



中华人民共和国国家标准

GB 1886.333—2021

食品安全国家标准

食品添加剂 磷酸二氢钙

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 25559—2010《食品安全国家标准 食品添加剂 磷酸二氢钙》。

本标准与 GB 25559—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—2014。

食品安全国家标准

食品添加剂 磷酸二氢钙

1 范围

本标准适用于以磷酸氢钙(或磷酸三钙、氢氧化钙、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二氢钙。

2 分子式和相对分子质量

2.1 分子式

无水磷酸二氢钙: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

一水磷酸二氢钙: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2.2 相对分子质量

无水磷酸二氢钙: 234.05(按 2018 年国际相对原子质量)

一水磷酸二氢钙: 252.07(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	无色或白色	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	三斜结晶或粉末	

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	
磷酸二氢钙含量(以 Ca 计), $\omega/\%$	无水物	16.8~18.3	附录 A 中 A.3
	一水物	15.9~17.7	
干燥减量 ^a , $\omega/\%$	≤	1.0	附录 A 中 A.4

表 2 (续)

项 目	指 标	检 验 方 法
灼烧减量 ^b , $w/\%$	14.0~15.5	附录 A 中 A.5
澄清度	通过试验	附录 A 中 A.6
碳酸盐	通过试验	附录 A 中 A.7
游离酸及其副盐	通过试验	附录 A 中 A.8
氟(F)/(mg/kg) \leq	25.0	GB/T 5009.18
铅(Pb)/(mg/kg) \leq	2.0	附录 A 中 A.9
砷(As)/(mg/kg) \leq	3.0	附录 A 中 A.10
重金属(以 Pb 计)/(mg/kg) \leq	10	附录 A 中 A.11
^a 一水物测定此项目。 ^b 无水物测定此项目。		

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 草酸铵溶液:35 g/L。

A.2.1.4 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 2 mL 盐酸溶液,8 mL 水,加热至 40 °C~50 °C,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 磷酸二氢钙(以 Ca 计)含量的测定

A.3.1 氧化还原滴定法(方法一)

A.3.1.1 方法提要

试样经盐酸溶解,加入草酸铵溶液后用氨水调节溶液的 pH,在沸水浴中煮沸,生成草酸钙沉淀,用高锰酸钾标准滴定溶液滴定草酸钙沉淀,得出结果。

A.3.1.2 试剂和材料

A.3.1.2.1 盐酸溶液:1+3。

A.3.1.2.2 草酸铵溶液:33 g/L。

A.3.1.2.3 洗涤液:取 10 mL 草酸铵溶液,用水稀释至 1 000 mL。

A.3.1.2.4 氨水溶液:1+1。

A.3.1.2.5 硫酸溶液:1+6。

A.3.1.2.6 高锰酸钾标准滴定溶液: $c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1\text{ mol/L}$ 。

A.3.1.2.7 甲基橙指示液:1 g/L。

A.3.1.2.8 甲基红指示液:1 g/L。

A.3.1.3 仪器和设备

A.3.1.3.1 恒温水浴箱。

A.3.1.3.2 玻璃砂坩埚:孔径 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

A.3.1.4 分析步骤

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸溶液,使试样溶解,加 3 滴甲基橙指示液,煮沸 5 min。如有必要,在煮沸过程中加入盐酸溶液或水使试样溶液的 pH 和体积保持不变。加 2 滴甲基红指示液,30 mL 草酸铵溶液,接着边搅拌边滴加氨水溶液,直至溶液的粉红色刚刚消失。将烧杯置于恒温水浴箱中煮沸 30 min,冷却至室温。待沉淀沉降,用倾析法将上层置于清洁干燥的玻璃砂坩埚抽滤,用 30 mL 冷的洗涤液($20\ ^\circ\text{C}$ 以下)洗涤烧杯中的沉淀,洗涤液转移至玻璃砂坩埚抽滤,重复洗涤至沉淀全部转移至玻璃砂坩埚中,最后各用 10 mL 水洗涤两次。将玻璃砂坩埚放入烧杯中,加入 100 mL 水和 50 mL 硫酸溶液,用滴定管加入 35 mL 高锰酸钾标准滴定溶液,搅拌至颜色消失,加热至大约 $70\ ^\circ\text{C}$,用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色,并在 30 s 内不消失即为终点。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.3.1.5 结果计算

磷酸二氢钙(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高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

1 000 ——换算因子;

c_1 ——高锰酸钾标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M_1 ——钙($1/2\text{Ca}$)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1=20.039$);

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≈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。

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

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 水及 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 内紫色不褪色,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

磷酸二氢钙(以 Ca 计)的质量分数 w_1 按式(A.3)计算。

$$w_1 = \frac{[(V_5 - V_6/1\ 000)] \times c_4 \times M_2}{m_2 \times 25/250} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

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 干燥减量的测定

A.4.1 仪器和设备

A.4.1.1 称量瓶: $\phi 50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 。

A.4.1.2 电热恒温干燥箱:控温范围为 $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

A.4.2 分析步骤

用已于 $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 3 h 的称量瓶,称取约 1.5 g 试样(一水物),精确至 0.000 2 g,置于电热恒温干燥箱内,在 $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 3 h,取出冷却至室温,称量。

A.4.3 结果计算

干燥减量的质量分数 w_2 按式(A.4)计算。

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

m_3 ——干燥前试样和称量瓶的质量,单位为克(g);

m_4 ——干燥后试样和称量瓶的质量,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 灼烧减量的测定

A.5.1 仪器和设备

A.5.1.1 瓷坩埚:30 mL。

A.5.1.2 高温炉:控温范围为 $800 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

A.5.2 分析步骤

用已于 $800 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下灼烧 30 min 的瓷坩埚,称取约 1.5 g 试样(无水物),精确至 0.000 2 g,置于高温炉内,在 $800 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下灼烧 30 min,取出冷却至室温,称量。

A.5.3 结果计算

灼烧减量的质量分数 w_3 按式(A.5)计算。

$$w_3 = \frac{m_6 - m_7}{m_8} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

m_6 ——灼烧前试样和坩埚的质量,单位为克(g);

m_7 ——灼烧后残余物和坩埚的质量,单位为克(g);

m_8 ——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.6 澄清度的测定

A.6.1 试剂和材料

A.6.1.1 盐酸。

A.6.1.2 硝酸溶液:1+2。

A.6.1.3 硝酸银溶液:20 g/L。

A.6.1.4 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.6.2 仪器和设备

恒温水浴箱。

A.6.3 分析步骤

标准比浊溶液的配制:移取 1.2 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 $2.00\text{ g}\pm 0.01\text{ g}$ 试样,置于 50 mL 烧杯中,加 18 mL 水及 2 mL 盐酸,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.7 碳酸盐的测定

A.7.1 试剂和材料

盐酸。

A.7.2 分析步骤

称取 2.0 g 试样,精确至 0.1 g,置于 50 mL 锥形瓶中,加 6 mL 水煮沸,冷却后滴加 2 mL 盐酸,试样溶液不产生气泡为通过试验。

A.8 游离酸及其副盐的测定

A.8.1 试剂和材料

A.8.1.1 氢氧化钠溶液:1 mol/L。

A.8.1.2 甲基橙指示液:1 g/L。

A.8.2 分析步骤

称取 1.0 g 试样,精确至 0.1 g,置于研钵中,加 3 mL 水研磨,全部转移至 250 mL 烧杯中,加 100 mL 水摇匀,滴加 1 滴甲基橙指示液,加入 1 mL 氢氧化钠溶液,试样溶液呈黄色为通过试验。

A.9 铅(Pb)的测定

按 GB 5009.75—2014 中第一法或 GB 5009.12—2017 中第二法、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.10 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.11 重金属(以 Pb 计)的测定

A.11.1 试剂和材料

A.11.1.1 水:符合 GB/T 6682 中二级水的规定。

A.11.1.2 其他试剂同 GB 5009.74—2014 的第 3 章。

A.11.2 仪器和设备

同 GB 5009.74—2014 第 4 章。

A.11.3 分析步骤

称取 $2.00\text{ g}\pm 0.01\text{ g}$ 试样,置于 50 mL 烧杯中,加 5 mL 盐酸溶液(6 mol/L)及 10 mL 水,加热溶解,冷却后滴加氨水至白色沉淀出现,再加入少量盐酸溶液至沉淀消失,必要时干过滤(用水洗涤 5 次),全部转移至 50 mL 纳氏比色管中,加 5 mL pH 3.5 的乙酸盐缓冲溶液,混匀。标准比色溶液是移取 2.00 mL 铅标准使用液置于 50 mL 纳氏比色管中,加 25 mL 水及 5 mL pH 3.5 的乙酸盐缓冲溶液,混匀,然后按照 GB 5009.74—2014 中 6.4 的规定进行测定。
