



中华人民共和国国家标准

GB 1886.3—2016

食品安全国家标准 食品添加剂 磷酸氢钙

2016-08-31 发布

2017-01-01 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本标准代替 GB 1889—2004《食品添加剂 磷酸氢钙》。

本标准与 GB 1889—2004 相比,主要变化如下:

——标准名称修改为“食品安全国家标准 食品添加剂 磷酸氢钙”。

食品安全国家标准

食品添加剂 磷酸氢钙

1 范围

本标准适用于以食品磷酸和钙化合物反应生成的食品添加剂磷酸氢钙。

2 化学名称、分子式和相对分子质量

2.1 化学名称

磷酸氢钙

2.2 分子式

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.3 相对分子质量

172.09(按 2007 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	取适量试样置于清洁、干燥的白瓷盘中,在自然光线下观察其色泽和状态
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
磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),w/%	98.0~103.0	附录 A 中 A.4
灼烧失量,w/%	24.5~26.5	附录 A 中 A.5
重金属(以 Pb 计)/(mg/kg)	≤ 10	附录 A 中 A.6

表 2 (续)

项 目	指 标	检 验 方 法
铅(Pb)/(mg/kg) ≤	5.0	附录 A 中 A.7
砷(As)/(mg/kg) ≤	2.0	GB 5009.76
氟化物(以 F 计),w/% ≤	0.005	附录 A 中 A.8
盐酸不溶物,w/% ≤	0.05	附录 A 中 A.9

附录 A 检验方法

A.1 安全提示

本试验方法中使用的试剂具有毒性或腐蚀性,操作时应小心谨慎。如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

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 规定的三级水。试验中所需标准溶液、杂质标准溶液、制剂和制品,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。试验中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 盐酸溶液:1+3。

A.3.1.2 氨水溶液:1+1。

A.3.1.3 草酸铵溶液:35 g/L。

A.3.2 鉴别方法

称取约 0.1 g 试样,加入 5 mL 水、5 mL 盐酸溶液,使试样溶解。边振摇边滴加 2.5 mL 氨水溶液,然后加入 5 mL 草酸铵溶液,产生白色沉淀。

A.4 磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的测定

A.4.1 方法提要

在试验溶液中,加入蔗糖溶液作为分散剂、三乙醇胺溶液作为掩蔽剂,在酸性条件下滴加乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液近终点,用氢氧化钠溶液调试验溶液的 pH 于钙羧酸指示剂显色 pH 范围内,继续滴定剩余的钙。

A.4.2 试剂和材料

A.4.2.1 盐酸溶液:1+1。

A.4.2.2 蔗糖溶液:25 g/L。

A.4.2.3 三乙醇胺溶液:1+1。

A.4.2.4 氢氧化钠溶液:450 g/L。

A.4.2.5 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

A.4.2.6 孔雀石绿指示液:1 g/L。

A.4.2.7 钙试剂羧酸钠盐指示剂。

A.4.3 仪器和设备

磁性搅拌器。

A.4.4 分析步骤

A.4.4.1 试验溶液 A 的制备

称取 2.5 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 烧杯中,加 20 mL 盐酸溶液溶解,完全转移至 250 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液 A。

A.4.4.2 测定

准确移取 25 mL 试验溶液 A 于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 水、5 mL 蔗糖溶液、2 mL 三乙醇胺溶液,放于磁性搅拌器上搅拌均匀,用滴定管以正常速度滴加乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液约 25 mL,加 1 滴孔雀石绿指示液,滴加氢氧化钠溶液至无色,再过量 1 滴~2 滴。加入少量钙试剂羧酸钠盐指示剂,继续用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为蓝色,保持 30 s 不变。同时作空白试验。

A.4.5 结果计算

磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的质量分数 w_1 ,按式(A.1)计算:

$$w_1 = \frac{c \times (V - V_0) \times M}{m \times \frac{25}{250} \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

式中:

- c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V ——试验溶液所消耗的乙二胺四乙酸二钠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标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- M ——磷酸氢钙的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol),($M=172.1$);
- m ——试样的质量,单位为克(g);
- 25 ——移取试验溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 250 ——试验溶液的总体积,单位为毫升(mL);
- 1 000 ——换算系数。

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绝对差值不大于 0.5%。

A.5 灼烧失量的测定

A.5.1 仪器和设备

A.5.1.1 高温炉:温度可控制在 800 °C~825 °C。

A.5.1.2 瓷坩埚:30 mL。

A.5.2 分析步骤

称取 3 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于已在 800 °C~825 °C 灼烧至恒重的瓷坩埚,于 800 °C~825 °C 下灼烧至恒重。

A.5.3 结果计算

灼烧失量的质量分数 w_2 ,按式(A.2)计算:

$$w_2 = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

m_2 ——灼烧前坩埚和试样的质量,单位为克(g);

m_3 ——灼烧后坩埚和试样的质量,单位为克(g);

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绝对差值不大于 0.2%。

A.6 重金属(以 Pb 计)的测定

A.6.1 方法提要

在弱酸性条件下,试样中的重金属离子与硫离子作用,生成棕黄色,与同法处理的铅标准溶液比较。

A.6.2 试剂和材料

A.6.2.1 盐酸溶液:1+1。

A.6.2.2 氨水溶液:1+5。

A.6.2.3 硫化钠甘油溶液(硫化钠试剂保存于干燥器中)。

A.6.2.4 乙酸盐缓冲溶液:pH = 3.6。称取 $8 \text{ g} \pm 0.02 \text{ g}$ 乙酸钠($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于水,加 46 mL冰乙酸,水稀释至 500 mL。

A.6.2.5 铅标准溶液:含铅(Pb)10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。临用时配制。准确移取 10 mL HG/T 3696.2 中配制的铅标准溶液[1 mL 溶液含铅(Pb)1 mg],置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.6.3 仪器和设备

比色管:50 mL。

A.6.4 分析步骤

A.6.4.1 标准比色溶液制备

准确移取 2.00 mL 铅标准溶液置于 50 mL 比色管中,加 25 mL 水,加 5 mL 乙酸盐缓冲溶液,混匀,加 5 滴硫化钠甘油溶液,并用水稀释至刻度,混匀,于暗处放置 5 min。

A.6.4.2 试样比色溶液的制备

称取 $2 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 试样,加 5 mL 盐酸溶液,20 mL 水,加热溶解,冷却后滴加氨水至白色沉淀出现,再加入少量盐酸至沉淀消失,全部移入 50 mL 比色管中,加 5 mL 乙酸盐缓冲溶液,混匀,加 5 滴硫化钠甘油溶液,并用水稀释至刻度,混匀,于暗处放置 5 min,所呈颜色不得深于标准比色溶液。

A.7 铅(Pb)的测定

警示:本章中所使用试剂易挥发,具毒害性,操作应在通风橱中进行。

A.7.1 方法提要

样品经溶解,其中铅经与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)络合、萃取等处理后,导入原子吸收分光光度计中,原子化后测量其在 283.3 nm 处的吸光度,与铅标准限量比较。

A.7.2 试剂和材料

A.7.2.1 盐酸。

A.7.2.2 三氯甲烷。

A.7.2.3 硝酸。

A.7.2.4 氢氧化钠溶液:250 g/L。

A.7.2.5 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)溶液:2%。称取 2.0 g±0.01 g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)溶于 100 mL 水中。如有不溶物,使用前过滤。

A.7.2.6 铅标准溶液:含铅(Pb)10 μg/mL。准确吸取 10 mL HG/T 3696.2 中所配置的铅标准溶液[1 mL溶液含铅(Pb)1 mg],移入 1 000 mL 容量瓶中,加水至刻度。使用前配制。

A.7.2.7 精密 pH 试纸:0.5~5.0。

A.7.3 仪器和设备

A.7.3.1 分液漏斗:250 mL。

A.7.3.2 原子吸收分光光度计。

A.7.4 分析步骤

A.7.4.1 铅标准测定溶液的制备及测定

准确移取 5 mL 铅标准溶液,加到 150 mL 烧杯中,加 30 mL 水、10 mL 盐酸,(盖上表面皿)加热至沸,并沸腾 5 min。冷却,用氢氧化钠溶液调节溶液的 pH(用精密 pH 试纸检验为 1.0~1.5)。将溶液完全移入分液漏斗中,用水稀释至约 200 mL。加入 2 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)溶液,摇匀用三氯甲烷萃取两次,每次加入 20 mL,将有机相收集于 50 mL 烧杯中,(在通风橱中)用水浴加热蒸发至干。在残余物中加入 3 mL 硝酸,加热近干。加入 0.5 mL 硝酸和 10 mL 水,加热至剩余液体体积为 3 mL~5 mL,移入 10 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。选用空气-乙炔火焰,于 283.3 nm 波长处,用水调零,测定溶液的吸光度。

A.7.4.2 试样测定溶液的制备及测定

称取 10 g±0.1 g 样品置于 150 mL 烧杯中,加入 30 mL 水,加入 10 mL 盐酸,(盖上表面皿)加热使试样溶解,并沸腾 5 min。冷却,用氢氧化钠溶液调节溶液的 pH(用精密 pH 试纸检验为 1.0~1.5)。将溶液完全移入分液漏斗中,用水稀释至约 200 mL。加入 2 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)溶液,摇匀用三氯甲烷萃取两次,每次加入 20 mL,将有机相收集于 50 mL 烧杯中,(在通风橱中)用水浴加热蒸发至干。在残余物中加入 3 mL 硝酸,加热近干。加入 0.5 mL 硝酸和 10 mL 水,加热至剩余液体体积为 3 mL~5 mL,移入 10 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。选用空气-乙炔火焰,于 283.3 nm 波长处,用水调零,测定溶液的吸光度。

A.7.5 结果判定

试样测定溶液的吸光度不得大于铅标准测定溶液的吸光度。

A.8 氟化物(以 F 计)的测定

A.8.1 方法提要

试样溶解后,在 pH 5.5~6.0 的酸性介质中,以饱和甘汞电极为参比电极,以氟离子选择电极为测量电极,用工作曲线法测定氟含量。

A.8.2 试剂和材料

A.8.2.1 盐酸溶液:1+4。

A.8.2.2 总离子强度缓冲液:临用时配制。

A.8.2.2.1 乙酸钠溶液: $c(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ mol/L}$ 。称取 204 g 乙酸钠溶于约 300 mL 水中,冷却,以 1 mol/L 乙酸调节 pH \approx 7.0,移入 500 mL 容量瓶,加水稀释至刻度。

A.8.2.2.2 柠檬酸钠溶液: $c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.75 \text{ mol/L}$ 。称取 110 g 柠檬酸钠,溶于约 300 mL 水中,加高氯酸 14 mL,移入 500 mL 容量瓶,加水稀释至刻度。

A.8.2.2.3 将乙酸钠溶液(A.8.2.2.1)与柠檬酸钠溶液(A.8.2.2.2)等量混合。

A.8.2.2.4 氟标准溶液:含氟(F)10 μg 。准确移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 中所配制的氟标准溶液[1 mL 溶液含氟(F)1 mg],移入 1 000 mL 容量瓶中,加水至刻度。此溶液应贮于聚乙烯塑料瓶中。

A.8.3 仪器和设备

A.8.3.1 氟电极。

A.8.3.2 甘汞电极。

A.8.3.3 电位计。

A.8.3.4 磁力搅拌器。

A.8.4 分析步骤

A.8.4.1 标准曲线的绘制:移取氟标准溶液 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 分别置于 50 mL 容量瓶,准确加入 4 mL 盐酸溶液,加 25 mL 总离子强度缓冲液,用水稀释至刻度,摇匀。

A.8.4.2 试验溶液的制备:称取 1.5 g 样品,精确至 0.01 g,准确加入 4 mL 盐酸溶液,25 mL 总离子强度缓冲液,溶解,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.8.4.3 测定:将氟电极和甘汞电极与电位计的负端和正端联接,将电极插入盛有水的 50 mL 聚乙烯塑料烧杯中,预热仪器,在磁力搅拌器上以恒速搅拌,读取平衡电位值。更换浸泡电极的水,至电极说明书中规定的电位值后,即可进行标准工作溶液和试样溶液的电位测定。

由低至高浓度分别测定氟标准工作溶液的平衡电位。以电极电位作纵坐标,氟离子浓度($\mu\text{g/mL}$)作横坐标,在半对数坐标纸上绘制标准曲线。

同法测定试样溶液的平衡电位,从标准曲线上查出试样的氟含量。

A.8.5 结果计算

氟化物(以 F 计)的质量分数 w_3 ,按式(A.3)计算:

$$w_3 = \frac{c \times 100}{m_4 \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

c ——从标准曲线上查得的氟离子浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

100——测定时试验溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_4 —— 试样的质量,单位为克(g);

10^6 —— 换算系数。

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绝对差值不大于 0.001%。

A.9 盐酸不溶物的测定

A.9.1 试剂和材料

盐酸溶液:1+1。

A.9.2 仪器和设备

玻璃砂坩埚:滤板孔径 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

A.9.3 分析步骤

称取 10 g 试样,精确至 0.01 g,置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸溶液和 40 mL 水,加热溶解,加水至 100 mL,用 $105\ \text{℃}\sim 110\ \text{℃}$ 下已恒重的玻璃砂坩埚过滤,用水洗涤至无氯离子,于 $105\ \text{℃}\sim 110\ \text{℃}$ 下干燥至恒重。

A.9.4 结果计算

盐酸不溶物的质量分数 w_4 ,按式(A.4)计算:

$$w_4 = \frac{m_7 - m_6}{m_5} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

m_7 —— 残渣和玻璃砂坩埚的质量,单位为克(g);

m_6 —— 玻璃砂坩埚的质量,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绝对差值不大于 0.01%。