



中华人民共和国国家标准

GB 1886.332—2021

食品安全国家标准 食品添加剂 磷酸三钙

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 25558—2010《食品安全国家标准 食品添加剂 磷酸三钙》。

本标准与 GB 25558—2010 相比,主要变化如下:

- 修改了范围;
- 将“氟化物(以 F 计)”修改为“氟(F)”;
- 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—2014 第一法或 GB 5009.12—2017 第二法、第三法、第四法;
- 将砷的检验方法修改为 GB 5009.76 或 GB 5009.11;
- 将重金属的检验方法修改为 GB 5009.74。

食品安全国家标准

食品添加剂 磷酸三钙

1 范围

本标准适用于以氢氧化钙(或碳酸钙)和食品添加剂磷酸(含湿法磷酸)为原料生产的食品添加剂磷酸三钙,也适用于以氯化钙溶液和磷酸三钠为原料生产的食品添加剂磷酸三钙。

2 分子式和相对分子质量

2.1 分子式

近似组分: $10\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2.2 相对分子质量

1 004.61(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	粉末	

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
磷酸三钙含量(以 Ca 计),w/%	34.0~40.0	附录 A 中 A.3
灼烧减量,w/%	≤ 10.0	附录 A 中 A.4
澄清度	通过试验	附录 A 中 A.5
氟(F)/(mg/kg)	≤ 75.0	GB/T 5009.18
铅(Pb)/(mg/kg)	≤ 2.0	附录 A 中 A.6
砷(As)/(mg/kg)	≤ 3.0	附录 A 中 A.7
重金属(以 Pb 计)/(mg/kg)	≤ 10	附录 A 中 A.8

附录 A 检验方法

警示:本检验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作时应小心谨慎!必要时,应在通风橱中进行。如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

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.2 鉴别试验

A.2.1 试剂和材料

A.2.1.1 硝酸溶液:1+1。

A.2.1.2 盐酸溶液:1+3。

A.2.1.3 氨水溶液:1+1。

A.2.1.4 草酸铵溶液:35 g/L。

A.2.1.5 钼酸铵溶液:60 g/L,称取 6 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 50 mL 水中,边搅拌边缓慢加入 50 mL 硝酸溶液,贮存于棕色试剂瓶中。

A.2.2 鉴别方法

A.2.2.1 钙离子的鉴别

称取约 0.1 g 试样,加入 5 mL 盐酸溶液、5 mL 水,加热至 40 °C~50 °C,边搅拌边加入 1 mL 氨水溶液,加入 5 mL 草酸铵溶液,产生白色沉淀。

A.2.2.2 磷酸根的鉴别

称取约 0.1 g 试样,滴加硝酸溶液使试样溶解,再过量 1 mL 硝酸溶液,加热至 40 °C~50 °C,加入 10 mL 钼酸铵溶液,产生黄色沉淀。

A.3 磷酸三钙(以 Ca 计)含量的测定

A.3.1 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)直接滴定法(方法一)

A.3.1.1 方法提要

用盐酸溶液将试样溶解,加入三乙醇胺溶液作为掩蔽剂掩蔽干扰离子的影响,在酸性条件下滴加乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液近终点,用氢氧化钠溶液调节试样溶液的 pH 于羟基萘酚蓝指示剂显色 pH 范围内,继续滴定剩余的钙。

A.3.1.2 试剂和材料

A.3.1.2.1 三乙醇胺。

A.3.1.2.2 盐酸溶液:1+1。

A.3.1.2.3 氢氧化钠溶液:450 g/L。

A.3.1.2.4 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

A.3.1.2.5 羟基萘酚蓝指示剂。称取 10 g 于 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 2 h 的氯化钠,置于研钵中,加入 0.1 g 羟基萘酚蓝指示剂,研细、混匀。置于称量瓶中,于干燥器中保存。使用期为 2 个月。

A.3.1.3 仪器和设备

磁力搅拌器。

A.3.1.4 分析步骤

称取 0.15 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于装有磁力搅拌器的 250 mL 的烧杯中,加少量水使试样润湿,加 5 mL 盐酸溶液溶解,必要时须慢慢加热,小心加入 125 mL 水,在不断搅拌下依次加入 0.5 mL 三乙醇胺和 0.3 g 羟基萘酚蓝指示剂,用滴定管以正常速度滴加乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液 23 mL~27 mL(加入量应相当于钙含量的 90%~95%),滴加氢氧化钠溶液至最初的红色变成蓝色,继续滴加到蓝色变成紫色,再过量 0.5 mL,此时溶液的 pH 应在 12.3~12.5 之间。继续用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定至溶液出现澄清的蓝色,保持 60 s 不变。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.3.1.5 结果计算

磷酸三钙(以 Ca 计)的质量分数 w_1 按式(A.1)计算。

$$w_1 = \frac{[(V_1 - V_0) / 1\ 000] \times c_1 \times M_1}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

V_1 ——滴定试样溶液所消耗的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验所消耗的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

1 000 ——换算因子;

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M_1 ——钙(Ca)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M_1=40.078$];

m_1 ——试样的质量,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 0.2 %。

A.3.2 硫酸锌返滴定法(方法二)

A.3.2.1 方法提要

在试样溶液中,加入过量的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液,与钙离子络合,以 KB 混合液为指示剂,用硫酸锌标准滴定溶液滴定过量的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液。

A.3.2.2 试剂和材料

A.3.2.2.1 盐酸溶液:1+1。

A.3.2.2.2 氨-氯化铵缓冲溶液(甲):pH \approx 10。

A.3.2.2.3 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

A.3.2.2.4 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示液(KB 指示液)。

A.3.2.2.5 硫酸锌标准滴定溶液： $c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

配制：称取 15 g 硫酸锌，加水溶解，用水稀释至 1 000 mL，摇匀。

标定：移取 25.00 mL 配制的硫酸锌标准滴定溶液，置于锥形瓶中，加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(甲)及 75 mL 水，加约 0.02 g 铬黑 T 指示剂，用 0.05 mol/L 的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色，并保持 30 s 不褪色，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。

硫酸锌标准滴定溶液的浓度 c_2 ，单位为摩尔每升(mol/L)，按式(A.2)计算。

$$c_2 = \frac{(V_2 - V_3) \times c_3}{V_4} \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中：

V_2 ——滴定所消耗的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_3 ——空白试验所消耗的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c_3 ——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_4 ——移取硫酸锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

A.3.2.3 分析步骤

称取约 0.5 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 100 mL 烧杯中，用少量水润湿，加 5 mL 盐酸溶液使试样全部溶解。全部转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。必要时干过滤，弃去前 20 mL 滤液。

移取 25.00 mL 上述试样溶液，置于 500 mL 锥形瓶中，再用另一移液管移入 25.00 mL 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液，加 50 mL 水、10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(甲)，摇匀，放置 5 min。加 2 滴~3 滴 KB 指示液，用硫酸锌标准滴定溶液滴定至溶液由蓝色变为蓝紫色，并保持 30 s 不褪色，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.3.2.4 结果计算

磷酸三钙(以 Ca 计)的质量分数 ω_1 按式(A.3)计算。

$$\omega_1 = \frac{[(V_5 - V_6) / 1\ 000] \times c_4 \times M_2}{m_2 \times 25 / 250} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中：

V_5 ——空白试验所消耗的硫酸锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_6 ——滴定试样溶液所消耗的硫酸锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

1 000——换算因子；

c_4 ——硫酸锌标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

M_2 ——钙(Ca)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)[$M_2 = 40.078$]；

m_2 ——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)；

250——试样溶液定容的体积，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 0.2%。

A.4 灼烧减量的测定

A.4.1 仪器和设备

A.4.1.1 瓷坩埚:30 mL。

A.4.1.2 高温炉:控温范围为 800 °C ± 50 °C。

A.4.2 分析步骤

用已于 800 °C ± 50 °C 灼烧 30 min 的瓷坩埚,称取约 2 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于高温炉内,在 800 °C ± 50 °C 灼烧 30 min,取出冷却至室温,称量。

A.4.3 结果计算

灼烧减量的质量分数 w_2 按式(A.4)计算。

$$w_2 = \frac{m_3 - m_4}{m_5} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

m_3 ——灼烧前试样和坩埚的质量,单位为克(g);

m_4 ——灼烧后残余物和坩埚的质量,单位为克(g);

m_5 ——试样的质量,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 0.1%。

A.5 澄清度的测定

A.5.1 试剂和材料

A.5.1.1 盐酸溶液:1+1。

A.5.1.2 硝酸溶液:1+2。

A.5.1.3 硝酸银溶液:20 g/L。

A.5.1.4 氯化物标准溶液:1 mL 溶液含氯(Cl)0.010 mg。移取 10.00 mL 按 GB/T 602 要求配制的氯化物标准溶液,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.5.2 仪器和设备

恒温水浴箱。

A.5.3 分析步骤

标准比浊溶液的配制:移取 6.0 mL 氯化物标准溶液,置于 50 mL 比色管中,加 20 mL 水、1 mL 硝酸溶液、1 mL 硝酸银溶液,用水稀释至刻度,摇匀。在暗处放置 15 min。

称取 2.00 g ± 0.01 g 试样,置于 50 mL 烧杯中,加 18 mL 水及 8 mL 盐酸溶液,在沸水浴中加热 5 min 溶解。冷却后全部转移至 50 mL 比色管中,用水稀释至刻度,摇匀。试样溶液所呈浊度不大于标准比浊溶液为通过试验。

A.6 铅(Pb)的测定

按 GB 5009.75—2014 第一法或 GB 5009.12—2017 第二法、第三法、第四法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.7 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.8 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。
