 3. 2 试样测定溶液的制备及测定

称取 $5.0\text{g} \pm 0.1\text{g}$ 试样置于 150mL 烧杯中，加入 30mL 水，加入 10mL 盐酸，（盖上表面皿）加热使试样溶解，并沸腾 5min。然后按 A.10.2.3.1 从“冷却，用氢氧化钠溶液调节溶液的 pH……”开始进行操作，测其相应吸光度。

A. 10. 2. 4 结果判定

试样测定溶液的吸光度不得大于铅标准测定溶液的吸光度。
