



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
状 态	三斜结晶或粉末	和状态

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), w/%	无水物	16.8~18.3
	一水物	15.9~17.7
干燥减量 ^a , w/%	≤	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)	≤ 25.0	GB/T 5009.18
铅(Pb)/(mg/kg)	≤ 2.0	附录 A 中 A.9
砷(As)/(mg/kg)	≤ 3.0	附录 A 中 A.10
重金属(以 Pb 计)/(mg/kg)	≤ 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.3.1.3.2 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 °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 °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。

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(1/2Ca)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): $\text{pH} \approx 10$ 。
 - 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。

式中：

V₂——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);

V₃——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, 摆匀。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), 摆匀, 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。

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 $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 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 $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 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。

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 °C ± 50 °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。

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。
