备案号:7477—2000
HG 3669—2000

前　　言

本标准是依据我国实际生产和使用情况而制定的。

本标准设立了有效二氧化氯含量、密度、pH 值、砷含量、重金属含量和甲醇含量六个项目。试验方法中重金属和砷采用我国食品添加剂测定的通用方法;有效二氧化氯含量采用碘量法测定盐酸活化后的吸收液;pH 值采用化学试剂 pH 测定通则;密度测定采用化工产品密度测定通则;甲醇含量测定参照采用国家标准《蒸馏酒及配制酒卫生标准的分析方法》中品红目视比色法。

本标准附录 A 为提示的附录。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会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设计院、山东工业大学华特事业总公司、上海未来企业有限公司、上海技源科技有限公司。

本标准主要起草人:姚锦娟、刘靖民、奚松年、房秀敏、施来顺。

本标准委托全国化学标准化技术委员会无机化工分会负责解释。

中华人民共和国化工行业标准

食品添加剂
稳定态二氧化氯溶液

HG 3669—2000

Food additive—
Stable chlorine dioxide solution

1 范围

本标准规定了食品添加剂稳定态二氧化氯溶液的要求、试验方法、检验规则及标志、标签、包装、运输、贮存。

本标准适用于经食品添加剂碳酸盐吸收二氧化氯气体得到的稳定态二氧化氯溶液。该产品在食品加工中作防腐剂和食品加工助剂。该产品在使用时必须使用食品添加剂盐酸进行活化。

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为本标准的条文。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
GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
GB/T 4472—1984 化工产品密度、相对密度测定通则
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(neq ISO 3696:1987)
GB/T 8450—1987 食品添加剂中砷的测定方法
GB/T 8451—1987 食品添加剂中重金属限量试验方法
GB/T 9724—1988 化学试剂 pH 值测定通则

3 要求

3.1 外观：无色或微黄色透明液体，无悬浮物。

3.2 食品添加剂稳定态二氧化氯溶液应符合表 1 的要求。

表 1 要求

项 目		指 标
有效二氧化氯(ClO_2)含量，%	≥	2.0
密度(20℃)，g/cm³		1.020～1.060
pH 值		8.2～9.2
砷(As)含量，%	≤	0.000 2
重金属(以 Pb 计)含量，%	≤	0.001
甲醇含量，g/100 mL	≤	0.04

国家石油和化学工业局 2000-06-05 批准 2001-03-01 实施

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、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 规定制备。

安全提示：本标准所用强酸、强碱均具有腐蚀性，使用者应小心操作，避免溅到皮肤上。如溅到皮肤上应立即用水清洗，严重者应立即治疗。

4.1 鉴别试验

4.1.1 钠的鉴别

用铂丝蘸取盐酸溶液，在火焰上燃烧至无色，再蘸取少许试验溶液在火焰上燃烧，火焰即呈鲜黄色。

4.1.2 碳酸盐的鉴别

在试液中加入 100 g/L 氯化钙溶液，产生白色沉淀。该沉淀溶于盐酸中。

4.1.3 二氧化氯的鉴别

在试液中加(1＋2)盐酸溶液后可产生黄色气体，而液体呈黄色。

4.2 有效二氧化氯含量的测定

4.2.1 方法提要

用盐酸活化试样，释放出的有效二氧化氯用碘化钾-硫酸溶液吸收，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。

4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 碘化钾。

4.2.2.2 硫酸溶液：1＋1。

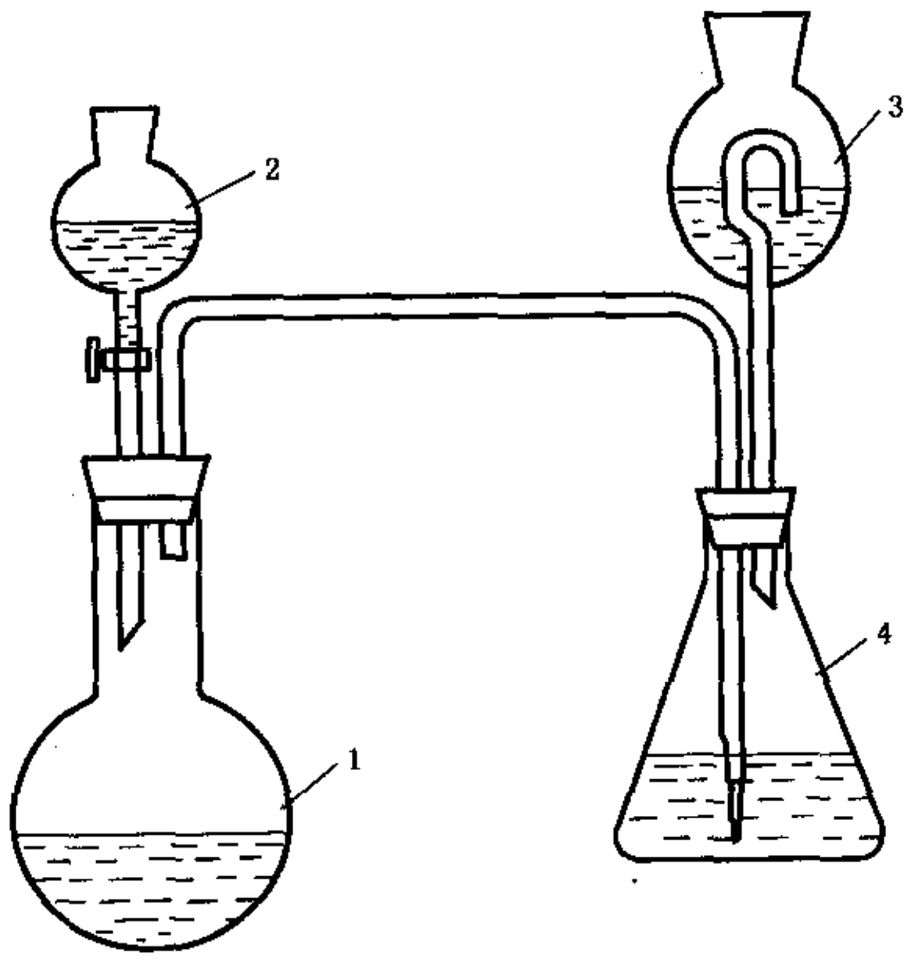
4.2.2.3 盐酸溶液：1＋4。

4.2.2.4 硫代硫酸钠标准滴定溶液：$c(Na_2S_2O_3)$约为 0.1 mol/L。

4.2.2.5 淀粉指示液：10 g/L，使用期为两周。

4.2.3 仪器、设备

有效二氧化氯测定装置如图 1。



1—烧瓶；2—分液漏斗；3—玻璃液封管；4—三角瓶

图 1 有效二氧化氯测定装置

4.2.4 分析步骤

按图 1 安装好仪器。

称取约 2 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 25 mL 烧瓶中。在分液漏斗中加入 10 mL 盐酸溶液。

在三角瓶中加入 4 g 碘化钾,用 100 mL 水溶解后,再加 3 mL 硫酸溶液。在玻璃液封管中加水封。用导管连接烧瓶与三角瓶,保持密封。

将分液漏斗中的盐酸溶液放入磨口烧瓶中,关闭旋塞。缓慢加热烧瓶,产生的二氧化氯气体通过导管在三角瓶中被吸收完全(导管中无黄绿色气体为止)。拔掉三角瓶的导管,停止加热。

将玻璃液封管中的水封液倒入三角瓶中,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定三角瓶中的吸收液至淡黄色,加入 1 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色消失。

空白试验是用上述装置除不加试样外,加热 5 min 后进行滴定。

4.2.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的有效二氧化氯含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_0)c \times 0.013\ 49}{m} \times 100 = \frac{1.349(V_1 - V_0)c}{m} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中: V_1——滴定试验溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

V_0——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

c——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,mol/L;

m——试样的质量,g;

0.013 49——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的二氧化氯的质量。

4.2.6 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 0.02%。

4.3 密度的测定

4.3.1 仪器、设备

同 GB/T 4472—1984 中 2.3.3.2 的规定。

4.3.2 分析步骤

同 GB/T 4472—1984 中 2.3.3.3 的规定。

4.3.3 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 0.003 g/cm^3。

4.4 pH 值的测定

4.4.1 仪器、设备

同 GB/T 9724—1988 第 5 章。

4.4.2 分析步骤

将试样倒入烧杯中,以下按 GB/T 9724—1988 第 6 章测定。

4.4.3 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 0.2 pH 单位。

4.5 砷含量的测定

称取(1.00±0.01)g 试样,加(1+3)盐酸溶液 10 mL,作为试验溶液。

用移液管移取 2.0 mL 砷标准溶液(1 mL 溶液含有 1 μgAs)作为标准,以下按 GB/T 8450 的砷斑法进行测定。

4.6 重金属含量的测定

称取(1.00+0.01)g 试样,置于 100 mL 烧杯中,加入(1+3)盐酸溶液 8mL 溶解,置于电炉上煮沸至近干,冷却后,加 1 滴酚酞指示液,用氨水溶液中和至试液呈粉红色。移入 50 mL 比色管中。

用移液管移取 1 mL 铅标准溶液(1 mL 溶液含 10 μgPb)作为标准,以下按 GB/T 8451—1987 第 6 章进行测定。

4.7 甲醇含量的测定

4.7.1 方法提要

甲醇经氧化成甲醛后,与品红-亚硫酸作用生成蓝紫色化合物,目视比色。

4.7.2 试剂和材料

4.7.2.1 高锰酸钾-磷酸溶液。

称取 3 g 高锰酸钾,加入 15 mL 磷酸与 70 mL 水的混合液中,溶解后加水至 100 mL。贮于棕色瓶内。保存时间不宜过长。

4.7.2.2 草酸-硫酸溶液。

称取 5 g 无水草酸或 7 g 含 2 分子结晶水的草酸,用 1+1 硫酸溶解并稀释至 100 mL。

4.7.2.3 品红-亚硫酸溶液。

称取 0.1 g 碱性品红研细后,分次加入 80℃的水共 60 mL,边加水边研磨使其溶解,用滴管吸取上层溶液滤于 100 mL 容量瓶中,冷却后加 100 g/L 亚硫酸钠溶液 10 mL、1 mL 盐酸,再加水至刻度,充分混匀,放置过夜,如溶液有颜色,可加少量活性炭搅拌后过滤,贮于棕色瓶中,置暗处保存,溶液呈红色时应弃去重新配制。

4.7.2.4 甲醇标准溶液:1 mL 相当于 10 mg 甲醇。

称取 1.000 g 甲醇,置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。

4.7.2.5 甲醇标准溶液:1 mL 相当于 1 mg 甲醇。

用移液管移取 10 mL 甲醇标准溶液(4.7.2.4),置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

4.7.3 分析步骤

移取 0.40 mL 甲醇标准溶液(4.7.2.5),置于 25 mL 具塞比色管中,另移取 1.0 mL 试样于另一比色管中,加水至 5 mL,分别加入 2 mL 高锰酸钾-磷酸溶液,混匀,放置 10 min,各加入 2 mL 草酸-硫酸溶液,混匀使之褪色,再加入 5 mL 品红-亚硫酸溶液,混匀。于 20℃以上静置 30 min,试样所呈颜色不得深于标准。

5 检验规则

5.1 本标准分型式检验和出厂检验。

5.1.1 要求中的所有六项指标项目为型式检验项目。

5.1.2 有效二氧化氯含量、密度、pH 值、砷含量、重金属含量为出厂检验项目。

5.2 食品添加剂稳定态二氧化氯溶液每批产品不超过 10 t。

5.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时,将采样玻璃管慢速插入至容器深度的 2/3 处采样。将采得的样品混匀,总量不少于 500 mL,分装于两个清洁干燥的棕色瓶中,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。一瓶作为实验室样品,另一瓶保存三个月备查。

5.4 食品添加剂稳定态二氧化氯溶液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的产品都符合本标准的要求。

5.5 使用单位有权按照本标准的规定对所收到的食品添加剂稳定态二氧化氯溶液进行验收,验收应在货到之日算起的 20 天内进行。

5.6 检验结果如有一项指标不符合本标准要求,应重新自两倍量的包装中采样进行复验,复验结果即使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、标签

6.1 食品添加剂稳定态二氧化氯溶液包装容器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、保质期、生产许可证号、本标准编号及GB 191中规定的“向上”和“怕热”标志。

6.2 每批出厂的食品添加剂稳定态二氧化氯溶液都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、商标、“食品添加剂”字样、净含量、批号或生产日期、保质期、生产许可证号、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

7 包装、运输、贮存

7.1 食品添加剂稳定态二氧化氯溶液采用避光的食品用聚乙烯或聚丙烯塑料桶包装。

7.2 食品添加剂稳定态二氧化氯溶液在运输过程中不得与酸、还原性物质、有机物和有毒有害物品混运。

7.3 食品添加剂稳定态二氧化氯溶液应贮存在阴凉干燥处，不得与酸、还原性物质、有机物和有毒有害物品混贮。

7.4 产品在符合本标准包装运输和贮存的条件下，自生产之日起保质期为一年。逾期应重新检验是否符合本标准要求。

附 录 A
（提示的附录）
二氧化氯含量的测定

为满足无条件测定有效二氧化氯含量的有关使用单位的要求，特制定二氧化氯含量的测定方法，此方法仅供参考，仲裁法为有效二氧化氯含量的测定。

A1 方法提要

用丙二酸与其中的次氯酸根反应，消除其对二氧化氯含量测定的影响。稳定性二氧化氯溶液在酸性条件下释放出具有氧化性的二氧化氯。二氧化氯氧化碘化钾，使其释放出碘，再用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定反应析出的碘。

A2 试剂和材料

A2.1 碘化钾。

A2.2 硫酸溶液：1＋1。

A2.3 丙二酸溶液：100 g/L。

A2.4 硫代硫酸钠标准滴定溶液，$c(Na_2S_2O_3)$约为 0.1 mol/L。

A2.5 淀粉指示液：5 g/L。使用期为两周。

A3 分析步骤

称取约 2 g 试样（精确至 0.000 2 g），置于已预先加有 50 mL 水的 250 mL 碘量瓶中，加入 3 mL 丙二酸溶液，混匀，反应 3 min。加入 2 g 碘化钾、3 mL 硫酸溶液，混匀。于暗处放置 10 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定，近终点时加入 1 mL 淀粉指示液，继续滴定至蓝色消失。

同时作空白试验。

A4 分析结果的表述

以质量百分数表示的二氧化氯（以 ClO_2 计）含量（X）按式（A1）计算：

$$X = \frac{(V_1 - V_0)c \times 0.013\ 49}{m} \times 100 = \frac{1.349(V_1 - V_0)c}{m} \qquad \cdots\cdots(A1)$$

式中：V_1——滴定试验溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_0——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

c——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

m——试样的质量，g；

0.013 49——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的二氧化氯的质量。

A5 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 0.02%。