



中华人民共和国国家标准

GB 1889—2004
代替 GB 1889—1992

食品添加剂 磷酸氢钙

Food additive—Calcium monohydrogen phosphate

2004-04-09 发布

2004-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的全部技术内容为强制性。

本标准修改采用美国食品化学品法典第四版[FCC IV (1996)]《磷酸氢钙》(英文版)。

本标准根据美国食品化学品法典第四版[FCC IV (1996)]《磷酸氢钙》(英文版)重新起草。

本标准与美国食品化学品法典第四版[FCC IV (1996)]《磷酸氢钙》(英文版)的主要技术差异如下:

——美国食品化学品法典第四版[FCC IV (1996)]《磷酸氢钙》(英文版)规定了二水磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和无水磷酸氢钙(CaHPO_4),本标准根据国情只规定二水磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);

——美国食品化学品法典第四版[FCC IV (1996)]《磷酸氢钙》(英文版)中二乙基二硫代氨基酸银比色法,本标准采用 GB/T 8450—1987《食品添加剂中砷的测定方法》中“砷斑法”;

——本标准增加盐酸不溶物含量的测定。

本标准代替 GB 1889—1992《食品添加剂 磷酸氢钙》。

本标准与 GB 1889—1992《食品添加剂 磷酸氢钙》相比主要变化如下:

——本标准以钙含量代替 GB 1889—1992《食品添加剂 磷酸氢钙》以钙镁含量换算为磷酸氢钙含量(1992 版 4.2,本版 4.4);

——本标准增加铅含量的测定(本版 4.7);

——本标准氟含量的测定中用氟离子选择电极法代替 GB 1889—1992《食品添加剂 磷酸氢钙》氟化物含量的测定中用蒸馏比色法(1996 版 4.6,本版 4.9)。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由化学工业无机盐产品标准化技术归口单位和中国疾病预防控制中心共同归口。

本标准起草单位:天津化工研究设计院、连云港市德邦精细化工有限公司、昆明化工中试厂、江苏澄星磷化工股份有限公司。

本标准主要起草人:杜佳广、侯廷骧、王彦、李祺、黄千钧、章建江。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB 1889—1980、GB 1889—1992。

食品添加剂 磷酸氢钙

1 范围

本标准规定了食品添加剂磷酸氢钙的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

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。该产品在食品加工中作为钙质的补充剂和疏松剂。

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

相对分子质量:172.09(按 1999 年国际相对原子量)

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 191—2000 包装储运图示标志(eqv ISO 780:1997)

GB/T 6678 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

HG/T 3696.1 无机化工产品化学分析用标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品化学分析用杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品化学分析用制剂及制品的制备

3 要求

3.1 外观:食品添加剂磷酸氢钙为白色粉末。

3.2 食品添加剂磷酸氢钙应符合表 1 要求。

表 1 要求

%

项 目	指 标
磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的质量分数/(%)	98.0~103.0
灼烧失量的质量分数/(%)	24.5~26.5
重金属(以 Pb 计)的质量分数/(%)	≤ 0.001
铅(Pb)的质量分数/(%)	≤ 0.0005
砷(As)的质量分数/(%)	≤ 0.000 2
氟化物(以 F 计)的质量分数/(%)	≤ 0.005
盐酸不溶物的质量分数/(%)	≤ 0.05

4 试验方法

4.1 安全提示

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

4.2 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—1992 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 之规定制备。

4.3 鉴别试验

4.3.1 试剂

- 4.3.1.1 盐酸溶液:1+3。
- 4.3.1.2 氨水溶液:1+1。
- 4.3.1.3 草酸铵溶液:35 g/L。

4.3.2 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。

4.4 磷酸氢钙含量的测定

4.4.1 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 值于钙羧酸指示剂显色 pH 范围内,继续滴定剩余的钙。

4.4.2 试剂

- 4.4.2.1 盐酸溶液:1+1。
- 4.4.2.2 蔗糖溶液:25 g/L。
- 4.4.2.3 三乙醇胺溶液:1+1。
- 4.4.2.4 氢氧化钠溶液:450 g/L。
- 4.4.2.5 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}$ 。
- 4.4.2.6 孔雀石绿指示液:1 g/L。
- 4.4.2.7 钙试剂羧酸钠盐指示剂。

4.4.3 仪器

- 4.4.3.1 磁性搅拌器。

4.4.4 分析步骤

4.4.4.1 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。

4.4.4.2 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。

4.4.5 结果计算

磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)质量分数 W_1 ,数值以%表示,按式(1)计算:

$$W_1 = \frac{(V - V_0)cM \times 10^{-3}}{m \times 25/250} \times 100$$
$$= \frac{(V - V_0)cM}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V ——试验溶液所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(4.4.2.5)的体积的数值,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(4.4.2.5)的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——磷酸氢钙的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=172.1$)。

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0.5%。

4.5 灼烧失量的测定

4.5.1 仪器

4.5.1.1 高温炉:温度可控制在 $800^{\circ}\text{C}\sim 825^{\circ}\text{C}$ 。

4.5.1.2 瓷坩埚:30 mL。

4.5.2 分析步骤

称取3 g试样,精确至0.000 2 g,置于已在 $800^{\circ}\text{C}\sim 825^{\circ}\text{C}$ 灼烧至恒重的瓷坩埚,于 $800^{\circ}\text{C}\sim 825^{\circ}\text{C}$ 下灼烧至恒重。

4.5.3 结果计算

灼烧失量以质量分数 W_2 ,数值以%表示,按式(2)计算:

$$W_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——灼烧前坩埚和试料的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——灼烧后坩埚和试料的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

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%。

4.6 重金属含量的测定

4.6.1 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。

4.6.2 试剂

4.6.2.1 盐酸溶液:1+1。

4.6.2.2 氨水溶液:1+5。

4.6.2.3 硫化钠甘油溶液(硫化钠试剂保存于干燥器中)。

4.6.2.4 乙酸盐缓冲溶液:pH=3.6。称取 8 ± 0.02 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。

4.6.2.5 铅标准溶液:含铅(Pb)10 $\mu\text{g/mL}$ 。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。

4.6.3 仪器

比色管:50 mL。

4.6.4 分析步骤

4.6.4.1 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。

4.6.4.2 试样比色溶液的制备

称取 2 ± 0.01 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,从“加入 5 mL 乙酸缓冲溶液”开始与标准比色溶液同时同样处理,所呈颜色不得深于标准比色溶液。

4.7 铅含量的测定

4.7.1 警示:本章中所使用试剂易挥发,具毒性,操作应在通风橱中进行。

4.7.2 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。

4.7.3 试剂和材料

4.7.3.1 盐酸。

4.7.3.2 三氯甲烷。

4.7.3.3 硝酸。

4.7.3.4 氢氧化钠溶液:250 g/L。

4.7.3.5 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)溶液:2%。称取 $2.0 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 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。

4.7.3.6 铅标准溶液:含铅(Pb)10 $\mu\text{g/mL}$ 。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。

4.7.3.7 精密 pH 试纸:0.5~5.0。

4.7.4 仪器

4.7.4.1 分液漏斗:250 mL。

4.7.4.2 原子吸收分光光度计。

4.7.5 分析步骤

4.7.5.1 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。

4.7.5.2 试样测定溶液的制备及测定

称取 $10 \text{ g} \pm 0.1 \text{ g}$ 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。然后按 4.7.5.1 中从“冷却,用氢氧化钠溶液调 pH”至“测定溶液的吸光度”进行操作。

4.7.6 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。

4.8 砷含量的测定——砷斑法

4.8.1 方法提要

同 GB/T 8450—1987 中 2.1 原理的内容。

4.8.2 试剂

同 GB/T 8450—1987 中 2.2 试剂的内容。

4.8.3 仪器

同 GB/T 8450—1987 中 2.3 仪器的内容。

4.8.4 分析步骤

称取 1 g 试样,精确至 0.01 g,置于锥形瓶中,用水润湿。同时准确移取 2 mL 砷标准溶液于另一只锥形瓶中。分别加入 5 mL 盐酸,使试样完全溶解。然后按照 GB/T 8450—1987 的 2.4 测定中“加水至 30 mL,……”至操作结束。

4.9 氟含量的测定

4.9.1 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。

4.9.2 试剂

4.9.2.1 盐酸溶液:1+4。

4.9.2.2 总离子强度缓冲液:临时配制。

4.9.2.2.1 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。

4.9.2.2.2 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。

4.9.2.2.3 将乙酸钠溶液(4.9.2.2.1)与柠檬酸钠溶液(4.9.2.2.2)等量混合。

4.9.2.3 氟标准溶液:含氟(F)10 μg 。准确移取 10 mL 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 容量瓶中,加水至刻度。此溶液须贮于聚乙烯塑料瓶中。

4.9.3 仪器

4.9.3.1 氟电极。

4.9.3.2 甘汞电极。

4.9.3.3 电位计。

4.9.3.4 磁力搅拌器。

4.9.4 分析步骤

4.9.4.1 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。

4.9.4.2 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。

4.9.4.3 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。

4.9.5 结果计算

氟(F)含量的质量分数 W_3 ,数值以%表示,按式(3)计算:

$$W_3 = \frac{c \times 10^{-6}}{m/100} \times 100 = \frac{c}{m} \times 10^{-2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

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($\mu\text{g/mL}$);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

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 0.001%。

4.10 盐酸不溶物

4.10.1 试剂

4.10.1.1 盐酸溶液:1+1。

4.10.2 仪器

玻璃砂坩埚:滤板孔径 5 μm~15 μm。

4.10.3 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℃~110℃ 下已恒重的玻璃砂坩埚过滤,用水洗涤至无氯离子,于 105℃~110℃ 下干燥至恒重。

4.10.4 结果计算

盐酸不溶物的质量分数 W_4 ,数值以 % 表示,按式(4)计算:

$$W_4 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_1 ——玻璃砂坩埚质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——残渣和玻璃砂坩埚质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平均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 0.01%。

5 检验规则

5.1 本标准分为型式检验和出厂检验。

5.1.1 表 1 规定的所有项目为型式检验项目,正常情况下每月至少进行一次。

5.1.2 表 1 规定的除铅含量以外的其他项目均为出厂检验,应逐批检验。

5.2 每批不得大于 20 t。

5.3 按 GB/T 6678 中规定确定采样单元数。采样时,将采样器自袋的中心垂直插入至料层深度的四分之一处采样。将采出的样品混匀,用四分法缩分至不少于 500 g。将样品分装于两个清洁、干燥的密封包装中,密封,并粘贴标签,注明生产厂名、产品名称、类别、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一份供检验用,另一份保存三个月备查。

5.4 使用单位有权按照本标准的规定对所收到的食品添加剂磷酸氢钙进行验收,验收应在货到之日算起的 1 个月内进行。

5.5 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。食品添加剂磷酸氢钙应由生产厂的质量监督检验部门按照本标准规定进行检验,生产厂应保证所有出厂的产品都符合本标准要求。

6 标志

6.1 食品添加剂磷酸氢钙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、类别、等级、净含量、批号或生产日期、卫生许可证号及本标准编号,以及 GB/T 191 规定的“怕雨”标志。

6.2 每批出厂的食品添加剂磷酸氢钙都应附有质量证明书,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、类别、商标、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本标准的证明、本标准编号及卫生许可证号。

7 包装、运输、贮存

7.1 食品添加剂磷酸氢钙应用内衬食品级聚乙烯薄膜的双层牛皮纸袋作内包装,外包装为编织袋。每

袋净重 25 kg。内袋扎口;外袋应牢固缝合。缝线整齐,针距均匀,无漏缝和跳线现象。食品添加剂磷酸氢钙或按照用户要求进行包装。

7.2 运输过程中,防止雨淋,不得受潮和包装不受污损,禁止与有害、有毒物质及其他污染物品混贮、混运。

7.3 食品添加剂磷酸氢钙贮存于干燥通风的库房内,并需下垫垫层,防止受潮。

7.4 食品添加剂磷酸氢钙保质期为 2 年,逾期检验合格,仍可继续使用。
