

中华人民共和国国家标准

GB 29210—2012

食品安全国家标准
食品添加剂 硫酸铜

2012-12-25 发布

2013-01-25 实施

中华人民共和国卫生部 发布

食品安全国家标准

食品添加剂 硫酸铜

1 范围

本标准适用于氧化铜与硫酸反应制得的食品添加剂硫酸铜。

2 化学名称、分子式和相对分子质量

2.1 化学名称

五水合硫酸铜

2.2 分子式

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

2.3 相对分子质量

249.7（按 2007 年国际相对原子质量）

3 技术要求

3.1 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	蓝色	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	粒状晶体或粉末	

3.2 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
硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）含量，w/%	98.0~102.0	附录 A 中 A.4
硫化氢不沉淀物，w/%	≤ 0.3	附录 A 中 A.5
铁（Fe），w/%	≤ 0.01	附录 A 中 A.6
铅（Pb）/（mg/kg）	≤ 4	附录 A 中 A.7
砷（As）/（mg/kg）	≤ 3	附录 A 中 A.8

附录A

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，操作时应采取适当的安全和防护措施。

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之规定制备。所用溶液在未注明用何种溶剂配制时，均指水溶液。

A.3 鉴别试验

A.3.1 试剂和材料

A.3.1.1 盐酸。

A.3.1.2 盐酸溶液：1+4。

A.3.1.3 盐酸溶液：1+1。

A.3.1.4 氨水溶液：2+3。

A.3.1.5 氯化钡溶液：100 g/L。

A.3.1.6 乙酸铅溶液：80 g/L。

A.3.1.7 乙酸铵溶液：100 g/L。

A.3.1.8 亚铁氰化钾溶液：称取1 g亚铁氰化钾 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ，溶解于10 mL的水中。该溶液现用现配。

A.3.2 鉴别方法

A.3.2.1 铜离子的鉴别

A.3.2.1.1 取约1 g试样，溶于20 mL水，加入少量盐酸酸化试样溶液。将一个光亮的未生锈的金属铁片放入酸化后的试样溶液中，在铁片表面会形成红色的金属铜薄膜。

A.3.2.1.2 取约1 g试样，溶于20 mL水，加入过量的氨水溶液，先生成蓝色的沉淀，然后转变为深蓝色的溶液。

A.3.2.1.3 取约1 g试样，溶于20 mL水，加入亚铁氰化钾溶液，生成红棕色沉淀，沉淀不溶于盐酸溶液（A.3.1.2）。

A.3.2.2 硫酸根离子的鉴别

A.3.2.2.1 取约1 g试样，溶于20 mL水，加入氯化钡溶液，即产生白色沉淀，此白色沉淀不溶于盐酸溶液（A.3.1.3）。

A.3.2.2.2 取约1 g试样，溶于20 mL水，加入乙酸铅溶液，即产生白色沉淀，此白色沉淀溶于乙酸铵溶液。

A.3.2.2.3 取约1 g试样，溶于20 mL水，加入盐酸不产生沉淀。

A.4 硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）含量的测定

A.4.1 方法提要

在微酸性条件下，试样中加入过量碘化钾与二价铜定量反应，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出

的碘，以淀粉为指示剂，由颜色的变化来判断终点。

A. 4. 2 试剂和材料

A. 4. 2. 1 碘化钾。

A. 4. 2. 2 冰乙酸。

A. 4. 2. 3 硫氰酸铵溶液：100 g/L。

A. 4. 2. 4 硫代硫酸钠标准滴定溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

A. 4. 2. 5 淀粉指示液：10 g/L（使用期为2周）。

A. 4. 3 分析步骤

称取 0.8 g~1.0 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 250 mL 碘量瓶中，加入 50 mL 水溶解，加 4 mL 冰乙酸和 3 g 碘化钾，摇匀，置于暗处放置 10 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 3 mL 淀粉指示液，继续滴定至溶液呈淡蓝色，加入 20 mL 硫氰酸铵溶液，摇匀。继续滴定至溶液蓝色消失，即为终点。

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（标准滴定溶液除外）与测定试验相同。

A. 4. 4 结果计算

硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）的质量分数 w_1 ，按式（A.1）计算：

$$w_1 = \frac{[(V_1 - V_0)/1000]cM}{m} \times 100\% \dots\dots\dots \text{(A.1)}$$

式中：

V_1 ——滴定试样溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定空白试样溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

M ——硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=249.7$ ）；

1000——换算因子。

实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 硫化氢不沉淀物的测定

A. 5. 1 方法提要

用硫化氢沉淀试样中的铜等离子，不沉淀的离子留在溶液中，过滤后的滤液经蒸发、灼烧后测定硫化氢不沉淀物的含量。

A. 5. 2 试剂和材料

A. 5. 2. 1 硫化氢。

警告：硫化氢为毒性气体，操作应在通风橱中进行。

A. 5. 2. 2 硫酸溶液：1+100。

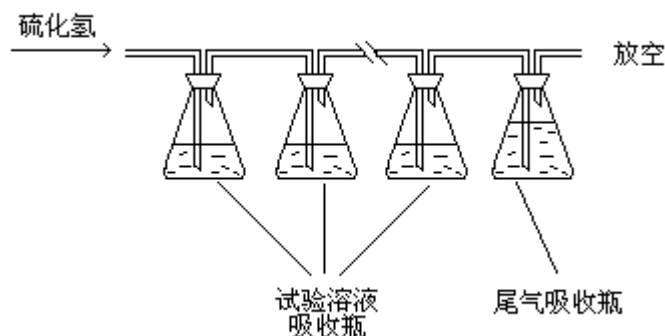
A. 5. 3 仪器和设备

A. 5. 3. 1 瓷蒸发皿（或瓷坩埚）：容量为100 mL。

A. 5. 3. 2 高温炉：能控制温度为 $800 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

A. 5. 3. 3 硫化氢吸收装置。

硫化氢吸收装置见图A.1，尾气吸收瓶中使用饱和硫酸铜溶液。



图A.1 硫化氢吸收装置图

A.5.4 分析步骤

称取 $5.00 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 试样，置于试样溶液吸收瓶中（250 mL 锥形瓶），加入 200 mL 硫酸溶液，加热至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ，按硫化氢吸收装置图连接好试样溶液吸收瓶和尾气吸收瓶，先进行试漏检验，试漏合格后向溶液中通入硫化氢气体直至铜离子沉淀完全。将沉淀完全的试样溶液转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。放置至沉淀下沉，用慢速定性滤纸干过滤，弃去初滤液 10 mL。用移液管移取 200 mL 滤液，转移至 250 mL 烧杯中，盖上表面皿，置于垫有石棉网的电炉上小火加热溶液（加热过程应随时调整电炉温度，防止溶液飞溅）。蒸发至溶液约 20 mL，转移溶液至已于 $800 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧至质量恒定的瓷蒸发皿（或瓷坩埚）中，置于水浴上加热至干，再于电炉上用中火加热至硫酸烟雾冒尽，转移至高温炉中，于 $800 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下灼烧至质量恒定。冷却后称量。保留残渣 A 用于铁的测定（A.6.2）。

A.5.5 结果计算

硫化氢不沉淀物的质量分数 w_2 ，按式（A.2）计算：

$$w_2 = \frac{m_1 - m_0}{m \times (200/250)} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中：

m_1 ——残渣和瓷蒸发皿质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——瓷蒸发皿质量的数值，单位为克（g）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

200——移取试样溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

250——容量瓶容积的数值，单位为毫升（mL）。

实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 0.02%。

A.6 铁（Fe）的测定

A.6.1 电感耦合等离子体发射光谱法（仲裁法）

A.6.1.1 方法提要

采用电感耦合等离子体发射光谱法测定试样中的铁元素含量，用钇作内标校正铜基体的干扰。

A.6.1.2 试剂和材料

A.6.1.2.1 硝酸溶液：1+1。

A.6.1.2.2 钇（Y）内标使用液：0.2 mg/mL。

准确称取 0.127 g 三氧化二钇（ Y_2O_3 ），溶于少量盐酸中，用盐酸溶液（1+99）稀释至 100 mL。

该溶液为钇内标储备液，1 mL 溶液含钇（Y）1 mg。

用移液管移取 20 mL 上述溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用盐酸溶液（1+99）稀释至刻度，摇匀。该溶液为钇内标使用液，1 mL 溶液含钇（Y）0.2 mg。

A. 6. 1. 2. 3 铁（Fe）标准溶液：0.1 mg/mL。

A. 6. 1. 2. 4 水：符合 GB/T 6682—2008 中二级水的规定。

A. 6. 1. 3 仪器和设备

全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）。

A. 6. 1. 4 分析步骤

A. 6. 1. 4. 1 试样溶液的制备

称取约 2 g 试样，精确至 0.000 2 g，加水溶解后移入 100 mL 容量瓶中，加入 2.00 mL 钇内标使用液、2 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 6. 1. 4. 2 工作曲线溶液的制备

分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 铁标准溶液，置于四个 100 mL 容量瓶中，分别加入 2.00 mL 钇内标使用液、2 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 6. 1. 4. 3 测定

选择最佳的仪器工作条件，于波长 238.204 nm 处，对试样溶液和工作曲线溶液进行测定，用内标法校正分析结果，所用内标钇的测定波长为 242.219 nm。

A. 6. 1. 5 结果计算

铁（Fe）的质量分数 w_3 ，按式（A.3）计算：

$$w_3 = \frac{\rho \times 0.1}{m \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

ρ ——由工作曲线查出的铁浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

0.1——容量瓶的容积的数值，单位为升（L）；

1000——换算因子。

实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 0.001%。

A. 6. 2 硫氰酸盐比色法

A. 6. 2. 1 方法提要

试样中所含的铁被过硫酸铵氧化为三价铁，与硫氰酸铵反应生成血红色络合物，与标准比色溶液比较。

A. 6. 2. 2 试剂和材料

A. 6. 2. 2. 1 盐酸。

A. 6. 2. 2. 2 硝酸。

A. 6. 2. 2. 3 过硫酸铵。

A. 6. 2. 2. 4 硫氰酸铵溶液：80 g/L。

A. 6. 2. 2. 5 铁标准溶液：1 mL 溶液含铁（Fe）0.010 mg。用移液管移取 10 mL 按 GB/T 602 配制的铁标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 6. 2. 3 分析步骤

A. 6. 2. 3. 1 测定硫化氢不沉淀物的残渣 A（A.5.4）中加入 2 mL 盐酸和 0.1 mL 硝酸，加盖表面皿，置于蒸气浴上消化 20 min。移开表面皿，继续蒸发至干。加入 1 mL 盐酸溶解残渣，转移至 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取 5 mL 上述溶液，置于 50 mL 比色管中，用水稀释至约 30 mL，加

入2 mL盐酸，摇匀。加0.04 g过硫酸铵，摇至溶解，加入10 mL硫氰酸铵溶液，用水稀释至刻度，摇匀。试样溶液所产生的颜色不应深于标准比色溶液所产生的颜色。

A. 6. 2. 3. 2 标准比色溶液是用移液管移取5 mL铁标准溶液，置于50 mL比色管中，以下按A.6.2.3.1从“用水稀释至约30 mL……”开始与试样溶液同时同样操作。

A. 7 铅（Pb）的测定

A. 7. 1 方法提要

试样中加入铁盐，用氨水将试样中的铁离子和铅离子共沉淀而与主体铜盐分离，沉淀经过滤、洗涤、溶解后用原子吸收分光光度法进行测定。

A. 7. 2 试剂和材料

A. 7. 2. 1 碳酸铵。

A. 7. 2. 2 硝酸。

A. 7. 2. 3 氨水。

A. 7. 2. 4 盐酸溶液：1+1。

A. 7. 2. 5 盐酸溶液：1+100。

A. 7. 2. 6 硝酸溶液：1+5。

A. 7. 2. 7 铁溶液：8 g/L。称取57.8 g硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 溶于1000 mL硝酸（1+100）中，混匀。

A. 7. 2. 8 洗涤液：称取10 g碳酸铵溶于500 mL水中，加入20 mL氨水，混匀。

A. 7. 2. 9 铅（Pb）标准溶液：0.10 mg/mL。

A. 7. 2. 10 水：符合GB/T 6682—2008中二级水的规定。

A. 7. 3 仪器和设备

原子吸收分光光度计：配有铅空心阴极灯。

A. 7. 4 分析步骤

A. 7. 4. 1 仪器的清洗

所用玻璃仪器均以硝酸溶液（A.7.2.6）浸泡过夜，用自来水反复冲洗，最后用水冲洗干净。

A. 7. 4. 2 工作曲线的绘制

用移液管移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL铅标准溶液，置于一组50 mL容量瓶中，分别加入2 mL盐酸溶液（A.7.2.4），10.0 mL铁溶液，用水稀释至刻度，摇匀。选用空气-乙炔火焰，于波长283.3 nm处，用水调零，使用原子吸收分光光度计测定工作曲线的吸光度。从每个标准溶液的吸光度中减去空白溶液的吸光度，以铅的浓度为横坐标，对应吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

A. 7. 4. 3 试样溶液的制备

称取约20 g试样，精确至0.01 g，置于250 mL烧杯中，加适量水和3滴硝酸，加热至沸，稍冷，加入10.0 mL铁溶液，用水稀释至约200 mL，在搅拌下缓缓加入氨水至溶液呈现深蓝色并过量20 mL，加入10 g碳酸铵，盖上表面皿将溶液加热至微沸5 min，于70 °C~80 °C水浴中放置1 h，沉淀用中速定性滤纸过滤，用热洗涤液洗涤烧杯及滤纸至滤纸无蓝色，再用温水（40 °C~50 °C）洗涤一次，弃去滤液。用水将沉淀洗入原烧杯中，滤纸上残留的沉淀用10 mL热盐酸溶液（A.7.2.4）溶解，以热盐酸溶液（A.7.2.5）洗涤至滤纸无色，再洗3遍，洗液并入原烧杯中，水浴加热蒸发至溶液剩2 mL~3 mL，移入50 mL容量瓶中，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 7. 4. 4 测定

选用空气-乙炔火焰，于波长283.3 nm处，用水调零，使用原子吸收分光光度计测定试样溶液的吸光度。从工作曲线上查出试样溶液中铅的浓度（mg/L）。

A. 7. 5 结果计算

铅（Pb）的质量分数 w_4 ，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按式（A.4）计算：

$$w_4 = \frac{\rho \times 0.05 \times 1000}{m} \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

ρ ——由工作曲线查出的铅的浓度的数值, 单位为毫克每升 (mg/L);

m ——试样的质量的数值, 单位为克 (g);

0.05——容量瓶容积的数值, 单位为升 (L);

1000——换算因子。

实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 1 mg/kg。

A.8 砷 (As) 的测定

A.8.1 方法提要

用硫脲-抗坏血酸作基体改进剂消除试样中铜的干扰, 采用氢化物发生原子荧光法测定砷含量。

A.8.2 试剂和材料

A.8.2.1 盐酸溶液: 5+95。

A.8.2.2 氢氧化钠溶液: 5 g/L。

A.8.2.3 硼氢化钾溶液: 20 g/L。称取约 20 g 硼氢化钾, 溶于 1000 mL 5 g/L 的氢氧化钠溶液中。

A.8.2.4 硫脲-抗坏血酸混合液: 称取 10 g 硫脲, 加约 80 mL 水搅拌至溶解, 加入 10 g 抗坏血酸, 溶解后用水稀释至 100 mL。

A.8.2.5 砷标准溶液 I: 1 mL 溶液含砷 (As) 0.010 mg。用移液管移取 10 mL 按 GB/T 602 配制的砷标准溶液, 置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。该溶液现用现配。

A.8.2.6 砷标准溶液 II: 1 mL 溶液含砷 (As) 0.5 μ g。用移液管移取 5 mL 砷标准溶液 I, 置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。该溶液现用现配。

A.8.3 仪器和设备

双道原子荧光光度计: 配有砷空心阴极灯。

A.8.4 分析步骤

A.8.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 砷标准溶液 II, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 盐酸溶液, 20 mL 硫脲-抗坏血酸混合液, 用水稀释至刻度, 摇匀。放置 15 min, 使用双道原子荧光光度计测量上述溶液的吸光度。从每个标准溶液的吸光度中减去空白溶液的吸光度, 以砷的质量为横坐标, 对应吸光度为纵坐标, 绘制工作曲线。

A.8.4.2 测定

称取约 5 g 试样, 精确至 0.000 2 g, 置于 100 mL 烧杯中, 加水溶解后移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。用移液管移取 2 mL 上述溶液, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 盐酸溶液、20 mL 硫脲-抗坏血酸混合液, 不断摇动至白色絮状物全部溶解, 用水稀释至刻度, 摇匀。放置 15 min, 使用双道原子荧光光度计测量试样溶液的吸光度 (推荐的仪器工作条件参见附录 B)。从工作曲线中查出试样溶液中砷的质量 (μ g)。

A.8.5 结果计算

砷 (As) 的质量分数 w_5 , 数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示, 按式 (A.5) 计算:

$$w_5 = \frac{m_1 \times 1000}{m \times 1000} \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的试样溶液中砷的质量的数值, 单位为微克 (μ g);

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）；
1000 ——换算因子。

实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 1 mg/kg。

附录 B

双道原子荧光光度计仪器工作条件

推荐的双道原子荧光光度计仪器工作条件见表 B.1。

表 B.1 双道原子荧光光度计仪器工作条件表

灯电流/ mA	60
辅助阴极电流/ mA	30
负高压/ V	300
原子化器高度/ mm	6
原子化器温度/ °C	200
载气(空气)流量/(mL/min)	300
屏蔽气(空气)流量/(mL/min)	80
读数时间/ s	10
延迟时间/ s	1
进样体积/ mL	0.5
重复次数/次	1
读数方式	峰面积
还原剂浓度	20 g/L 硼氢化钾溶液
载流	5% (体积分数) 盐酸溶液