



中华人民共和国国家标准

GB 1886.15—2015

食品安全国家标准 食品添加剂 磷酸

2015-09-22 发布

2016-03-22 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 3149—2004《食品添加剂 磷酸》。

本标准与 GB 3149—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”。

食品安全国家标准

食品添加剂 磷酸

1 范围

本标准适用于热法生产的食品添加剂磷酸。

2 分子式和相对分子质量

2.1 分子式



2.2 相对分子质量

97.99(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	无色透明或略带浅色	取适量试样,置于清洁、干燥的比色管中,在自然光线下,目视观察其色泽和状态
状态	稠状液体	

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(H_3PO_4)含量, $w/\%$	75.0~86.0	附录 A 中 A.4
氟化物(以 F 计)/(mg/kg)	≤ 10	附录 A 中 A.5
易氧化物(以 H_3PO_3 计), $w/\%$	≤ 0.012	附录 A 中 A.6
砷(As)/(mg/kg)	≤ 0.5	附录 A 中 A.7
重金属(以 Pb 计)/(mg/kg)	≤ 5.0	附录 A 中 A.8

附录 A

检验方法

A.1 安全提示

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性、腐蚀性及易燃,操作者应小心谨慎。如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。使用易燃品时,严禁使用明火加热。

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。试验中所用标准溶液、杂质测定用标准溶液、制剂和制品,在没有注明其他要求时均按 GB/T 601、GB/T 602 和 GB/T 603 的规定制备。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 氢氧化钠溶液:40 g/L。

A.3.1.2 硝酸银溶液:10 g/L。

A.3.1.3 酚酞指示液:10 g/L。

A.3.2 鉴别方法

称取约 1 g 试样,置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 水、滴酚酞指示液,用氢氧化钠溶液调至中性,滴加硝酸银溶液,有黄色沉淀生成,该沉淀能溶于稀硝酸(5%)或氨水。

A.4 磷酸(H_3PO_4)含量的测定

A.4.1 重量法(仲裁法)

A.4.1.1 方法提要

在盐酸介质中试样与加入的喹钼柠酮沉淀剂生成磷钼酸喹啉沉淀,经过滤、洗涤、烘干及称重后,确定磷酸含量。

A.4.1.2 试剂和材料

A.4.1.2.1 盐酸。

A.4.1.2.2 喹钼柠酮溶液的配制:

- 称取 70 g 钼酸钠溶解于 150 mL 水中,此溶液为溶液 A;
- 称取 60 g 柠檬酸溶解于 150 mL 水和 85 mL 硝酸的混合溶液中,此溶液为溶液 B;
- 在搅拌下将溶液 A 倒入溶液 B 中,此溶液为溶液 C;
- 在 100 mL 水中加入 35 mL 硝酸,再加入 5 mL 喹啉,此溶液为溶液 D;

- e) 将溶液 D 倒入溶液 C 中,混匀。放置 12 h 后,用玻璃砂坩埚过滤,再加入 280 mL 丙酮,用水稀释至 1 000 mL 混匀,贮存于聚乙烯瓶中。

A.4.1.3 仪器和设备

A.4.1.3.1 玻璃砂坩埚:滤板孔径 5 μm ~15 μm 。

A.4.1.3.2 电烘箱:温度能控制在 180 $^{\circ}\text{C}$ \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 或 250 $^{\circ}\text{C}$ \pm 10 $^{\circ}\text{C}$ 。

A.4.1.4 分析步骤

A.4.1.4.1 试验溶液的制备

称取约 1 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 烧杯中,加 5 mL 盐酸及适量的水,盖上表面皿,煮沸 10 min,冷却后移入 500 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀。

A.4.1.4.2 空白试验溶液的制备

在制备试验溶液的同时,除不加试样外,其他操作和加入的试剂量同 A.4.1.4.1 处理。

A.4.1.4.3 测定

用移液管移取 10 mL 试验溶液、空白试验溶液分别置于 250 mL 烧杯中,加水至总体积约 100 mL,加 50 mL 喹钼柠酮溶液,盖上表面皿,在水浴中加热至烧杯内的物质达 75 $^{\circ}\text{C}$ \pm 5 $^{\circ}\text{C}$,保温 30 s(在加试剂和加热过程中不应使用明火,不应搅拌,以免凝结成块)。取出并冷却至室温,冷却过程中搅拌 3 次~4 次,用预先在 180 $^{\circ}\text{C}$ \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 或 250 $^{\circ}\text{C}$ \pm 10 $^{\circ}\text{C}$ 下恒重过的玻璃砂坩埚过滤,先将上层清液过滤,以倾泻法用洗瓶冲洗沉淀 6 次,每次用水约 30 mL,最后将沉淀移入玻璃砂坩埚内过滤。再用水洗涤 4 次,将玻璃砂坩埚连同沉淀置于电烘箱中,从温度稳定时开始计时,温度控制在 180 $^{\circ}\text{C}$ \pm 5 $^{\circ}\text{C}$,放置 45 min,或 250 $^{\circ}\text{C}$ \pm 10 $^{\circ}\text{C}$ 放置 15 min,取出,置于干燥器中冷却至室温,称重。

A.4.1.5 结果计算

磷酸 (H_3PO_4) 含量的质量分数 w_1 ,按式(A.1)计算:

$$w_1 = \frac{0.044\ 28 \times (m_1 - m_2)}{m \times \frac{10}{500}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

式中:

0.044 28——将磷钼酸喹啉换算成磷酸的系数;

m_1 ——测定试验溶液的沉淀质量,单位为克(g);

m_2 ——测定空白试验溶液的沉淀质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g);

10 ——用移液管移取的试验溶液的体积,单位为毫升(mL);

500 ——制备的试验溶液的体积,单位为毫升(mL)。

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%。

A.4.2 容量法

A.4.2.1 方法提要

根据磷酸性质,以百里香酚酞为指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液直接滴定,以确定磷酸含量。

A.4.2.2 试剂和材料

A.4.2.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH})=1\text{ mol/L}$ 。A.4.2.2.2 百里香酚酞指示液： 1 g/L 。

A.4.2.3 分析步骤

称取约 1.5 g 试样，精确至 0.0002 g ，移入 250 mL 锥形瓶中，加 120 mL 水和 5 滴百里香酚酞指示液，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至浅蓝色即为终点。

A.4.2.4 结果计算

磷酸 (H_3PO_4) 含量的质量分数 ω_1 ，按式 (A.2) 计算：

$$\omega_1 = \frac{\frac{V}{1\ 000} \times c \times M}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中：

V —— 滴定所消耗氢氧化钠标准滴定溶液 (A.4.2.2.1) 的体积，单位为毫升 (mL)；

$1\ 000$ —— 毫升和升的单位转换系数；

c —— 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

M —— 磷酸的摩尔质量的 $\frac{1}{2}$ ，单位为克每摩尔 (g/mol)， $[M(\frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_4)=49.00]$ ；

m —— 试样的质量，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% 。

A.5 氟化物 (以 F 计) 的测定

A.5.1 方法提要

在中性条件下，以饱和甘汞电极为参比电极，用氟离子选择性电极直接测量溶液的电极电位，采用标准曲线法测定氟含量。

A.5.2 试剂和材料

A.5.2.1 盐酸溶液： $1+1$ 。A.5.2.2 硝酸溶液： $1+15$ 。A.5.2.3 氢氧化钠溶液： 200 g/L 。

A.5.2.4 柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液： $\text{pH}=5.5\sim 6$ 。称取 270 g 柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 24 g 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 用水溶解，稀释至 $1\ 000\text{ mL}$ ，混匀。

A.5.2.5 溴甲酚绿指示液： 1 g/L 。

A.5.2.6 氟化物标准溶液： 1 mL 含氟 (F) $2\ \mu\text{g}$ 。临用时配制。用移液管移取 2 mL 按 GB/T 602 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。

A.5.3 仪器和设备

A.5.3.1 氟离子选择性电极。

A.5.3.2 饱和甘汞电极。

A.5.3.3 电位计：精度为 2 mV/格 。

A.5.3.4 电磁搅拌器。

A.5.4 分析步骤

A.5.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL 氟化物标准溶液,分别置于 50 mL 容量瓶中,加入 1 mL 盐酸溶液、5 滴柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液和 2 滴溴甲酚绿指示液,用氢氧化钠溶液调至溶液为蓝色,再用硝酸溶液调至溶液恰成黄色,加 20 mL 柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液,用水稀释至刻度,混匀。将溶液倒入 50 mL 干燥的烧杯中,置于电磁搅拌器上,插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极,连接电位计,搅拌片刻,调整电位计零点后,进行测量,记录平衡时的电位值。以氟化物(以 F 计)质量的数值的对数值为横坐标,相应的电位值为纵坐标,绘制标准曲线。

A.5.4.2 试验溶液的制备

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g,置于 100 mL 烧杯中,用少量水稀释,用氢氧化钠溶液调至中性,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.5.4.3 测定

用移液管移取 10 mL 试验溶液,置于 50 mL 容量瓶中,加入 1 mL 盐酸溶液、5 滴柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液和 2 滴溴甲酚绿指示液,用氢氧化钠溶液调至溶液为蓝色,再用硝酸溶液调至溶液恰呈黄色,加 20 mL 柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液,用水稀释至刻度,混匀。将溶液倒入 50 mL 干燥的烧杯中,置于电磁搅拌器上,插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极,连接电位计,搅拌片刻,调整电位计零点后,进行测量,记录平衡时的电位值。从标准曲线上查出相应的氟化物(以 F 计)质量的数值的对数,查反对数得到氟化物(以 F 计)质量的数值。

A.5.5 结果计算

氟化物(以 F 计)的质量分数 w_2 ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(A.3)计算:

$$w_2 = \frac{\frac{m_1}{10^6}}{m \times \frac{10}{100}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

m_1 ——试验溶液中氟化物(以 F 计)的质量,单位为微克(μg);

10^6 ——微克和克的单位转换系数;

m ——试样的质量,单位为克(g);

10 ——用移液管移取的试验溶液的体积,单位为毫升(mL);

100 ——制备的试验溶液的体积,单位为毫升(mL)。

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 0.000 5%。

A.6 易氧化物(以 H_3PO_3 计)的测定

A.6.1 方法提要

在过量酸性硫酸铈标准滴定溶液中,与试样中的易氧化物反应,过量硫酸铈标准滴定溶液用硫酸亚

铁铵标准滴定溶液滴定。

A.6.2 试剂和材料

A.6.2.1 硫酸溶液:1+2。

A.6.2.2 硫酸银溶液(10 g/L):称取 1 g 硫酸银,加 50 mL 硫酸溶液(1+2)溶解,用水稀释至 100 mL,摇匀。

A.6.2.3 硫酸铈标准滴定溶液: $c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.6.2.4 硫酸亚铁铵标准滴定溶液: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.6.2.5 1,10-菲罗啉-亚铁指示液。

A.6.3 分析步骤

在 250 mL 锥形瓶中,加入 40 mL 硫酸溶液,用移液管移取 10.00 mL 硫酸铈标准滴定溶液,再加入 10 mL 硫酸银溶液,摇匀。滴加 10 g(约 6 mL)试样,加 40 mL 水,煮沸 15 min,冷却。用水稀释至原体积,加 2 滴 1,10-菲罗啉-亚铁指示液,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液呈红色。同时做空白试验。

A.6.4 结果计算

易氧化物(以 H_3PO_3 计)的质量分数 w_3 ,按式(A.4)计算:

$$w_3 = \frac{V_1 - V_2}{1\ 000} \times c \times M}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(\text{A.4})$$

式中:

V_1 ——空白试验时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(A.6.2.4)的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(A.6.2.4)的体积,单位为毫升(mL);

1 000——毫升和升的单位转换系数;

c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——亚磷酸的摩尔质量的 $\frac{1}{2}$,单位为克每摩尔(g/mol), $[M(\frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_3)=41.00]$;

m ——试样的质量,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 0.000 5%。

A.7 砷(As)的测定

A.7.1 二乙基二硫代氨基甲酸银法(仲裁法)

A.7.1.1 方法提要

在硫酸介质中,用金属锌将砷还原为砷化氢气体,以二乙基二硫代氨基甲酸银-吡啶溶液吸收,对生成的紫红色胶体银溶液作吸光度测定。

A.7.1.2 试剂和材料

A.7.1.2.1 无砷锌粒。

A.7.1.2.2 硫酸溶液:1+4。

A.7.1.2.3 碘化钾溶液:150 g/L。

A.7.1.2.4 氯化亚锡溶液:400 g/L。

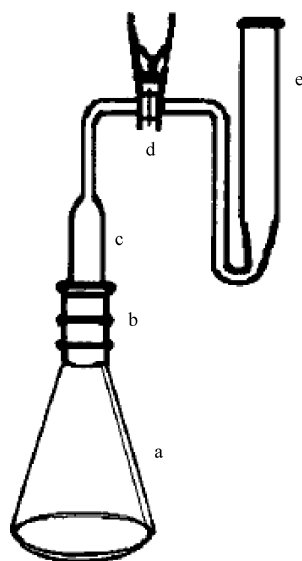
A.7.1.2.5 二乙基二硫代氨基甲酸银-吡啶溶液:称取 0.5 g 二乙基二硫代氨基甲酸银,溶于 100 mL 吡啶,置于棕色瓶避光。

A.7.1.2.6 砷标准溶液:1 mL 含砷(As)1 μ g,临用时配制。用移液管移取 1 mL 按 GB/T 602 中规定的砷标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.7.1.2.7 乙酸铅棉花。

A.7.1.3 仪器和设备

A.7.1.3.1 测砷装置(见图 A.1)。



说明:

a——砷化氢发生瓶;

b——标准接口;

c——气体洗涤管;

d——球穴接头;

e——吸收管。

图 A.1 测砷装置

A.7.1.3.2 分光光度计:带有 1 cm 比色池。

A.7.1.4 分析步骤

A.7.1.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 砷标准溶液,分别置于 6 个砷发生瓶中,加水至 40 mL,加 20 mL 硫酸溶液,混匀。加入 2 mL 碘化钾溶液、2 mL 氯化亚锡溶液,摇匀。放置 15 min。将装有乙酸铅棉花的吸收管中加入 3 mL 二乙基二硫代氨基甲酸银-吡啶溶液,在砷发生瓶中加入 3 g 无砷金属锌粒,立即将吸收管与砷发生瓶联接。待反应完全后(常温下约 45 min),将吸收管内的吸收液在 540 nm 处,用 1 cm 比色池测定吸光度。由每个砷标准溶液的吸光度减去空白溶液的吸光度,以标准溶液中所含的砷(As)的微克数为横坐标,以对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

A.7.1.4.2 测定

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g,置于砷发生瓶中,加水至 40 mL,混匀。加 20 mL 硫酸溶液,混匀。加入 2 mL 碘化钾溶液、2 mL 氯化亚锡溶液,摇匀。放置 15 min。将装有乙酸铅棉花的吸收管中加入 3 mL 二乙基二硫代氨基甲酸银-吡啶溶液,在砷发生瓶中加入 3 g 无砷金属锌粒,立即将吸收管与砷发生瓶联接。待反应完全后(常温下约 45 min),将吸收管内的吸收液在 540 nm 处,用 1 cm 比色池测定吸光度。从测定试验溶液的吸光度中减去空白溶液的吸光度,由工作曲线上查出相应的砷(As)含量。

A.7.1.5 结果计算

砷(As)的质量分数 w_4 ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(A.5)计算:

$$w_4 = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

m_1 ——由工作曲线上查出的砷的质量分数,单位为微克(μg);

m ——试样的质量,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 mg/kg。

A.7.2 砷斑法

A.7.2.1 方法提要

在硫酸介质中,用金属锌将砷还原为砷化氢,砷化氢与溴化汞反应生成红棕色或浅黄砷斑,与标准色斑比较。

A.7.2.2 试剂和材料

A.7.2.2.1 无砷锌粒。

A.7.2.2.2 硫酸溶液:1+4。

A.7.2.2.3 碘化钾溶液:150 g/L。

A.7.2.2.4 氯化亚锡溶液:400 g/L。

A.7.2.2.5 砷标准溶液:1 mL 含砷(As) 1 μg ,临用时配制。用移液管移取 1 mL 按 GB/T 602 中规定的砷标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.7.2.2.6 溴化汞试纸。

A.7.2.2.7 乙酸铅棉花。

A.7.2.2.8 标准色斑的制备:用移液管移取 5.0 mL 砷标准溶液置于砷发生瓶中。加水至 40 mL,加 20 mL 硫酸溶液,混匀。加入 2 mL 碘化钾溶液、2 mL 氯化亚锡溶液,摇匀。

A.7.2.3 仪器和设备

测砷装置,见图 A.2。

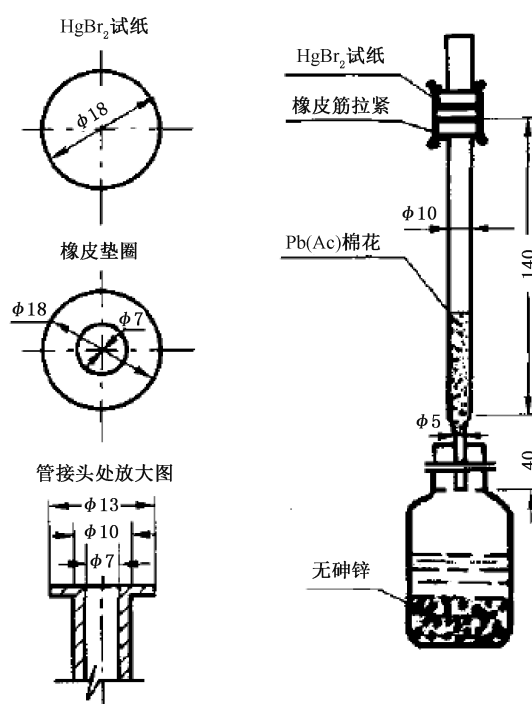


图 A.2 测砷装置(砷斑法)

A.7.2.4 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g。加水至 40 mL,加 20 mL 硫酸溶液,混匀。加入 2 mL 碘化钾溶液、2 mL 氯化亚锡溶液,摇匀。放置 15 min。将装有乙酸铅棉花的检测管按图 A.2 放入溴化汞试纸,在砷发生瓶中加入 3 g 无砷金属锌粒,立即将检测管与砷发生瓶联接。待反应完全后(常温下约 45 min),取出溴化汞试纸,与标准色斑进行比较,生成的红棕色砷斑不得深于标准色斑。

A.8 重金属(以 Pb 计)的测定

A.8.1 方法提要

在 pH 3~4 条件下,试样中的重金属离子与硫化氢作用,生成棕色悬浮物,与同法处理的铅标准溶液比较。

A.8.2 试剂和材料

A.8.2.1 冰乙酸。

A.8.2.2 氨水溶液:1+1。

A.8.2.3 硫化钠-丙三醇溶液配制:称取 5 g 硫化钠,溶于 10 mL 水和 30 mL 丙三醇混合溶液中。此溶液应避光、密封保存于棕色瓶中,三个月内有效。

A.8.2.4 铅标准溶液:1 mL 含铅(Pb)10 μ g,临用时配制。用移液管移取 10 mL 按 GB/T 602 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。

A.8.2.5 铅标准比色液的配制:用移液管移取 5 mL 试验溶液和适量(1 mL~3 mL)铅标准溶液,置于 50 mL 比色管中,与试验溶液同时同样处理。为求得重金属的含量,需配制一系列的铅标准比色液。

A.8.3 分析步骤

A.8.3.1 试验溶液的制备

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g。置于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.8.3.2 测定

用移液管移取 25 mL 试验溶液,置于 50 mL 比色管中,用氨水溶液调至 pH 3~4(用精密试纸检验),用水稀释至约 40 mL,加入 10 mL 新制备的饱和硫化氢水,摇匀,放置 10 min,与铅标准比色液比较。

取与试样管浊度相当的标准管中的硫酸盐的量进行计算。当试样管浊度介于两支标准管浊度之间时,按两标准管中硫酸盐量的平均值进行计算。

A.8.4 结果计算

重金属(以 Pb 计)的质量分数 w_5 ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(A.6)计算:

$$w_5 = \frac{V \times 10}{m \times \frac{25-5}{50}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

- V ——所取铅标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 10 ——铅标准溶液的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- m ——试样的质量,单位为克(g);
- 25 ——用移液管移取的试验溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 5 ——铅标准比色液中试验溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 50 ——制备的试验溶液的体积,单位为毫升(mL)。