

ICS 67.220.20
X 42



中华人民共和国国家标准

GB 22214—2008

食品添加剂 氯化钙

Food additive—Calcium chloride

2008-06-25 发布

2009-01-01 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

本标准的第4章和第7章为强制性内容,其余为推荐性。

本标准与世界粮农组织/世界卫生组织联合食品添加剂专家委员会(JECFA)标准《氯化钙》(2004年)(2004年第63届会议审议通过)标准的一致性程度为非等效。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC 63/SC 1)和全国食品添加剂标准化技术委员会(SAC/TC 11)共同归口。

本标准主要起草单位:天津化工研究设计院、浙江巨化集团新联化工有限公司、青岛碱业华东制钙有限公司、唐山三友志达钙业有限公司、天津碱厂。

本标准主要起草人:周向宏、牟国宪、曹彩虹、付丽红、张红英、张雪艳、张静娟。

食品添加剂 氯化钙

1 范围

本标准规定了食品添加剂 氯化钙的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。
本标准适用于食品添加剂 氯化钙。该产品在食品加工中用作稳定剂、凝固剂和增稠剂。

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)或修订版本均不适用于本标准,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—2008 包装储运图示标志(ISO 780:1997,MOD)

GB/T 5009.12—2003 食品中铅含量测定方法

GB/T 5009.18—2003 食品中氟的测定

GB/T 5009.74—2003 食品添加剂中重金属限量试验

GB/T 5009.76—2003 食品添加剂中砷的测定

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

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试剂及制品的制备

3 分子式和分子量

分子式:

无水氯化钙:CaCl₂

二水合氯化钙:CaCl₂·2H₂O

相对分子质量:

无水氯化钙 110.98(按 2007 年国际相对原子质量)

二水合氯化钙 147.01(按 2007 年国际相对原子质量)

4 要求

4.1 外观:无水氯化钙和二水合氯化钙为白色,灰白色或略带黄色的块状、片状或粒状固体。氯化钙溶液为无色透明或微浊的液体。

4.2 食品添加剂氯化钙应符合表 1 要求。

表 1 要求

项 目		指 标		
		无水氯化钙	二水合氯化钙	氯化钙溶液
氯化钙	w(以 CaCl ₂ 计)/%	≥93.0	—	38.0~45.0
	w(以 CaCl ₂ ·2H ₂ O 计)/%	—	99.0~107.0	—
游离碱[Ca(OH) ₂], w/% ≤		0.25	0.15	

表 1 (续)

项 目	指 标		
	无水氯化钙	二水合氯化钙	氯化钙溶液
镁及碱金属盐, w/%	≤	5.0	
重金属(以 Pb 计), w/%	≤	0.002	
铅(Pb), w/%	≤	0.000 5	
砷(As), w/%	≤	0.000 3	
氟(F), w/%	≤	0.004	

5 试验方法

5.1 安全提示

本试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。

5.2 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—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 的规定制备。

5.3 外观的判别

在自然光下,用目视法判定外观。

5.4 鉴别试验

5.4.1 试剂

5.4.1.1 盐酸溶液:1+11;

5.4.1.2 草酸铵溶液:35 g/L;

5.4.1.3 氨水:1+3 溶液;

5.4.1.4 硝酸银溶液:10 g/L;

5.4.1.5 甲基红指示液:1 g/L。

5.4.2 钙盐鉴别方法

取约 0.2 g 试样,加 10 mL 水溶解,此溶液作为试样溶液 A(用作钙盐和氯化物的鉴别)。

取适量试样溶液 A,加 2 滴甲基红指示液,用氨水中和,加草酸铵溶液即产生白色沉淀,此沉淀在盐酸中溶解,但在乙酸中不溶解。

5.4.3 氯化物鉴别方法

取试样溶液 A,加硝酸银溶液即产生白色沉淀,此沉淀不溶于硝酸。

5.5 氯化钙含量的测定

5.5.1 方法提要

在 pH 约为 12 条件下,以钙试剂羧酸钠盐为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定钙。

5.5.2 试剂

5.5.2.1 盐酸溶液:1+3;

5.5.2.2 三乙醇胺溶液:1+2;

5.5.2.3 氢氧化钠溶液:100 g/L;

5.5.2.4 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})$ 约 0.05 mol/L;

5.5.2.5 钙试剂羧酸钠盐指示剂:1 g 钙试剂羧酸钠盐与 100 g 氯化钠混合配制。

5.5.3 分析步骤

称取约 10 g 固体试样或 20 g 液体试样,精确至 0.000 2 g,固体试样置于 250 mL 烧杯中,加水溶解。将试样溶液全部转移至 500 mL 容量瓶中,加水至约 200 mL,再加 5 mL 盐酸溶液,混匀,用水稀释至刻度,摇匀。移取 10 mL 试验溶液置于 250 mL 锥形瓶中,加水至约 50 mL,加 5 mL 三乙醇胺溶液,2 mL 氢氧化钠溶液,约 0.1 g 钙试剂羧酸钠盐指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定,溶液由红色变为纯蓝色即为终点。

同时做空白试验。空白试验除不加试料外,其他操作均与上述操作步骤相同。

5.5.4 结果计算

氯化钙含量以氯化钙(CaCl_2)的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(V - V_0) \times 10^{-3} \times cM}{m \times 10/500} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗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 ——空白试验中消耗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 ——试料质量的数值,单位为克(g);

M ——氯化钙的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\text{CaCl}_2) = 111.0$; $M(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 147.0$]。

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%。

5.6 游离碱含量的测定

5.6.1 方法提要

将试样溶于水,加入过量的盐酸标准滴定溶液,煮沸赶走二氧化碳,以溴百里香酚蓝为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定过量的盐酸。

5.6.2 试剂和溶液

5.6.2.1 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})$ 约 0.1 mol/L;

5.6.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})$ 约 0.1 mol/L;

5.6.2.3 溴百里香酚蓝指示液:1 g/L。

5.6.3 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g,置于 400 mL 烧杯中,加适量的水溶解。加入(2~3)滴溴百里香酚蓝指示剂,用滴定管加入盐酸标准滴定溶液中和并过量约 5 mL。准确记录盐酸标准滴定溶液的体积。加热煮沸 2 min,再加入 2 滴溴百里香酚蓝指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至由黄色变为蓝色为终点。

5.6.4 结果计算

游离碱以氢氧化钙[$\text{Ca}(\text{OH})_2$]的质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{[(c_1V_1 - c_2V_2)]M/1\ 000}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

c_1 ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定时加入盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

M ——氢氧化钙 $\{1/2[\text{Ca}(\text{OH})_2]\}$ 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M = 37.05$)。

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0.05%。

5.7 镁及碱金属盐含量测定方法

5.7.1 方法提要

试样溶液在氨性溶液中加入草酸,生成草酸钙沉淀,分离出钙。将溶液蒸干、灼烧,残渣即为镁及碱金属盐。

5.7.2 试剂和溶液

5.7.2.1 氯化铵;

5.7.2.2 草酸溶液:63 g/L;

5.7.2.3 氨水;1+3 溶液;

5.7.2.4 甲基红指示液:1 g/L。

5.7.3 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.01 g,置于 250 mL 烧杯中,加 50 mL 水溶解,加 500 mg 氯化铵后煮沸 1 min,迅速加入 40 mL 草酸溶液,激烈搅拌使其生成沉淀。立即加入 2 滴甲基红指示液,再滴加氨水溶液至刚呈碱性,冷却。将此溶液移入 100 mL 量筒中,加水至刻度。静置 4 h 或放置过夜。干过滤上层清液,移取 50 mL 滤液置于已质量恒定的坩埚中,加 0.5 mL 硫酸,蒸发至干,再于 800 °C ± 25 °C 下灼烧至质量恒定。

5.7.4 结果计算

镁及碱金属盐含量以质量分数 w_3 计,数值以 % 表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_1}{m \times 50/100} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_1 ——残渣的质量的数值,单位为克(g);

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0.01%。

5.8 重金属含量的测定

5.8.1 方法提要

同 GB/T 5009.74—2003 第 2 章。

5.8.2 试剂和材料

5.8.2.1 盐酸溶液:4+1;

5.8.2.2 其他同 GB/T 5009.74—2003 第 3 章。

5.8.3 仪器、设备

同 GB/T 5009.74—2003 第 4 章。

5.8.4 分析步骤

称取(1.00±0.01 g)试样,置于 50 mL 纳氏比色管中,加水 25 mL 溶解,以下按 GB/T 5009.74—2003 第 6 章操作。

标准比色溶液是用移液管移取 2 mL 铅标准溶液(1 mL 溶液含有 10 μg Pb),与试样同时同样处理。

5.9 铅含量的测定

5.9.1 方法提要

样品经溶解,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。

5.9.2 试剂

5.9.2.1 铅标准溶液:1 mL 溶液含铅(Pb)0.010 mg;

准确吸取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铅标准溶液,移入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇

匀。该溶液使用前制备。

5.9.2.2 GB/T 6682 中规定的二级水。

5.9.3 仪器

原子吸收分光光度计。

5.9.4 分析步骤

5.9.4.1 试样溶液的制备

称取 $1.00\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 样品置于 150 mL 烧杯中,用水溶解。

5.9.4.2 萃取分离

将试样溶液置于 125 mL 分液漏斗中,补加水至 60 mL,在另一个分液漏斗中加入 60 mL 水作为空白溶液,以下操作按 GB/T 5009.12—2003 中 17.2 萃取分离,从“加 2 mL 柠檬酸铵溶液……,以下操作与试样相同。”进行。制得试样萃取液、空白萃取液和铅标准萃取液。

5.9.4.3 测定

按 GB/T 5009.12—2003 中 17.3.2 和 17.3.3 进行操作。以铅标准萃取液中铅质量为横作标,吸收值为纵坐标,绘制工作曲线。

5.9.5 结果计算

铅含量以铅(Pb)的质量分数 w_4 计,数值以 % 表示,按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{(m_1 - m_2)/10^6}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试样萃取液中铅的质量的数值,单位为微克(μg);

m_2 ——从工作曲线上查出的空白萃取液中铅的质量的数值,单位为微克(μg);

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,两次平行测定结果的绝对值不大于 0.000 1%。

5.10 砷含量的测定

5.10.1 方法提要

同 GB/T 5009.76—2003 第 8 章。

5.10.2 试剂

同 GB/T 5009.76—2003 第 9 章。

5.10.3 仪器、设备

同 GB/T 5009.76—2003 第 10 章。

5.10.4 分析步骤

称取 $1.00\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 试样,置于测砷装置的锥形瓶中,加约 40 mL 水溶解,以下按 GB/T 5009.76—2003 第 11 章操作。

标准比色溶液是用移液管移取 3 mL 砷标准溶液(1 mL 溶液含有 $1\ \mu\text{g As}$),与试样同时同样处理。

5.11 氟含量的测定(GB/T 5009.18—2003 第三法 氟离子选择电极法)

5.11.1 方法提要

同 GB/T 5009.18—2003 第 10 章。

5.11.2 试剂

同 GB/T 5009.18—2003 第 11 章。

5.11.2.1 盐酸溶液:1+11;

5.11.2.2 柠檬酸钠溶液:1 mol/L;

称取 146 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 300 mL 水中,加 14 mL 高氯酸,加水稀释至 500 mL。

5.11.2.3 乙二胺四乙酸二钠溶液 0.2 mol/L;

5.11.2.4 氟标准溶液:1 mL 溶液含有氟(F)1.0 mg;

准确称取 0.221 0 g 经 95 ℃~105 ℃干燥 4 h,并冷却至室温的氟化钠,溶于水,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,置于冰箱中保存,备用。

5.11.2.5 氟标准使用溶液:1 mL 溶液含氟(F)10 μg;

移取 1 mL 氟标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液使用前制备。

5.11.3 仪器、设备

同 GB/T 5009.18—2003 第 12 章。

5.11.3.1 氟电极;

5.11.3.2 酸度计;

5.11.3.3 磁力搅拌器;

5.11.3.4 甘汞电极。

5.11.4 分析步骤

标准溶液的制备:移取 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL 氟标准使用溶液,分别置于 6 个 50 mL 容量瓶中,各加 5 mL 盐酸溶液、10 mL 柠檬酸钠溶液和 10 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液,加水至刻度,摇匀。

试样溶液的制备:称取 1.00 g±0.01 g 试样,置于 250 mL 烧杯中,加水溶解,全部转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。移取 10 mL 试样溶液,置于 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸溶液、10 mL 柠檬酸钠溶液和 10 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液加水至刻度,摇匀。

将甘汞电极和氟电极与测量仪器相连接,电极插入盛有水的 25 mL 的塑料烧杯中,在电磁搅拌下,读取电位值,更换(2~3)次水,待电位值平衡后,依次从低浓度到高浓度测量标准溶液的电位值,及试样溶液的电位值。

以电极电位为纵坐标,50 mL 溶液中氟的质量(μg)为横坐标,在半对数坐标纸上绘制工作曲线。根据试样溶液的电位值,在工作曲线上查得的试样溶液的氟的质量。

5.11.5 结果计算

氟含量以氟(F)的质量分数 w_5 计,数值以%表示,按式(5)计算:

$$w_5 = \frac{A \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots(5)$$

式中:

A——从工作曲线上查得的氟的质量的数值,单位为微克(μg);

m——试料的质量数值,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 0.000 4%。

6 检验规则

6.1 本标准的检验分为出厂检验和型式检验。

6.1.1 表 1 中的全部项目为型式检验项目,在正常生产情况下,每周至少进行一次型式检验。有下列情况之一时,也应进行型式检验:

- a) 更换关键生产工艺;
- b) 主要原料有变化;
- c) 停产后恢复生产;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异。

6.1.2 表 1 中氯化钙含量、游离碱含量、重金属含量、铅含量、砷含量及氟含量为出厂检验项目,应逐批进行检验。

6.2 生产企业用相同材料,基本相同的生产条件,连续生产一天或同一班组生产的同一级别的食物添加剂氯化钙为一批,每批产品不超过 20 t。

6.3 按 GB/T 6678 中的规定确定采样单元数。固体试样:采样时将采样器自袋的中心垂直插入至料层深度的 3/4 处采样。将采出的样品混匀,用四分法缩分至不少于 500 g;液体试样:采样时将采样器以管内外液面一致的速度垂直插入至包装容器的底部采样。所取试样总量不少于 500 mL,混匀。将样品分装于两个清洁、干燥的容器中,密封,并粘贴标签,注明生产厂名、产品名称、类别、批号、采样日期和采样者姓名。一份用于检验,另一份保存备查。保存时间由企业根据需要确定。

6.4 食物添加剂氯化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。

6.5 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,复验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

7 标志、标签

7.1 食物添加剂氯化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、“食物添加剂”字样、净含量、批号或生产日期、保质期、生产许可证号、卫生许可证号、本标准编号及 GB/T 191—2008 中规定的“怕晒”和“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的食物添加剂氯化钙都应附有质量证明书,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、商标、“食物添加剂”字样、净含量、批号或生产日期、生产许可证号、卫生许可证号及产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

8 包装、运输、贮存

8.1 固体食物添加剂氯化钙应用内衬食品级聚乙烯薄膜的塑料编织袋包装。每袋净重 25 kg、40 kg、50 kg 或与用户商定。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。液体食物添加剂氯化钙用塑料桶包装,每桶净重 200 kg。或按照用户要求自行确定包装。

8.2 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。

8.3 食物添加剂氯化钙贮存于干燥通风的食物添加剂专用库房内,并需离地离墙码放,防止受潮污染。

8.4 食物添加剂氯化钙在符合标准包装、运输、贮存条件下,自出厂之日起保质期为 2 年,逾期检验合格,仍可继续使用。