

中华人民共和国国家标准

GB 1886.335—2021

食品安全国家标准

食品添加剂 三聚磷酸钠

2021-02-22 发布

2021-08-22 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

前　　言

本标准代替 GB 25566—2010《食品安全国家标准 食品添加剂 三聚磷酸钠》。

本标准与 GB 25566—2010 相比,主要变化如下:

- 修改了范围;
- 增加了 pH 的指标及检验方法;
- 将“氟化物(以 F 计)”修改为“氟(F)”;
- 修改了铅(Pb)的指标值;
- 将氟的检验方法修改为 GB/T 5009.18;
- 将铅的检验方法修改为 GB 5009.75 或 GB 5009.12;
- 将砷的检验方法修改为 GB 5009.76 或 GB 5009.11。

食品安全国家标准

食品添加剂 三聚磷酸钠

1 范围

标准适用于以碳酸钠(或氢氧化钠)和食品添加剂磷酸(含湿法磷酸)为原料生产的食品添加剂三聚磷酸钠,或以三聚磷酸钠为原料经重结晶生产的食品添加剂三聚磷酸钠。

2 分子式和相对分子质量

2.1 分子式



2.2 相对分子质量

367.86(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	白色	取适量试样置于 50 mL 烧杯中,在自然光下观察色泽和状态
状态	粒状或粉状	

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
三聚磷酸钠($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)含量, $w/\%$	\geqslant 85.0	附录 A 中 A.3
总磷酸盐(以 P_2O_5 计), $w/\%$	56.0~58.0	附录 A 中 A.4
水不溶物, $w/\%$	\leqslant 0.1	附录 A 中 A.5
pH(10 g/L 水溶液)	9.1~10.1	附录 A 中 A.6
氟(F)/(mg/kg)	\leqslant 20.0	GB/T 5009.18
铅(Pb)/(mg/kg)	\leqslant 2.0	附录 A 中 A.7
砷(As)/(mg/kg)	\leqslant 3.0	附录 A 中 A.8
重金属(以 Pb 计)/(mg/kg)	\leqslant 10	附录 A 中 A.9

附录 A

检验方法

警示:本标准试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。对于含剧毒品的试剂,应严格按照有关规定管理,使用时应避免吸入或与皮肤接触,必要时应在通风橱中进行,暴露部位有伤口的人员不能接触。使用挥发性酸时,应在通风橱中进行。使用易燃品时,严禁使用明火加热。

A.1 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 中规定的三级水。试验中所用杂质测定用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603的规定制备。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 盐酸。
- A.2.1.2 硝酸溶液:1+8。
- A.2.1.3 氨水溶液:1+1。
- A.2.1.4 氢氧化钠溶液:40 g/L。
- A.2.1.5 硝酸银溶液:17 g/L。

A.2.2 鉴别方法

A.2.2.1 钠离子的鉴别

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

A.2.2.2 磷酸盐的鉴别

称取约 0.2 g 试样,溶于 20 mL 水中,取 1 mL 于表面皿上,滴加数滴硝酸银溶液,应生成黄色沉淀,此沉淀溶于氨水溶液或硝酸溶液。

A.3 三聚磷酸钠($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)含量的测定

A.3.1 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,利用吸附力不同,用不同浓度的氯化钾溶液洗提,使其按正、焦、三聚、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.3.2 试剂和材料

- A.3.2.1 硝酸溶液:1+1。

A.3.2.2 盐酸溶液:约 2 mol/L。

A.3.2.3 缓冲溶液($\text{pH} \approx 4.3$):溶解 51 g 三水合乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和 46 mL 冰乙酸于水中,用水稀释至 1 000 mL。

A.3.2.4 钼酸铵-硫酸溶液:7.2 g/L。溶解 7.2 g 四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 于水中,加入 400 mL 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 1 000 mL。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 6 g。

A.3.2.5 抗坏血酸溶液:25 g/L,每隔 2 d~3 d 重配。

A.3.2.6 氯化钾溶液:0.15 mol/L、0.25 mol/L、0.50 mol/L 和 0.75 mol/L,各浓度溶液 1 L 中含缓冲溶液(A.3.2.3)10 mL。

A.3.2.7 五氧化二磷标准储备液:1 mL 溶液含五氧化磷(P_2O_5)1.00 mg。将磷酸二氢钾(KH_2PO_4)在 $110 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h,在干燥器中冷却后称取 1.917 g(精确至 0.000 5 g),加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

A.3.2.8 五氧化二磷标准使用液:1 mL 溶液含五氧化磷(P_2O_5)0.01 mg。准确吸取 10.0 mL 五氧化二磷标准溶液(A.3.2.7)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

A.3.2.9 喹钼柠酮溶液:称取 70 g 钼酸钠,溶于 150 mL 水中,为溶液 1。称取 60 g 柠檬酸,溶于 150 mL 水和 85 mL 硝酸的混合液中,为溶液 2。边搅拌边将溶液 1 缓慢加入溶液 2 中,为溶液 3。在 35 mL 硝酸和 100 mL 水的混合液中加入 5 mL 喹啉,为溶液 4。将溶液 4 加入溶液 3 中,搅拌均匀,放置 24 h,过滤,滤液中加入 280 mL 丙酮,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

警示:此溶液要保存于聚乙烯瓶中。此溶液中含丙酮,不应靠近火焰使用。操作中如要加热或煮沸应在通风橱中进行。

A.3.2.10 离子交换树脂:强碱性阴离子型,氯型,粒度 0.07 mm~0.16 mm,在 4 mol/L 盐酸溶液中浸泡一周,用水以倾析法洗至洗液澄清,保存于水溶液中备用。

A.3.2.11 玻璃棉。

A.3.3 仪器和设备

A.3.3.1 离子交换柱:玻璃管内径 10 mm,长 400 mm,管底收缩,配一玻璃活塞,见图 A.1。

A.3.3.2 分液漏斗:125 mL,固定在铁环上与交换柱顶部连接。

A.3.3.3 玻璃砂坩埚:滤板孔径为 5 μm ~15 μm 。

A.3.3.4 硬质玻璃试管: $\phi 25 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 。

A.3.3.5 水浴锅:可控于微沸。

A.3.3.6 电热恒温干燥箱:控温范围为 $180 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $250 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

A.3.3.7 分光光度计:波长范围为 350 nm~800 nm。

A.3.4 分析步骤

A.3.4.1 离子交换柱的准备

将离子交换柱固定在架子上,关上活塞,在柱子底部填 1 cm 厚的玻璃棉,倒入约 10 mL 水浸湿。将树脂倒入柱内,使树脂床高为 30 cm,用盐酸溶液浸没备用。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。

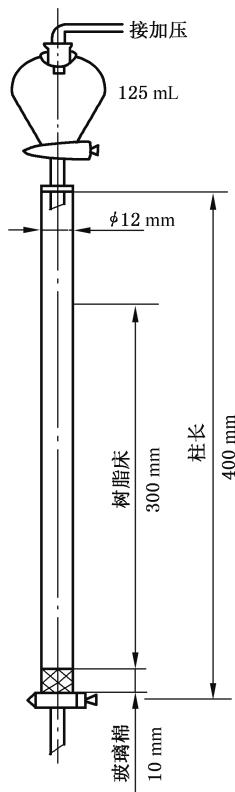


图 A.1 离子交换柱

A.3.4.2 树脂的再生

每次试样洗脱分离完毕,用盐酸溶液 200 mL 流过树脂床且浸泡过夜使树脂再生。使用前使 50 mL 盐酸溶液流过柱子,关闭交换柱活塞,将柱充满水,塞上橡皮塞,倒转几次使树脂松动,排出空气泡,将柱竖直固定在架上,用水先慢速洗树脂,然后以 5.5 mL/min~6.0 mL/min 流速洗至流出液的 pH 为 4.5~5.0(用水约 80 mL)。维持液面高于树脂层 1 cm,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。在再生树脂和分离试样的全过程中要保持柱中液面高出树脂层约 1 cm,不能流干。

当树脂批号或交换柱参数改变时,需按 A.3.4.4 选择最佳分离条件的程序,用已知组成的试样,选用合适的洗提溶液,核对离子交换柱色谱分离的准确性。

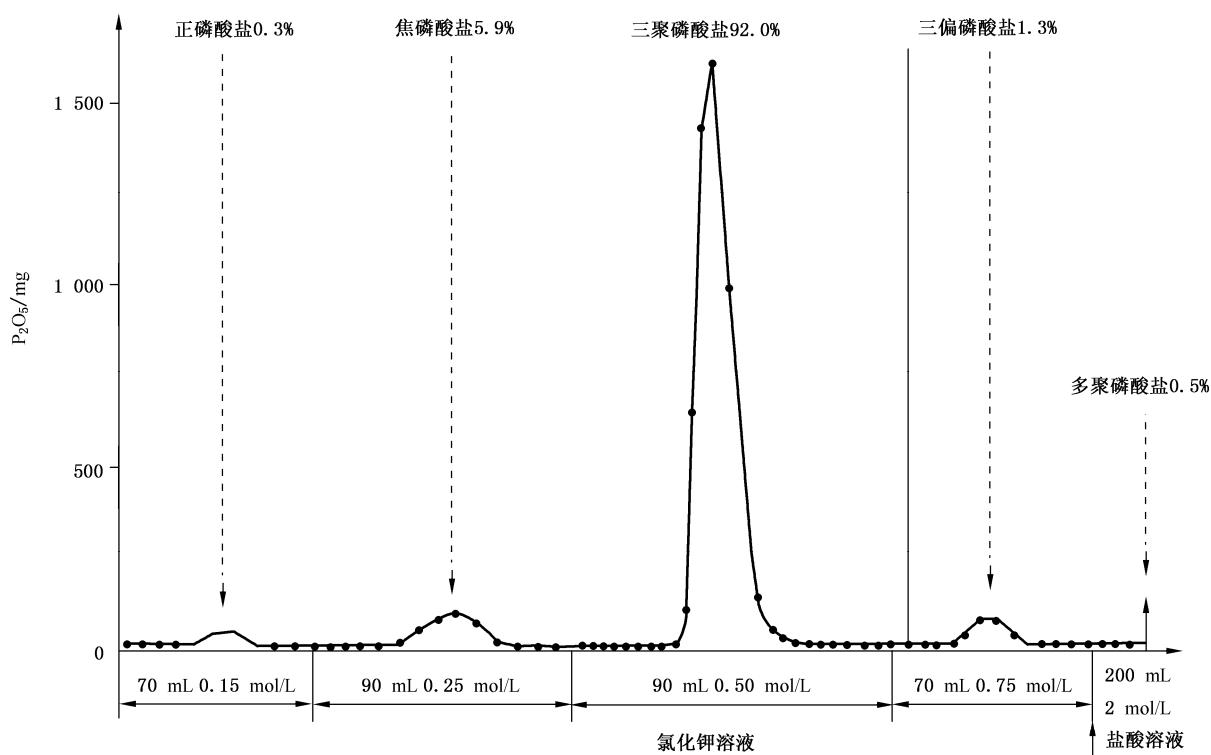
A.3.4.3 工作曲线的制作

准确吸取五氧化二磷标准使用液 0 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL、10 mL、15 mL、20 mL、25 mL, 分别移入硬质玻璃试管中, 加水稀释至 25 mL, 加入 10 mL 钼酸铵-硫酸溶液及 2 mL 抗坏血酸溶液, 在沸水浴中加热至少 30 min, 保证水解完全。冷却至室温, 分别移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。用分光光度计在 650 nm 处以 2 cm 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.3.4.4 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.3.4.5 称取试样, 制备试样溶液, 进样, 加入

洗脱溶液,每5 mL 流出液收作一份,分别移入硬质玻璃试管中,加水稀释至25 mL,加入10 mL 铜酸铵-硫酸溶液及2 mL 抗坏血酸溶液,在沸水浴中加热至少30 min,保证水解完全。冷却至室温,分别移入100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。用分光光度计在650 nm 处以2 cm 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10 mm 柱,树脂床高300 mm,柱流速5.5 mL/min~6.0 mL/min,用0.15 mol/L 氯化钾溶液70 mL、0.25 mol/L 氯化钾溶液90 mL、0.50 mol/L 氯化钾溶液90 mL、75 mol/L 氯化钾溶液70 mL 依次洗脱正、焦、三聚、三偏磷酸盐。洗提条件如图A.2 所示。



图A.2 测定洗提条件的示意图

A.3.4.5 试样溶液的配制

称取约1 g 试样,精确到0.000 2 g,加水溶解,移入500 mL 容量瓶中,加入10 mL 缓冲溶液,用水稀释至刻度,混匀(若混浊需过滤)。

A.3.4.6 色谱柱分离

准确吸取10 mL 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0.15 mol/L 氯化钾溶液10 mL 冲洗分液漏斗,再加0.15 mol/L 氯化钾溶液60 mL,控制流速5.5 mL/min~6.0 mL/min,洗提液可弃去。再用0.25 mol/L 氯化钾溶液90 mL 冲洗分液漏斗,控制流速5.5 mL/min~6.0 mL/min,洗提液可弃去。用0.50 mol/L 氯化钾溶液90 mL 洗提分离三聚磷酸盐组分,将三聚磷酸盐流出液收集于400 mL 高型烧杯中。

A.3.4.7 测定三聚磷酸盐洗出液中五氧化二磷含量

在三聚磷酸钠流出液中加入15 mL 硝酸溶液,70 mL 水,微沸40 min,用水冲洗表面皿和烧杯壁,

控制试验溶液体积约为 100 mL。再加热至近沸腾，趁热加入 50 mL 嗜钼柠檬酸溶液，盖上表面皿，加热沸腾 1 min，保温 30 s(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 °C ± 2 °C 下干燥 45 min 的玻璃砂坩埚以倾析法过滤，在烧杯中洗涤沉淀 3 次，每次用水 15 mL，将沉淀移入玻璃砂坩埚中，继续用水洗涤(所用洗涤水共约 150 mL)。将玻璃砂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，于 180 °C ± 2 °C 下干燥 45 min，或于 250 °C ± 5 °C 下干燥 15 min，在干燥器中冷却，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.3.5 结果计算

三聚磷酸钠($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)的质量分数 w_1 按式(A.1)计算。

$$w_1 = \frac{(m_1 - m_0) \times 0.055}{m_2 \times 10} \times 100\% \quad \dots \dots \dots \text{ (A.1)}$$

式中：

m_1 ——试样溶液的磷钼酸喹啉沉淀质量, 单位为克(g);

m_0 ——空白试验的磷钼酸喹啉沉淀质量,单位为克(g);

0.055 41 ——磷钼酸喹啉换算成三聚磷酸钠的系数；

500 ——容量瓶的容积,单位为毫升(mL);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

10 ——移取试样溶液的体积,单位为毫升(mL)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于 0.5%。

A.4 总磷酸盐(以 P₂O₅ 计)的测定

A.4.1 试剂和材料

A.4.1.1 硝酸溶液:1+1。

A.4.1.2 噩钼柠酮溶液。

A.4.2 仪器和设备

A.4.2.1 玻璃砂坩埚:滤板孔径为 $5\text{ }\mu\text{m}\sim15\text{ }\mu\text{m}$ 。

A.4.2.2 电热恒温干燥箱:控温范围为 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $250\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

A.4.3 分析步骤

称取约 1 g 试样, 精确至 0.000 2 g, 置于 100 mL 烧杯中加水溶解, 全部转移到 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 摆匀。必要时过滤。移取 25 mL 试验溶液, 置于 400 mL 高型烧杯中, 加 15 mL 硝酸溶液及 70 mL 水, 微沸 40 min, 用水冲洗表面皿和烧杯壁, 控制试验溶液体积约为 100 mL。再加热至近沸腾, 趁热加入 50 mL 喹钼柠酮溶液, 盖上表面皿, 加热沸腾 1 min, 保温 30 s(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 °C ± 5 °C 下干燥 45 min 的玻璃砂坩埚以倾析法抽滤, 在烧杯中洗涤沉淀 3 次, 每次用水 15 mL, 将沉淀移入玻璃砂坩埚中, 继续用水洗涤(所用洗涤水共约 150 mL)。将玻璃砂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, 于 180 °C ± 5 °C 下干燥 45 min, 或于 250 °C ± 5 °C 下干燥 15 min, 在干燥器中冷却, 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.4.4 结果计算

总磷酸盐(以 P_2O_5 计)的质量分数 w_2 按式(A.2)计算。

式中：

m_3 ——试样溶液的磷钼酸喹啉沉淀质量,单位为克(g);

m_4 ——空白试验的磷钼酸喹啉沉淀质量,单位为克(g);

0.032 07 ——磷钼酸喹啉换算成五氧化二磷的系数；

1 000 ——容量瓶的容积,单位为毫升(mL)

m_5 ——试样的质量,单位为克(g);

25 ——移取试样溶液的体积,单位为毫升(mL)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准。在重复性条件下获得的两次独立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 $16 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 。

A.5.1.2 电热恒温干燥箱:控温范围为 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

A.5.2 分析步骤

称取约 10 g 试样, 精确至 0.01 g, 置于 400 mL 烧杯中, 加 200 mL 水, 加热至沸使之溶解, 趁热用已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 20 mL), 洗涤沉淀至滤液无磷酸盐(用硝酸银溶液和氨水溶液检验), 置于电热恒温干燥箱中在 105 °C ± 2 °C 下干燥至质量恒定。

A.5.3 结果计算

水不溶物的质量分数 w_3 按式(A.3)计算。

式中：

m_6 ——水不溶物及玻璃砂坩埚质量,单位为克(g);

m_7 ——玻璃砂坩埚质量,单位为克(g);

m_8 —试样质量,单位为克(g)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于 0.01%。

A.6 pH(10 g/L 水溶液)的测定

A.6.1 试剂和材料

无二氧化碳的水。

A.6.2 仪器和设备

酸度计:分辨率为 0.01 pH,配有玻璃电极和饱和甘汞电极(或复合电极)。

A.6.3 分析步骤

称取 $1.00 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 试样,置于 100 mL 烧杯中,用无二氧化碳的水溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用无二氧化碳的水稀释至刻度,摇匀。倒入 100 mL 干燥的烧杯中,用已校准的酸度计测定试样溶液的 pH。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于 0.1。

A.7 铅的测定

按 GB 5009.75 或 GB 5009.12 规定的方法进行测定,试验中所用水为 GB/T 6682 规定的二级水。

A.8 砷(As)的测定

按 GB 5009.76 或 GB 5009.11 规定的方法进行测定,试验中所用水为 GB/T 6682 规定的二级水。

A.9 重金属(以 Pb 计)的测定

按 GB 5009.74 规定的方法进行测定,试验中所用水为 GB/T 6682 规定的二级水