



中华人民共和国国家标准

GB 25569—2010

食品安全国家标准
食品添加剂 磷酸二氢铵

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 磷酸二氢铵

1 范围

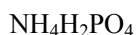
本标准适用于以热法磷酸和液氨为原料生产的食品添加剂磷酸二氢铵。

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

115.02 （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	晶体粉末或颗粒	

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
磷酸二氢铵(以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 计)，w/%	96.0~102.0	附录 A 中 A.4
氟化物(以 F 计)/(mg/kg)	≤ 10	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)	≤ 4	附录 A 中 A.8
pH(10g/L 水溶液)	4.3~5.0	附录 A 中 A.9

附录 A
(规范性附录)
检验方法

A.1 警示

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大量水冲洗，严重者应立即治疗。试验中所用易燃品，操作时不应使用明火。

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+8。
- A.3.1.2 氨水溶液：1+1。
- A.3.1.3 氢氧化钠溶液：40g/L。
- A.3.1.4 硝酸银溶液：17g/L。
- A.3.1.5 红色石蕊试纸。

A.3.2 分析步骤

A.3.2.1 磷酸根的鉴别

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.3.2.2 铵离子的鉴别

称取约 0.5g 试样，用氢氧化钠溶液溶解样品，释放出的氨气，可使湿润的红色石蕊试纸变蓝。加热可促进分解。

A.4 磷酸二氢铵的测定

A.4.1 重量法（仲裁法）

A.4.1.1 方法提要

在酸性介质中，喹钼柠酮与试验溶液中的磷酸根反应生成磷钼酸喹啉沉淀，沉淀经过滤、烘干、称重，计算试样中磷酸二氢铵含量。

A.4.1.2 试剂和材料

- A.4.1.2.1 硝酸溶液：1+1。
- A.4.1.2.2 喹钼柠酮溶液。

A.4.1.3 仪器和设备

- A.4.1.3.1 玻璃砂芯坩埚：孔径 5 μ m~15 μ m。
- A.4.1.3.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在180 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C。

A.4.1.4 分析步骤

A.4.1.4.1 试验溶液的制备

称取约 1g 试样，精确至 0.0002g。置于 100 mL 烧杯中，加少量水溶解。移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，干过滤(弃去最初 20mL 滤液)。

A. 4. 1. 4. 2 测定

移取 20.00 mL 试验溶液，置于 250 mL 烧杯中。加 10 mL 硝酸溶液，加水至总体积约 100 mL，加入 50 mL 喹钼柠酮溶液，盖上表面皿，在水浴中加热至烧杯内的物质达到 $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (在通风橱中进行)，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，在冷却过程中搅拌 3 次~4 次，用预先在 $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下烘干 45min 的玻璃砂芯坩埚抽滤。先将上层清液过滤，以倾析法用洗瓶冲洗沉淀 6 次，每次用水约 30 mL，最后将沉淀移入玻璃砂芯坩埚中过滤，再用水洗涤沉淀 4 次。将玻璃砂芯坩埚连同沉淀置于电热恒温干燥箱中，从温度稳定开始计时，在 $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下干燥 45min。取出稍冷后，置于干燥器中冷却至室温，称重。

同时做空白试验，空白试验除不加试样外，其他加入的试剂种类和量与试验溶液完全相同，并与试验溶液同样处理。

A. 4. 1. 5 结果计算

磷酸二氢铵含量以磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 的质量分数 w_1 计，数值以%表示，按公式 (A.1) 计算：

$$w_1 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.05198}{m \times (20/500)} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中：

m_1 ——试验溶液中生成磷钼酸喹啉沉淀的质量的数值，单位为克 (g)；

m_2 ——空白试验溶液中生成磷钼酸喹啉沉淀的质量的数值，单位为克 (g)；

m ——试料的质量的数值，单位为克 (g)；

0.05198——磷钼酸喹啉换算成磷酸氢二铵的系数。

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 0.2%。

A. 4. 2 容量法

A. 4. 2. 1 方法提要

试样溶解后用氢氧化钠标准滴定溶液滴定，以 pH 计指示终点，根据消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，计算磷酸二氢铵含量。

A. 4. 2. 2 试剂和材料

A. 4. 2. 2. 1 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}$ 。

A. 4. 2. 2. 2 无二氧化碳的水。

A. 4. 2. 3 仪器和设备

A. 4. 2. 3. 1 pH计：分度值为 0.02。

A. 4. 2. 3. 2 电磁搅拌器：配有搅拌转子。

A. 4. 2. 4 分析步骤

称取约 0.5g 试样，精确至 0.000 2g，置于 150 mL 的烧杯中。加入 50 mL 无二氧化碳的水，置于电磁搅拌器上，放入搅拌转子，搅拌至样品完全溶解。将已校准的 pH 计的电极放入试验溶液中，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至 pH 为 8.0 时，记录消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积。

A. 4. 2. 5 结果计算

磷酸二氢铵含量以磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 的质量分数 w_1 计，数值以%表示，按公式 (A.2) 计算：

$$w_1 = \frac{cVM/1000}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

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);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

m ——试料的质量的数值, 单位为克 (g);

M ——磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=115.0$)。

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 氟化物的测定

A.5.1 试剂和材料

A.5.1.1 盐酸溶液: 1+11。

A.5.1.2 乙酸钠溶液: $c(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \approx 3\text{mol/L}$;

称取 204g 乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 溶于 300mL 水中, 加乙酸溶液 (1+16) 调节 pH 至 7.0, 加水稀释至 500mL。

A.5.1.3 柠檬酸钠溶液: $c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \approx 0.75\text{mol/L}$;

称取 110g 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 300mL 水中, 加 14mL 高氯酸, 再加水稀释至 500mL。

A.5.1.4 总离子强度缓冲剂:

乙酸钠溶液与柠檬酸钠溶液等体积混合, 该溶液使用前配制。

A.5.1.5 氟化物标准溶液: 1mL 溶液含氟 (F) 0.001mg;

用移液管移取 1mL 按 HG/T 3696.2 配制的氟化物标准溶液, 置于 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。该溶液使用前配制。

A.5.2 仪器和设备

A.5.2.1 氟离子选择电极。

A.5.2.2 饱和甘汞电极。

A.5.2.3 电磁搅拌器: 配有聚乙烯转子。

A.5.2.4 pH计: 分度值0.01。

A.5.3 分析步骤

A.5.3.1 仪器的调整

将氟离子选择电极和饱和甘汞电极与测量仪器的负端与正端相连接, 电极插入盛有水的塑料杯中, 在电磁搅拌中 (使用聚乙烯转子), 读取平衡电位值, 更换 2 次~3 次水后, 待电位达到电极说明书中规定的电位值后, 即可进行电位测定。

A.5.3.2 试验溶液的制备

称取约 1g 试样, 精确至 0.01g。置于 50mL 烧杯中, 加入 10mL 水溶解, 转移至 50mL 容量瓶中, 加 25mL 总离子强度缓冲剂, 10mL 盐酸溶液, 加水稀释至刻度, 摇匀。倒入 25mL 塑料烧杯中测定电极电位。

A.5.3.3 工作曲线的绘制

分别移取 1.00mL、5.00mL、8.00mL、10.00mL、15.00mL 氟化物标准溶液 (相当于氟的含量分别为 0.001mg、0.005mg、0.008mg、0.010mg、0.015mg) 于 5 只 50mL 容量瓶中, 于各个容量瓶中分别加 25mL

总离子强度缓冲剂, 10mL 盐酸溶液, 加水稀释至刻度, 摇匀。倒入 50mL 清洁、干燥的塑料烧杯中测定电极电位。

以电极电位为纵坐标, 氟的质量 (mg) 为横坐标, 在半对数坐标纸上绘制工作曲线, 根据试样的电位值在曲线上查得氟离子的质量。

A. 5. 4 结果计算

氟化物含量以氟 (F) 的质量分数 w_2 计, 数值以 mg/kg 表示, 按公式 (A.3) 计算:

$$w_2 = \frac{m_1}{m/1000} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

m_1 ——根据测得的试验溶液电位值从工作曲线上查得的氟的质量的数值, 单位为毫克 (mg);

m ——试料的质量的数值, 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 2 mg/kg。

A. 6 砷的测定

A. 6. 1 二乙氨基二硫代甲酸银比色法 (仲裁法)

A. 6. 1. 1 试剂和材料

同 GB/T5009.76—2003 第一法 二乙氨基二硫代甲酸银比色法 第 3 章。

A. 6. 1. 2 分析步骤

称取约 1g 试样, 精确至 0.01g。置于砷发生瓶中, 加水至约 40mL, 溶解后加 10mL 硫酸溶液 (1+1), 以下按 GB/T5009.76—2003 第一法中 6.3 中“吸取 0, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00mL……砷的标准系列也应同法处理, 以对标准曲线进行校正” 进行操作。

A. 6. 1. 3 结果计算

砷含量以砷(As)的质量分数 w_3 计, 数值以 mg/kg 表示, 按公式(A.4)计算:

$$w_3 = \frac{(m_1 - m_0)/1000}{m/1000} \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中砷的质量数值, 单位为毫克 (mg);

m_0 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中砷的质量数值, 单位为毫克 (mg);

m ——试样的质量数值, 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 1 mg/kg。

A. 6. 2 砷斑法

A. 6. 2. 1 试剂和材料

试剂同 GB/T5009.76—2003 的第 9 章。

A. 6. 2. 2 仪器和设备

同 GB/T5009.76—2003 的第 10 章。

A. 6. 2. 3 分析步骤

称取 $0.50g \pm 0.01g$ 试样, 置于测砷瓶中, 加 20mL 水。以下操作同 GB/T5009.76—2003 第 11 章“加 5mL 盐酸……不得深于砷的限量标准的砷斑” 。

限量标准溶液的配制：移取 1.50mL 砷标准溶液[1mL 溶液含砷(As)0.001mg]，以下操作同 GB/T5009.76—2003 的第 11 章“加 5mL 盐酸……取出砷斑进行比较”。与样品同时处理。

A.7 重金属的测定

A.7.1 试剂和材料

A.7.1.1 盐酸溶液：1+1。

A.7.1.2 氨水溶液：2+3。

A.7.1.3 乙酸盐缓冲溶液：pH=3.5；

称取 25.0 g 乙酸铵，加 25 mL 水溶解，加 45 mL 盐酸溶液，再用盐酸溶液或氨水溶液调节 pH 值至 3.5，用水稀释至 100 mL。

A.7.1.4 饱和硫化氢水。

A.7.1.5 铅标准溶液：1mL 溶液含铅 (Pb) 0.01mg；

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，摇匀。该溶液使用前配制。

A.7.2 仪器和设备

比色管：50mL。

A.7.3 分析步骤

称取 $10.00\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 试样，置于 150mL 烧杯中，加 80mL 水，溶解后移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。过滤，弃去初始的 20mL 滤液。用移液管移取 20.00mL 试验溶液置于 50mL 比色管中，加 5 mL 乙酸盐缓冲溶液，10 mL 饱和硫化氢水，用水稀释至刻度，摇匀，于暗处放置 5min。在白色背景下观察，所呈颜色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液的制备：移取 2mL 铅标准溶液于 50mL 比色管中，加水至 20mL，加 5 mL 乙酸盐缓冲溶液，10 mL 硫化氢饱和溶液，用水稀释至刻度，摇匀，于暗处放置 5min。与样品同时处理。

A.8 铅的测定

A.8.1 石墨炉原子吸收分光光度法（仲裁法）

A.8.1.1 试剂和材料

A.8.1.1.1 硝酸溶液：约 0.5mol/L；

取 32mL 硝酸加入水中，稀释至 1000mL。

A.8.1.1.2 铅标准溶液：1mL 溶液含铅 (Pb) 100ng；

用移液管移取 1mL 按 HG/T 3696.2 配制的铅标准溶液，置于 100mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。移取 5mL 稀释后溶液于 500mL 容量瓶，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。该溶液使用前配制。

A.8.1.1.3 二级水：符合 GB/T 6682—2008 的规定。

A.8.1.2 仪器和设备

A.8.1.2.1 所用玻璃仪器：均以硝酸溶液 (1+5) 浸泡过夜，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗干净。

A.8.1.2.2 原子吸收分光光度计（附石墨炉及铅空心阴极灯）。

A.8.1.3 分析步骤

A.8.1.3.1 试验溶液的制备

称取约 0.2g 试样，精确至 0.01g，置于 50mL 烧杯中，加硝酸溶液至试样溶解，转移至 25mL 容量瓶

中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。

同时制备空白试验溶液。空白试验溶液除不加试样外，其他操作及加入试剂的种类和量与测定试验相同。

A.8.1.3.2 工作曲线绘制

分别移取铅标准溶液 0.00mL、5.00mL、10.00mL、20.00mL 于 4 只 50mL 的容量瓶中，加硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。此系列溶液浓度分别为 0 ng/mL、10ng/mL、20ng/mL、40ng/mL。各吸取 10 μ L，注入石墨炉，测得其吸光度，以铅的浓度为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

A.8.1.3.3 测定

在波长 283.3nm 处将仪器调至最佳工作状态，分别移取试验溶液和空白试验溶液 10 μ L，注入石墨炉，测得其吸光度，从工作曲线上查得相应铅的含量。

A.8.1.4 结果计算

铅含量以铅(Pb)的质量分数 w_4 计，数值以 mg/kg 表示，按公式(A.5)计算：

$$w_4 = \frac{(c_1 - c_0)/10^6 \times 25}{m/10^3} \dots\dots\dots (A.5)$$

式中：

c_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中铅的含量的数值，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

c_0 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中铅的含量的数值，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

m ——试料的质量的数值，单位为克(g)；

25——试料定容体积，单位为毫升 (mL)。

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 1 mg/kg。

A.8.2 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 萃取法

A.8.2.1 试剂和材料

A.8.2.1.1 硫酸。

A.8.2.1.2 盐酸。

A.8.2.1.3 硝酸。

A.8.2.1.4 三氯甲烷。

A.8.2.1.5 氢氧化钠溶液：250g/L；

称取 25g 氢氧化钠于 200mL 塑料烧杯中，溶于 100mL 水中。

A.8.2.1.6 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 溶液：20g/L；

溶解 2g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 于 100mL 水中。使用前过滤。

A.8.2.1.7 铅标准溶液：1mL 溶液含铅 (Pb) 0.005mg；

用移液管移取 5mL 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，摇匀。该溶液使用前配制。

A.8.2.1.8 精密 pH 试纸：pH0.5~5.0。

A.8.2.1.9 二级水：符合 GB/T6682—2008 的规定。

A.8.2.2 仪器和设备

A.8.2.2.1 所用玻璃仪器：均以硝酸溶液 (1+5) 浸泡过夜，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗干净。

A.8.2.2.2 分液漏斗：250mL。

A.8.2.2.3 原子吸收分光光度计(附铅空心阴极灯)。

A.8.2.3 分析步骤

A.8.2.3.1 试验溶液的制备

称取约 5g 样品，精确至 0.01g，置于 150mL 烧杯中，加 30mL 水，加入 1mL 盐酸。加热煮沸几分钟，冷却，稀释至 100mL，用氢氧化钠溶液调整溶液 pH 至 1.0~1.5。将此溶液转移至 250mL 分液漏斗中，用水稀释至约 200mL。加 2mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 溶液，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，汽浴蒸发至干（此操作必须在通风橱中进行），于残渣中加入 3mL 硝酸，继续蒸发至近干。加入 0.5mL 硝酸和 10mL 水，加热直至溶液体积约为 3mL~5mL。转移至 10mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

A.8.2.3.2 空白试验溶液的制备

取 30mL 水置于 150mL 烧杯中，加入 1mL 盐酸。加热煮沸几分钟，冷却，稀释至 100mL。用氢氧化钠溶液调整溶液 pH 至 1.0~1.5。以下操作同 A.8.2.3.1 中“将此溶液转移至 250mL 分液漏斗……转移至 10mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀”。

A.8.2.3.3 标准溶液的制备

移取 4.00mL 铅标准溶液置于 150mL 烧杯中，加 30mL 水，加入 1mL 盐酸。加热煮沸几分钟，冷却，稀释至 100mL。用氢氧化钠溶液调整溶液 pH 至 1.0~1.5。以下操作同 A.8.2.3.1 中“将此溶液转移至 250mL 分液漏斗……转移至 10mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀”。

A.8.2.3.4 测定

A.8.2.3.4.1 仪器条件：共振线283.3nm；狭缝0.7nm；空气-乙炔火焰。

A.8.2.3.4.2 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，测定吸收值，样品的吸收值不能高于标准溶液吸收值。

A.9 pH的测定

A.9.1 仪器和设备

pH 计：分度值 0.02。

A.9.2 分析步骤

称取 1.00g±0.01g 试样，置于 150mL 烧杯中，加 100mL 无二氧化碳的水溶解试样。用已经校对好的 pH 计测定。

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。