

备案号:3719—1999

HG 2918—1999

前 言

本标准是对化工行业标准 HG 2918—1984《食品添加剂 亚铁氰化钾》修订而成。

本标准与 HG 2918—1984 的主要技术差异为:

——增加了氰化物和六氰合铁(Ⅲ)酸盐两项指标。

——主含量指标由 98.5% 提高到 99.0%。

——试验方法中由金属锌配制锌标准滴定溶液测定主含量改为用硫酸锌标准滴定溶液测定主含量。

本标准自实施之日起,同时代替 HG 2918—1984。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由化工部无机盐产品标准化技术归口单位和卫生部食品卫生监督检验所归口。

本标准起草单位:化工部天津化工研究院、长春市化工五厂。

本标准主要起草人:张静娟、朱丽文。

本标准 1984 年 6 月首次发布为国家标准,1997 年调整为强制性化工行业标准,并重新进行了编号。

本标准委托化工部无机盐产品标准化技术归口单位负责解释。

中华人民共和国化工行业标准

食 品 添 加 剂 六氰合铁酸四钾(黄血盐钾)

HG 2918—1999

代替 HG 2918 1984

Food additive—
Kaliumhexacyanoferrat(Ⅱ)

1 范围

本标准规定了食品添加剂 六氰合铁酸四钾的要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于氰化物与硫酸亚铁、氯化钾等反应,或六氰合铁酸四钠(黄血盐钠)与氯化钾反应制得的六氰合铁酸四钾。六氰合铁酸四钾主要用于食盐中作抗结块剂。

分子式: $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 。

相对分子质量:422.39(按1995年国际相对原子质量计)。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 191—1990 包装储运图示标志

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 602—1988 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 3051—1982(89) 无机化工产品中氯化物含量测定的同用方法 汞量法(neq ISO 5790:1979)

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8450—1987 食品添加剂中砷的测定方法

3 要求

3.1 外观:浅黄色结晶颗粒或粉末。

3.2 食品添加剂 六氰合铁酸四钾应符合表1要求。

表1 要求

| 项 目 | | 指 标 |
|------------------------------------------|--------|------|
| 六氰合铁酸四钾 $[K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$ 含量/% | \geq | 99.0 |
| 氯化物(以Cl计)含量/% | \leq | 0.40 |
| 水不溶物含量/% | \leq | 0.03 |

国家石油和化学工业局 1999-06-16 批准

2000-06-01 实施

表 1(完)

| 项 目 | 指 标 |
|------------|-----------|
| 氰化物 | 通过试验 |
| 六氰合铁(Ⅲ)酸盐 | 通过试验 |
| 砷(As)含量, % | ≤ 0.000 1 |

4 试验方法

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。

试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、试剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。

4.1 鉴别试验

4.1.1 试剂和材料

4.1.1.1 氨水。

4.1.1.2 高氯酸溶液:1+10。

4.1.1.3 硫酸溶液:1+9。

4.1.1.4 氢氧化钠溶液:10 g/L。

4.1.1.5 三氯化铁溶液:5 g/L。

4.1.2 鉴别方法

4.1.2.1 亚铁氰化物的鉴别

取 10 g/L 的试验溶液 10 mL,加 1 mL 三氯化铁溶液,生成暗蓝色沉淀,过滤,滤液作如下试验。

取上述滤液中和至中性,浓缩至三分之一,加 2 滴高氯酸溶液即生成白色沉淀,在氢氧化钠溶液或氨水中不溶,在硫酸溶液中能溶解。

4.1.2.2 钾的鉴别

取一铂丝用盐酸润湿后,在无色火焰中燃烧至无色,蘸取试样在无色火焰中燃烧,火焰呈紫色,在有少量钠盐存在时需隔蓝色玻璃透视。

4.2 六氰合铁酸四钾含量的测定

4.2.1 方法提要

在酸性溶液中,用硫酸锌标准滴定溶液滴定六氰合铁酸四钾生成白色沉淀,滴定终点时加入的六氰合铁酸三钾将二苯胺指示剂氧化显示出蓝紫色,此时即为终点。

4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 硫酸溶液:1+8。

4.2.2.2 铁氰化钾溶液:10 g/L。

4.2.2.3 氨-氯化铵缓冲溶液:pH=10(甲)。

4.2.2.4 铬黑 T 指示液:5 g/L。

4.2.2.5 二苯胺指示液:10 g/L,将 1 g 二苯胺溶于 100 mL 浓硫酸中。

4.2.2.6 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})$ 约为 0.03 mol/L,用基准试剂配制。

4.2.2.7 硫酸锌标准滴定溶液: $c(\text{ZnSO}_4)$ 约 0.03 mol/L。

配制和标定:称取 9 g 七水合硫酸锌,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。移取 30 mL~35 mL 配制好的硫酸锌溶液,加 70 mL 水和 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液,加 5 滴铬黑 T 指示液,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。

同时作空白试验。

硫酸锌标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{ZnSO}_4)]$ 按式(1)计算:

$$c(\text{ZnSO}_4) = \frac{(V_1 - V_2)c}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中: V_1 ——滴定试验溶液所消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定空白试验溶液所消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

c ——EDTA 标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——移取硫酸锌标准滴定溶液的体积, mL。

4.2.3 分析步骤

称取约 5 g 试样(精确至 0.000 2 g), 置于 500 mL 容量瓶中, 加水溶解并稀释至刻度, 摇匀, 此为溶液 A(此溶液用于氯化物的测定和氰化物、六氰合铁(Ⅲ)酸盐的试验)。

用移液管移取 25 mL 溶液 A 置于 500 mL 三角瓶中, 加 20 mL 硫酸溶液、3~5 滴二苯胺指示液、3~5 滴六氰合铁酸三钾溶液, 在剧烈的搅拌下, 用硫酸锌标准滴定溶液缓慢滴定至溶液由黄绿色变为紫蓝色为终点。

4.2.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的六氰合铁酸四钾 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 的含量(X_1)按式(2)计算:

$$X_1 = \frac{Vc \times 0.2816}{m \times \frac{25}{500}} \times 100 = \frac{563.2 \times Vc}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中: V ——滴定所消耗的硫酸锌标准滴定溶液的体积, mL;

c ——硫酸锌标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m ——试样的质量, g;

0.281 6——与 1.00 mL 硫酸锌标准滴定溶液 $[c(\text{ZnSO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}]$ 相当的以克表示的六氰合铁酸四钾的质量。

4.2.5 允许差

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 0.3%。

4.3 氯化物含量的测定

4.3.1 方法提要

在 pH 值为 2.5~3.0 的溶液中, 以二苯偶氮碳酰肼为指示剂, 用硝酸汞标准滴定溶液滴定氯离子。

4.3.2 试剂和材料

4.3.2.1 硝酸溶液: 1+15。

4.3.2.2 95%乙醇。

4.3.2.3 硝酸锌溶液: 150 g/L。

4.3.2.4 硝酸汞标准滴定溶液: $c[\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 约 0.05 mol/L, 按 GB/T 3051—1982 的 4.9 配制并标定。

4.3.2.5 溴酚蓝乙醇溶液: 1 g/L。

4.3.2.6 二苯偶氮碳酰肼乙醇溶液: 5 g/L。

4.3.3 仪器、设备

微量滴定管: 分度值为 0.01 mL 或 0.02 mL。

4.3.4 分析步骤

移取 50 mL 硝酸锌溶液, 置于 250 mL 容量瓶中, 加溶液 A(4.2.3)至刻度, 摇匀。放置分层, 慢速滤纸干过滤, 弃去初始滤液, 移取 100 mL 滤液, 置于 300 mL 锥形瓶中, 加入 3 滴溴酚蓝指示液, 滴加硝酸溶液至恰呈黄色, 再过量 5 滴。加入 1 mL 二苯偶氮碳酰肼指示液, 使用微量滴定管, 用硝酸汞标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色即为终点。

空白试验: 于 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 水和 3 滴溴酚蓝指示液, 滴加硝酸溶液至由蓝色恰变

为黄色,再过量 5 滴。加入 1 mL 二苯偶氮碳酰肼指示液,使用微量滴定管,用硝酸汞标准滴定溶液滴定至溶液呈紫红色。记录所用体积。

将滴定后的废液保存起来,按 GB/T 3051—1982 附录 D 的规定处理。

4.3.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的氯化物(以 Cl 计)含量(X_2)按式(3)计算:

$$X_2 = \frac{(V - V_0)c \times 0.03545}{m \times \frac{200}{500} \times \frac{100}{250}} \times 100 = \frac{22.16(V - V_0)c}{m} \dots\dots\dots(3)$$

式中: V ——滴定试验溶液所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL;

c ——硝酸汞标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m ——4.2.3 中称取的试样质量, g;

0.03545——与 1.00 mL 硝酸汞标准滴定溶液 $\{c[\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]=1.000 \text{ mol/L}\}$ 相当的以克表示的氯的质量。

4.3.6 允许差

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 0.03%。

4.4 水不溶物含量的测定

4.4.1 试剂和材料

硫酸铁铵溶液: 50 g/L。

4.4.2 仪器、设备

玻璃砂坩埚: 滤板孔径 5 μm ~15 μm 。

4.4.3 分析步骤

称取约 50 g 试样(精确至 0.1 g), 置于 500 mL 烧杯中, 加约 100 mL~150 mL 水, 加热搅拌至试样完全溶解, 用已于 105℃~110℃干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚趁热过滤, 用热水洗涤至用硫酸铁铵溶液检验时无蓝色出现为止。将坩埚和残渣于 105℃~110℃干燥至质量恒定。

4.4.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的水不溶物含量(X_3)按式(4)计算:

$$X_3 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots(4)$$

式中: m_1 ——玻璃砂坩埚的质量, g;

m_2 ——水不溶物和玻璃砂坩埚的质量, g;

m ——试样的质量, g。

4.4.5 允许差

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 0.005%。

4.5 砷含量的测定

称取 2 g 试样(精确至 0.01 g), 置于 100 mL 的锥形瓶中, 加 23 mL 水溶解, 按 GB/T 8450—1987 的 2.4 规定操作。

标准比色溶液是用移液管移取 2 mL 砷标准溶液(1 mL 溶液含有 0.001 mg As), 置于 100 mL 的锥形瓶中, 与试验溶液同时同样处理。

4.6 氰化物的试验

4.6.1 试剂和材料

4.6.1.1 氨水溶液: 1+4。

4.6.1.2 硫酸铜溶液: 1 g/L。

将 0.1 g 硫酸铜溶于 100 mL 氨水溶液中。

4.6.2 分析步骤

将一条滤纸用硫酸铜溶液润湿,置于硫化氢气流中,滤纸呈黄褐色,在滤纸上滴 1 滴溶液 A(4.2.3)不产生白色。

4.7 六氰合铁(Ⅲ)酸盐的试验

4.7.1 试剂和材料

4.7.1.1 硝酸铅溶液:10 g/L。

4.7.1.2 乙酸溶液:1+7,用联苯胺饱和。

4.7.2 分析步骤

将溶液 A(4.2.3)稀释 10 倍,滴 1 滴在滴试板上,加 1 滴硝酸铅溶液,再加几滴用联苯胺饱和的乙酸溶液,没有蓝色沉淀或蓝色出现。

5 检验规则

5.1 本标准规定的所有 6 项指标为出厂检验项目。

5.2 每批产品不超过 10 t。

5.3 按照 GB/T 6678—1986 中 6.6 规定确定采样单元数。每一塑料编织袋为一包装单元。

采样时,将采样器自包装袋的上方斜插至料层深度的 3/4 处采样,将所采的样品混匀后,按四分法缩分至约 500 g,分装于两个清洁干燥带磨口塞的广口瓶中,密封。瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶用于检验,另一瓶保存三个月备查。

5.4 食品添加剂六氰合铁酸四钾应由生产厂的质量监督检验部门按照本标准的规定进行检验,生产厂应保证每批出厂产品都符合本标准的要求。

检验结果有一项指标不符合本标准要求时,应自该批产品两倍量的采样单元数的包装中重新采样进行复验,复验的结果即使只有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 食品添加剂六氰合铁酸四钾包装袋上应有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、商标、“食品添加剂”字样、净含量、批号或生产日期、生产许可证号、本标准编号,以及 GB 191 中的“怕湿”标志。

6.2 食品添加剂六氰合铁酸四钾每批出厂产品应附有质量证明书,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、商标、“食品添加剂”字样、批量、批号或生产日期、生产许可证号、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

6.3 食品添加剂六氰合铁酸四钾的内包装用食品用聚乙烯塑料薄膜袋,厚度不小于 0.08 mm,外包装用塑料编织袋,每袋净含量 25 kg 或 50 kg。

6.4 食品添加剂六氰合铁酸四钾包装,内袋用封口机封口或扎口,外袋在距袋边不小于 30 mm 处折边,在距袋边不小于 15 mm 处用维尼龙线或其他质量相当的线缝口。缝线整齐,针距均匀。无漏缝和跳线现象。

6.5 食品添加剂六氰合铁酸四钾在运输过程中应有遮盖物,防止雨淋、受潮。不得与酸类、碱类、铁盐及有毒有害物品混运。

6.6 食品添加剂六氰合铁酸四钾应贮存在通风、干燥的库房内,防止雨淋、受潮和日光曝晒,不得与酸类、碱类、铁盐及有毒有害物品混贮。

6.7 食品添加剂六氰合铁酸四钾在符合本标准包装、运输和贮存条件下,自生产之日起保存期为 2 年。