



中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB 25558—2010

食品安全国家标准
食品添加剂 磷酸三钙

2010-12-21 发布

2011-02-21 实施

中 华 人 民 共 和 国 卫 生 部 发 布

前 言

本标准的附录 A 为规范性附录。

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）与热法磷酸为原料生产的食品添加剂磷酸三钙或以氯化钙溶液与磷酸三钠为原料制得的食品添加剂磷酸三钙。

2 规范性引用文件

本标准中引用的文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

3 分子式

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

4 技术要求

4.1 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50mL烧杯中，在自然光下观察色泽和组织状态。
组织状态	粉末	

4.2 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（以 Ca 计），w/%	34.0~40.0	附录 A 中 A.4
重金属（以 Pb 计）/(mg/kg)	≤ 10	附录 A 中 A.5
铅（Pb）/(mg/kg)	≤ 2	附录 A 中 A.6
砷（As）/(mg/kg)	≤ 3	附录 A 中 A.7
氟化物（以 F 计）/(mg/kg)	≤ 75	附录 A 中 A.8
灼烧减量，w/%	≤ 10.0	附录 A 中 A.9
澄清度	通过试验	附录 A 中 A.10

附 录 A
(规范性附录)
检验方法

A.1 警示

本标准的检验方法中使用的部分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。使用剧毒品时,应严格按照有关规定管理,应避免吸入或与皮肤接触,必要时应在通风橱中进行。对于暴露部位有伤口的人员不能接触。操作时可能产生时,应再通风橱中进行。

A.2 一般规定

本标准的检验方法中所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、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。

A.3 鉴别试验

A.3.1 试剂和材料

A.3.1.1 硝酸。

A.3.1.2 盐酸溶液: 1+4。

A.3.1.3 草酸铵溶液: 33 g/L。

A.3.1.4 钼酸铵溶液: 称取2.5g钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,加硫酸15mL溶解,加水稀释至约100mL。使用期为一周。

A.3.2 分析步骤

A.3.2.1 钙离子的鉴别

将0.1g试样溶于5mL盐酸溶液和5mL热水中,边搅拌边滴加1mL草酸铵溶液,应生成白色沉淀。

A.3.2.2 磷酸根的鉴别

将0.1g试样经水润湿,滴加硝酸使其溶解,必要时稍加热,滴加钼酸铵溶液,应产生黄色沉淀。

A.4 磷酸三钙的测定

A.4.1 乙二胺四乙酸二钠直接滴定法(仲裁法)

A.4.1.1 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标准滴定溶液近终点,用氢氧化钠溶液调节试验溶液的 pH 值于羟基萘酚蓝指示剂显色 pH 范围内,继续滴定剩余的钙。

A.4.1.2 试剂和材料

A.4.1.2.1 三乙醇胺。

A.4.1.2.2 盐酸溶液: 1+1。

A.4.1.2.3 氢氧化钠溶液: 450 g/L。

A.4.1.2.4 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

A.4.1.2.5 羟基萘酚蓝指示剂;

称取 10 g 于 105℃±2℃ 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.4.1.3 仪器和设备

磁力搅拌器。

A.4.1.4 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, 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标准滴定溶液约 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, 继续滴加到兰色变成紫色, 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.4.1.5 结果计算

磷酸三钙以钙 (Ca) 的质量分数 w_1 计, 数值以 % 表示, 按公式 (A.1) 计算:

$$w_1 = \frac{[(V - V_0)/1000]cM}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

V ——滴定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 ——钙 (Ca) 的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=40.078$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

A.4.2 硫酸锌返滴定法

A.4.2.1 方法提要

在试验溶液中, 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 混合液作为指示剂, 用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.4.2.2 试剂和材料

A.4.2.2.1 盐酸溶液: 1+1。

A.4.2.2.2 氨-氯化铵缓冲溶液(甲): pH≈10。

A.4.2.2.3 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

A.4.2.2.4 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示液 (KB 指示液)。

A.4.2.2.5 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 1000 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 按公式（A.2）计算：

$$c = \frac{(V_1 - V_0)c_1}{V} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

V_1 ——滴定所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

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

c_1 ——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）；

V ——移取硫酸锌标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

A. 4. 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，必要时干过滤。全部转移至250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

移取25.00 mL上述试验溶液，置于500 mL锥形瓶中，再移入25.00 mL乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液，加50 mL水、10 mL氨-氯化铵缓冲溶液(甲)，摇匀，放置5 min。加约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. 4. 2. 4 结果计算

磷酸三钙以钙（Ca）的质量分数 w_1 计，数值以%表示，按公式（A.3）计算：

$$w_1 = \frac{[(V_0 - V_1)/1000]cM}{m \times 25/250} \times 100\% \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

V_0 ——空白试验所消耗的硫酸锌标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_1 ——滴定试验溶液所消耗的硫酸锌标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c ——硫酸锌标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

m ——试料质量的数值，单位为克（g）；

M ——钙（Ca）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=40.078$ ）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于0.2%。

A. 5 重金属的测定

A. 5. 1 试剂和材料

A. 5. 1. 1 盐酸溶液：1+4。

A. 5. 1. 2 饱和硫化氢水：（该溶液使用前配制）。

A. 5. 1. 3 铅标准溶液：1 mL 溶液含铅（Pb）0.010 mg；

移取1.00 mL按HG/T 3696.2要求配制的铅标准溶液，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. 1. 4 其他试剂同GB/T 5009.74—2003中第3章。

A. 5. 2 仪器和设备

同GB/T 5009.74—2003第4章。

A.5.3 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 盐酸溶液及 10 mL 水, 加热溶解, 冷却后滴加氨水至白色沉淀出现, 用滤纸过滤, 将滤液置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。移取 25.00 mL 上述试验溶液置于 50 mL 比色管中, 加 5 mL 乙酸盐缓冲溶液, 混匀, 加 5 滴饱和硫化氢水, 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。

标准比色溶液的配制: 移取 0.50 mL 铅标准溶液置于 50 mL 比色管中, 加 25 mL 水, 从“加 5 mL 乙酸盐缓冲溶液……”开始进行操作, 与试验溶液同时同样处理。

A.6 铅的测定

A.6.1 双硫腙比色法(仲裁法)

A.6.1.1 方法提要

同 GB/T 5009.75—2003 第 2 章。

A.6.1.2 试剂和材料

同 GB/T 5009.75—2003 第 3 章。

A.6.1.3 仪器和设备

同 GB/T 5009.75—2003 第 4 章。

A.6.1.4 分析步骤

称取 $5.00\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 试样, 置于 100 mL 烧杯中, 加水润湿, 加适量盐酸使其溶解, 置于分液漏斗中。

移取 1.00 mL 铅标准溶液, 置于分液漏斗中, 作为标准比色溶液, 以下按 GB/T 5009.75—2003 第 6 章规定进行测定。

A.6.2 原子吸收分光光度法

A.6.2.1 试剂和材料

A.6.2.1.1 盐酸。

A.6.2.1.2 三氯甲烷。

A.6.2.1.3 硝酸。

A.6.2.1.4 氢氧化钠溶液: 250 g/L。

A.6.2.1.5 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)溶液: 2%;

称取 2 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.6.2.1.6 铅标准溶液: 1 mL 溶液含铅(Pb) 0.010 mg;

移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的铅标准溶液, 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.6.2.1.7 精密 pH 试纸: pH 0.5~5.0。

A.6.2.1.8 二级水: 符合 GB/T 6682—2008 的规定。

A.6.2.2 仪器和设备

A.6.2.2.1 分液漏斗: 250 mL。

A.6.2.2.2 恒温水浴箱。

A.6.2.2.3 原子吸收分光光度计。

A.6.2.3 分析步骤

A. 6. 2. 3. 1 铅标准测定溶液的制备及测定

准确移取 2.00 mL 铅标准溶液，置于 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 为 1.0~1.5（用精密 pH 试纸检验）。将溶液移入分液漏斗中，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，将萃取液（即有机相）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. 6. 2. 3. 2 试样测定溶液的制备及测定

称取 $10.0\text{ g} \pm 0.1\text{ g}$ 试样置于 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 A.6.2.3.1 从“冷却，用氢氧化钠溶液调 pH……”开始进行操作，测其相应吸光度。

A. 6. 2. 4 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. 7 砷的测定

A. 7. 1 试剂和材料

A. 7. 1. 1 盐酸溶液：1+1。

A. 7. 1. 2 砷标准溶液：1 mL 溶液含有砷（As）0.001mg；

移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的砷标准溶液，置于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

A. 7. 1. 3 其他试剂同 GB/T 5009.76—2003 的第 9 章。

A. 7. 2 仪器和设备

同 GB/T 5009.76—2003 的第 10 章。

A. 7. 3 分析步骤

称取 $0.50\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 试样，置于定砷瓶中，加少量水润湿，加入 5 mL 盐酸溶液将试样溶解。

限量标准溶液的配制：移取 1.50 mL 砷标准溶液，置于定砷瓶中，以下按 GB/T 5009.76—2003 中第 11 章的规定进行测定。

A. 8 氯化物的测定

A. 8. 1 试剂和材料

A. 8. 1. 1 盐酸溶液：1+4。

A. 8. 1. 2 总离子强度缓冲液：乙酸钠溶液与柠檬酸钠溶液等量混合，该溶液现用现配。

A. 8. 1. 3 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，全部转移至 500 mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 8. 1. 4 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，全部转移至 500 mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

A.8.1.5 氟化物标准溶液：1mL 溶液含氟（F）0.010 mg；

移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的氟化物标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配，贮存于聚乙烯瓶中。

A.8.2 仪器和设备

A.8.2.1 氟电极。

A.8.2.2 甘汞电极。

A.8.2.3 电位计。

A.8.2.4 磁力搅拌器。

A.8.3 分析步骤

A.8.3.1 标准工作溶液的配制

移取氟化物标准溶液 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 分别置于 5 个 50 mL 容量瓶中，各加入 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.8.3.2 试验溶液的制备

称取约 1 g 试样，精确至 0.01 g，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.8.3.3 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（mg/mL）作横坐标，在半对数坐标纸上绘制工作曲线。

同法测定试样溶液的平衡电位，从工作曲线上查出试样中氟离子的浓度（mg/mL）。

A.8.4 结果计算

氟化物含量以氟（F）的质量分数 w_2 计，数值以 mg/kg 表示，按公式（A.4）计算：

$$w_2 = \frac{c \times 100}{m \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

c ——从工作曲线上查得的氟离子的浓度的数值，单位为毫克每毫升（mg/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，两次平行测定结果的绝对差值不大于 10 mg/kg。

A.9 灼烧减量的测定

A.9.1 仪器和设备

A.9.1.1 瓷坩埚：30 mL。

A.9.1.2 高温炉：温度能控制在 $800^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ 。

A.9.2 分析步骤

用已于 $800^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ 条件下灼烧 30 min 的瓷坩埚，称取约 2 g 试样，精确至 0.0002 g，置于高温炉内，在 $800^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ 条件下灼烧 30 min，取出置于干燥器中冷却至室温，称量。

A.9.3 结果计算

灼烧减量以质量分数 w_3 计, 数值以%表示, 按公式 (A.5) 计算:

$$w_3 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

m_1 ——灼烧前试料和瓷坩埚的质量的数值, 单位为克 (g);

m_2 ——灼烧后残余物和瓷坩埚的质量的数值, 单位为克 (g);

m ——试料质量的数值, 单位为克 (g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

A.10 澄清度的测定

A.10.1 试剂和材料

A.10.1.1 盐酸溶液: 1+1。

A.10.1.2 硝酸溶液: 1+2。

A.10.1.3 硝酸银溶液: 20 g/L。

A.10.1.4 氯化物标准溶液: 1 mL 溶液含氯 (Cl) 0.010 mg;

移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 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.10.2 仪器和设备

恒温水浴箱。

A.10.3 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 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的浊度为通过试验。

标准比浊溶液的配制: 移取 6.00 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。