



中华人民共和国国家标准

GB 5009.256—2025

食品安全国家标准 食品中多种磷酸盐的测定

2025-03-16 发布

2025-09-16 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 5009.256—2016《食品安全国家标准 食品中多种磷酸盐的测定》。

本标准与 GB 5009.256—2016 相比,主要变化如下:

- 更改了方法的适用范围;
- 删除了六偏磷酸盐的测定;
- 更改了方法原理的表述;
- 增加了“第二法 食品中磷酸根(PO_4^{3-})总量的测定”。

食品安全国家标准

食品中多种磷酸盐的测定

1 范围

本标准规定了食品中以磷酸根(PO_4^{3-})计的多种磷酸盐的测定方法。

本标准第一法适用于食品中磷酸盐、焦磷酸盐、三偏磷酸盐、三聚磷酸盐的测定,不适用于食品中添加六偏磷酸盐的测定。

本标准第二法适用于食品中以磷酸根(PO_4^{3-})计的多种磷酸盐的测定。

第一法 食品中 4 种磷酸盐的测定

2 原理

试样经氢氧化钠溶液提取、固相萃取柱净化后,用氢氧化钾溶液淋洗,阴离子交换柱分离,电导检测器检测。以保留时间定性,外标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

3.1.1 氢氧化钠(NaOH)。

3.1.2 氢氧化钾(KOH)。

3.1.3 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

3.2 试剂配制

3.2.1 氢氧化钠溶液(10 mmol/L):称取 0.4 g 氢氧化钠,加水溶解并定容至 1 000 mL。

3.2.2 氢氧化钠溶液(50 mmol/L):称取 2.0 g 氢氧化钠,加水溶解并定容至 1 000 mL。

3.2.3 氢氧化钾溶液(2 mol/L):称取 112.0 g 氢氧化钾,加水溶解并定容至 1 000 mL。

3.3 标准品

3.3.1 磷酸钠(Na_3PO_4 ,CAS 号:7601-54-9),纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.2 焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$,CAS 号:7722-88-5),纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.3 三偏磷酸钠 $[(\text{NaPO}_3)_3]$,CAS 号:7785-84-4],纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.4 三聚磷酸钠($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, CAS 号:7758-29-4), 纯度 $\geq 98\%$, 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 磷酸根标准储备溶液(1 000 mg/L): 准确称取磷酸钠标准品 0.173 g(精确至 0.000 1 g), 用 10 mmol/L 氢氧化钠溶液溶解并定容至 100 mL, 此溶液每 1L 含磷酸根 1.0 g。常温密闭保存, 有效期 6 个月。

3.4.2 焦磷酸根标准储备溶液(1 000 mg/L): 准确称取焦磷酸钠 0.153 g(精确至 0.000 1 g), 用 10 mmol/L 氢氧化钠溶液溶解并定容至 100 mL, 此溶液每 1L 含焦磷酸根 1.0 g。常温密闭保存, 有效期 6 个月。

3.4.3 三偏磷酸根标准储备溶液(1 000 mg/L): 将三偏磷酸钠在 $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 3 h, 在干燥器中冷却至室温后, 准确称取三偏磷酸钠标准品 0.132 g(精确至 0.000 1 g), 用 10 mmol/L 氢氧化钠溶液溶解并定容至 100 mL, 此溶液每 1 L 含三偏磷酸根 1.0 g。常温密闭保存, 有效期 6 个月。

3.4.4 三聚磷酸根标准储备溶液(1 000 mg/L): 将三聚磷酸钠在 $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 3 h, 在干燥器中冷却至室温后, 准确称取三聚磷酸钠标准品 0.148 g(精确至 0.000 1 g), 用 10 mmol/L 氢氧化钠溶液溶解并定容至 100 mL, 此溶液每 1 L 含三聚磷酸根 1.0 g。常温密闭保存, 有效期 6 个月。

3.4.5 磷酸根、焦磷酸根、三偏磷酸根、三聚磷酸根混合标准中间溶液(100 mg/L): 分别量取磷酸根、焦磷酸根、三偏磷酸根、三聚磷酸根标准储备溶液各 10.0 mL, 用 10 mmol/L 氢氧化钠溶液定容至 100 mL。

3.4.6 混合标准系列工作溶液: 分别量取混合标准中间溶液 0 mL、0.03 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL 和 2.00 mL, 用 10 mmol/L 氢氧化钠溶液定容至 10 mL, 配制成质量浓度分别为 0 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 和 20.0 mg/L 的混合标准系列工作溶液。临用现配。

3.5 材料

3.5.1 0.45 μm 水溶性滤膜(带针头过滤器)。

3.5.2 净化柱: 聚二乙烯基苯聚合物反相填料柱、Ag 柱和 Na 柱, 或等效柱。

3.5.3 注射器: 1.0 mL 和 5.0 mL。

注: 所有玻璃器皿使用前均需要依次用 2 mol/L 氢氧化钾溶液和水分别浸泡 4 h, 然后用水冲洗 3 次~5 次, 晾干备用。

4 仪器和设备

4.1 离子色谱仪: 配有电导检测器和抑制器。

4.2 食物粉碎机。

4.3 电热鼓风干燥箱。

4.4 超声波清洗器: 可进行 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 控温, 60 Hz。

4.5 天平: 感量为 0.001 g 和 0.000 1 g。

4.6 冷冻离心机: 转速 $\geq 8\ 000\text{ r/min}$, 温度可调至 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5 分析步骤

5.1 试样制备

5.1.1 水产、蛋、肉类及其制品等: 取 500 g 水产、蛋、肉或其制品的可食部分, 捣碎混匀备用。

- 5.1.2 蔬菜、水果等:取可食部分 500 g,洗净、晾干、切碎、混匀,用组织搅拌机制成匀浆备用。
- 5.1.3 奶粉、乳及乳制品、饮料类等:通过反复摇晃和颠倒容器使样品充分混匀直至样品均一化。
- 5.1.4 固体油脂、脂肪、可可制品、巧克力和巧克力制品、冷冻饮品等:取 500 g 样品,−18 ℃ 冷冻后用食物粉碎机粉碎搅匀备用。
- 5.1.5 杂粮、小麦粉及其制品、果冻、糖果、调味糖浆、蔬菜罐头、焙烤食品、膨化食品、熟制坚果与籽类等:取 500 g 可食部分用食物粉碎机搅匀备用。
- 5.1.6 调味料等:粉末状调味料通过反复摇晃和颠倒容器使样品充分混匀;固体大颗粒状调味料取 500 g 用食物粉碎机搅匀备用。
- 5.1.7 谷类和淀粉类甜品、米粉、婴幼儿配方食品及辅助食品等:通过反复摇晃和颠倒容器使样品充分混匀直至样品均一化。

5.2 样品前处理

5.2.1 样品的提取

- 5.2.1.1 蔬菜、水果、果冻、巧克力及糖果、杂粮、小麦粉及其制品、奶粉、乳及乳制品、饮料类等:称取 2.5 g(精确至 0.001 g,可适当调整试样的取样量)试样,用 50 mmol/L 氢氧化钠溶液洗入 50 mL 比色管中混匀定容至刻度,80 ℃ 超声提取 30 min,每隔 5 min 振摇 1 次,使样品完全分散。冷却至室温后,溶液经滤纸过滤;取滤液于 4 ℃ 下,8 000 r/min 离心 10 min,取上清液备用。
- 5.2.1.2 膨化食品、熟制坚果与籽类、谷类和淀粉类甜品、米粉、婴幼儿配方食品及辅助食品等:称取 2.5 g(精确至 0.001 g,可适当调整试样的取样量)试样,用 50 mmol/L 氢氧化钠溶液洗入 25 mL 比色管中混匀定容至刻度,80 ℃ 超声提取 30 min,每隔 5 min 振摇 1 次,使样品完全分散。冷却至室温后,溶液经滤纸过滤;取滤液于 4 ℃ 下,8 000 r/min 离心 10 min,取上清液备用。
- 5.2.1.3 油脂、脂肪、调味料等:称取 1 g(精确至 0.001 g,可适当调整试样的取样量)试样,用 50 mmol/L 氢氧化钠溶液洗入 50 mL 比色管中混匀定容至刻度,80 ℃ 超声提取 30 min,每隔 5 min 振摇 1 次,使样品完全分散。冷却至室温后,溶液经滤纸过滤;取滤液于 4 ℃ 下,8 000 r/min 离心 10 min,取上清液备用。
- 5.2.1.4 水产、蛋、肉类及其制品等:称取 2.5 g(精确至 0.001 g,可适当调整试样的取样量)试样,用 50 mmol/L 氢氧化钠溶液洗入 100 mL 比色管中混匀定容至刻度,80 ℃ 超声提取 30 min,每隔 5 min 振摇 1 次,使样品完全分散。冷却至室温后,溶液经滤纸过滤;取滤液于 4 ℃ 下,8 000 r/min 离心 10 min,取上清液备用。

5.2.2 样品的净化

取 5.2.1 中处理完成后的上清液 15 mL,通过 0.45 μ m 水溶性滤膜针头过滤器、聚二乙烯基苯聚合物反相填料柱,弃去前面 3 mL(如果氯离子大于 100 mg/L,则需要依次通过针头过滤器、聚二乙烯基苯聚合物反相填料柱、Ag 柱和 Na 柱,弃去前 7 mL),收集后面洗脱液待测。测定前应根据样品含量对待测液进行适当稀释。

固相萃取柱使用前需进行活化,如使用聚二乙烯基苯聚合物反相填料柱(1.0 mL)、Ag 柱(1.0 mL)、Na 柱(1.0 mL),其活化过程为:聚二乙烯基苯聚合物反相填料柱(1.0 mL)使用前依次用 10 mL 甲醇、15 mL 水通过,静置活化 30 min。Ag 柱(1.0 mL)和 Na 柱(1.0 mL)用 10 mL 水通过,静置活化 30 min。

5.3 参考色谱条件

- 5.3.1 色谱柱:阴离子交换柱(4 mm×250 mm),保护柱使用相同填料的阴离子交换柱(4 mm×

50 mm),或性能相当的离子色谱柱。

5.3.2 淋洗液:氢氧化钾溶液,梯度淋洗时间及氢氧化钾浓度见表1;流速 1.0 mL/min。

5.3.3 抑制器:阴离子抑制器或等效抑制装置。

5.3.4 检测器:电导检测器,检测池温度为 35 ℃。

5.3.5 柱温箱:柱温箱温度为 30 ℃。

5.3.6 进样体积:100 μL。

表 1 梯度淋洗的时间及氢氧化钾的浓度

时间 min	氢氧化钾摩尔浓度 mmol/L	曲率(Curve)
0	20	5
22	20	5
25	50	5
45	50	5
55	75	5
57	20	5
60	20	5

5.4 标准曲线的制作

将标准系列工作液从低浓度到高浓度依次进样,测定相应的电导检测器的信号值,得到各浓度标准溶液的色谱图。以标准工作液的质量浓度(mg/L)为横坐标,以峰面积(μs/cm)或峰高为纵坐标,绘制标准曲线,并计算线性回归方程。参考色谱图及保留时间见附录 A。

5.5 试样溶液的测定

将试样溶液在相同工作条件下注入离子色谱仪中,记录色谱图,以保留时间定性,测定样品的峰面积(μs/cm)或峰高,根据标准曲线得到待测液中被测组分的浓度。

5.6 空白试验

空白试验系指除不加试样外,采用完全相同的分析步骤、试剂和用量,进行平行操作。

6 分析结果的表述

试样中各种磷酸根含量按公式(1)计算。

$$X_i = \frac{(\rho_i - \rho_{0i}) \times V}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i ——样品中第 i 个磷酸根含量,单位为克每千克(g/kg);

ρ_i ——样液中第 i 个磷酸根测定值,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_{0i} ——样品空白液中第 i 个磷酸根测定值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品提取液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——样品称样质量,单位为克(g);

1 000——换算系数。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留 3 位有效数字。

若分析结果需要以磷酸根含量表示,则见附录 B,将聚磷酸根含量乘以换算系数 F 。样品中总磷酸根为各种聚磷酸根(除六偏磷酸根外)换算的磷酸根的总和。

7 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 15%。

8 检出限与定量限

膨化食品、熟制坚果与籽类、谷类和淀粉类甜品、米粉、婴幼儿配方食品及辅助食品等:取样 2.5 g,定容至 50 mL,测定前再稀释 2.5 倍,测定各聚磷酸根的检出限均为 0.002 g/kg,定量限均为 0.005 g/kg。

蔬菜、水果、果冻、巧克力及糖果、杂粮、小麦粉及其制品、奶粉、乳及乳制品、饮料类等:取样 2.5 g,定容至 50 mL,测定前再稀释 5 倍,测定各聚磷酸根的检出限均为 0.003 g/kg,定量限均为 0.01 g/kg。

油脂、脂肪、调味料等:取样 1.0 g,定容至 50 mL,水产、蛋、肉类及其制品等:取样 2.5 g,定容至 100 mL,测定前再稀释 2.5 倍,测定各聚磷酸根的检出限均为 0.006 g/kg,定量限均为 0.02 g/kg。

第二法 食品中磷酸根(PO_4^{3-})总量的测定

9 原理

试样中各种磷酸盐经提取后,在酸性条件下转化为磷酸根(PO_4^{3-})离子,经阴离子交换柱分离,电导检测器检测。根据保留时间定性,外标法定量。

10 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

10.1 试剂

10.1.1 硝酸(HNO_3):质量浓度为 65%。

10.1.2 碳酸钠(Na_2CO_3)。

10.1.3 氢氧化钠(NaOH)。

10.1.4 氢氧化钾(KOH)。

10.2 试剂配制

10.2.1 硝酸溶液(体积分数 30%):量取硝酸 30 mL,缓缓加入 50 mL 水中,待降至室温后稀释至 100 mL。

10.2.2 氢氧化钠溶液(50 mmol/L):同 3.2.2。

10.2.3 氢氧化钾溶液 (2 mol/L): 同 3.2.3。

10.2.4 碳酸钠(15 mmol/L)-氢氧化钠(2 mmol/L)混合溶液: 分别称取 1.590 g 碳酸钠和 0.080 g 氢氧化钠, 于烧杯中溶解, 降至室温后转移至容量瓶中, 定容至 1 000 mL。

10.3 标准品

磷酸钠(Na_3PO_4 , CAS 号: 7601-54-9), 纯度 $\geq 98\%$, 或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

10.4 标准溶液配制

10.4.1 磷酸根(PO_4^{3-})标准储备溶液(1 000 mg/L): 准确称取磷酸钠标准品 0.173 g(精确至 0.000 1 g), 用水溶解并定容至 100 mL, 此溶液每 1 L 含磷酸根 1.0 g。常温密闭保存, 有效期 6 个月。

10.4.2 磷酸根(PO_4^{3-})标准中间溶液(100 mg/L): 准确吸取磷酸根(PO_4^{3-})标准储备溶液 1.00 mL, 加水定容至 10 mL, 常温密闭保存, 有效期 6 个月。

10.4.3 磷酸根(PO_4^{3-})标准系列工作溶液: 准确吸取磷酸根(PO_4^{3-})标准中间溶液 0 mL、0.005 mL、0.01 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL 和 2.00 mL, 用水定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 0 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 和 20.0 mg/L 的磷酸根(PO_4^{3-})标准系列工作溶液。临用现配。

10.5 材料

10.5.1 0.45 μm 水溶性滤膜(带针头过滤器)。

10.5.2 具塞比色管: 50 mL。

10.5.3 注射器: 1.0 mL 和 5.0 mL。

注: 所有玻璃器皿使用前均需要依次用 2 mol/L 氢氧化钾溶液和水分别浸泡 4 h, 然后用水冲洗 3 次~5 次, 晾干备用。

11 仪器和设备

11.1 离子色谱仪: 配有电导检测器和抑制器。

11.2 匀浆机。

11.3 食物粉碎机。

11.4 超声波清洗器: 可进行 80 $^{\circ}\text{C}$ 控温, 60 Hz。

11.5 天平: 感量为 0.001 g 和 0.0001 g。

11.6 冷冻离心机: 转速大于 8 000 r/min, 温度可调至 4 $^{\circ}\text{C}$ 。

11.7 恒温水浴锅: 90 $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

11.8 涡旋混合器。

12 分析步骤

12.1 试样制备

同 5.1。

12.2 样品前处理

称取样品 1 g~2 g(可根据实际情况适当调整样品量, 精确至 0.001 g)于 50 mL 比色管(10.5.2)中, 加入 50 mmol/L 氢氧化钠溶液 45 mL, 涡旋混匀 1 min, 80 $^{\circ}\text{C}$ 超声提取 30 min, 每隔 5 min 振摇

1次,保持固相完全分散,冷却至室温后,用水定容至50 mL,摇匀后全部转移至50 mL离心管中,8 000 r/min离心5 min。量取提取液5.00 mL至于另一个50 mL比色管(10.5.2)中,加30%硝酸(10.2.1)1 mL,涡旋混匀,置于90℃±5℃水浴中加热60 min,取出置于冷水中冷却至室温,加水定容至刻度,摇匀,移取溶液2.00 mL于10 mL离心管中,用水稀释至刻度,将溶液置于冷冻离心机,4℃、8 000 r/min离心5 min,取上清液过0.45 μm滤膜,取适量上机测试。

12.3 参考色谱条件

12.3.1 氢氧化钾淋洗液体系

12.3.1.1 色谱柱:氢氧化物选择性、阴离子交换柱(250 mm×4 mm),保护柱使用相同填料的阴离子交换柱(50 mm×4 mm),或性能相当的离子色谱柱。

12.3.1.2 淋洗液:氢氧化钾淋洗液,浓度为20 mmol/L,流速为1.0 mL/min。

12.3.1.3 抑制器:阴离子抑制器。

12.3.2 碳酸盐淋洗液体系

12.3.2.1 色谱柱:碳酸盐选择性、阴离子交换柱(4 mm×150 mm),保护柱使用相同填料的阴离子交换柱(1 mm×3.5 mm),或性能相当的离子色谱柱。

12.3.2.2 淋洗液:碳酸钠(15 mmol/L)+氢氧化钠(2 mmol/L)混合淋洗液,流速0.6 mL/min。

12.3.2.3 抑制器:阴离子抑制器。

12.3.3 检测器

电导检测器,检测池温度为35℃。

12.3.4 柱温箱

柱温箱温度为30℃。

12.3.5 进样体积

100 μL。

12.4 标准曲线的制作

将标准系列工作液从低浓度到高浓度依次进样,测定相应的电导检测器的信号值,得到各浓度标准溶液的色谱图。以标准工作液的质量浓度(mg/L)为横坐标,以峰面积或峰高为纵坐标,绘制标准曲线,并计算线性回归方程。参考色谱图及保留时间见附录C。

12.5 试样溶液的测定

将试样溶液在相同工作条件下注入离子色谱仪中,记录色谱图,以保留时间定性,测定样品的峰面积或峰高,根据标准曲线得到待测液中被测组分的浓度。

12.6 空白试验

空白试验系指除不加试样外,采用完全相同的分析步骤、试剂和用量,进行平行操作。

13 分析结果的表述

试样中磷酸盐(以磷酸根 PO_4^{3-} 计)的含量按公式(2)计算。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1\,000} \times f \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- X ——样品中磷酸盐(以磷酸根 PO_4^{3-} 计)含量,单位为克每千克(g/kg);
- ρ ——样液中磷酸盐(以磷酸根 PO_4^{3-} 计)测定值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——样品空白液中磷酸盐(以磷酸根 PO_4^{3-} 计)测定值,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——样品提取液定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——样品称样质量,单位为克(g);
- 1 000 ——换算系数;
- f ——稀释倍数。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留 3 位有效数字。

14 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 15%。

15 检出限与定量限

取样量 2 g,按样品前处理方法操作,蔬菜罐头、饮料、糖果、调味糖浆、果冻、油脂制品(仅限植脂末)、可可制品、巧克力和巧克力制品检出限为 0.06 g/kg,定量限为 0.12 g/kg;其他食品检出限为 0.05 g/kg,定量限为 0.1 g/kg。

附录 A
4 种磷酸盐标准溶液离子色谱图

4 种磷酸盐标准溶液离子色谱图见图 A.1。

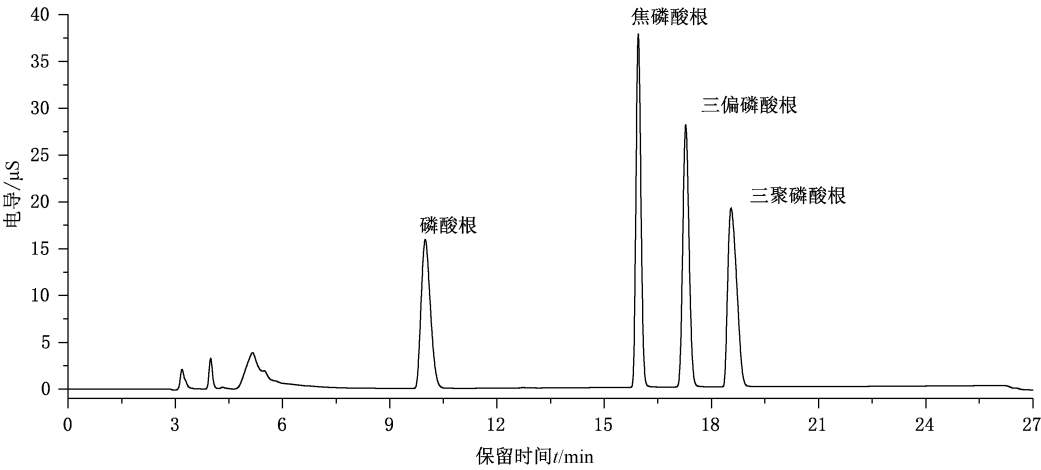


图 A.1 4 种磷酸盐标准溶液离子色谱图

附 录 B
聚磷酸根的换算系数

聚磷酸根换算为磷酸根的换算系数见表 B.1。

表 B.1 聚磷酸根换算为磷酸根的换算系数

聚磷酸根	$M_{[A]}$	m	F
磷酸根(PO_4) ³⁻	94.94	1	1
焦磷酸根(P_2O_7) ⁴⁻	173.94	2	1.092
三偏磷酸根(P_3O_9) ³⁻	236.91	3	1.203
三聚磷酸根(P_3O_{10}) ⁵⁻	252.91	3	1.127

注：聚磷酸根换算为磷酸根的换算系数 F 的计算方法见式(B.1)。

$$F = 94.94 \times \frac{m}{M_{[A]}} \dots\dots\dots(\text{B.1})$$

式中：

94.94——磷酸根的相对分子质量；

m ——聚磷酸根分子式中磷的摩尔系数；

$M_{[A]}$ ——聚磷酸根的相对分子质量。

附 录 C
磷酸盐标准溶液离子色谱图

磷酸盐标准溶液离子色谱图见图 C.1 和图 C.2。

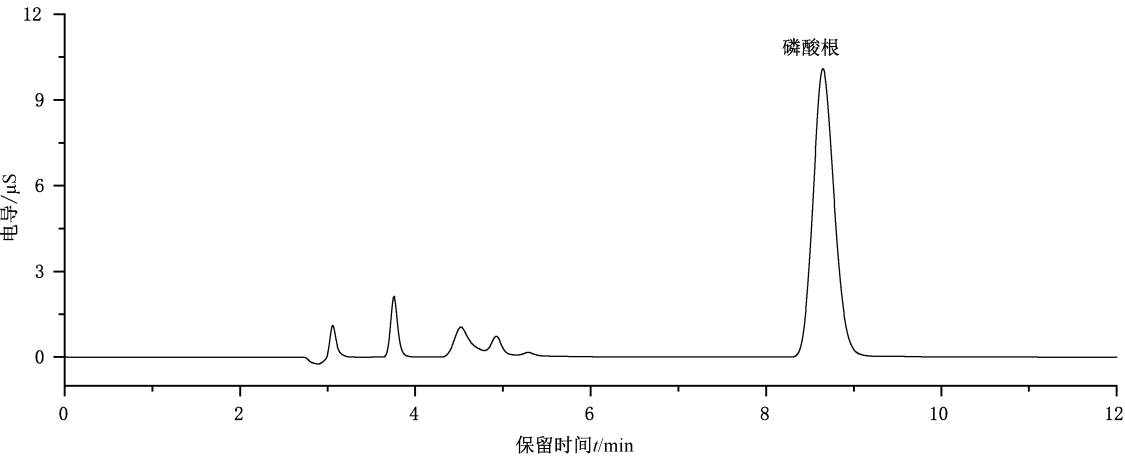


图 C.1 磷酸盐标准溶液离子色谱图(氢氧化钾淋洗液体系)

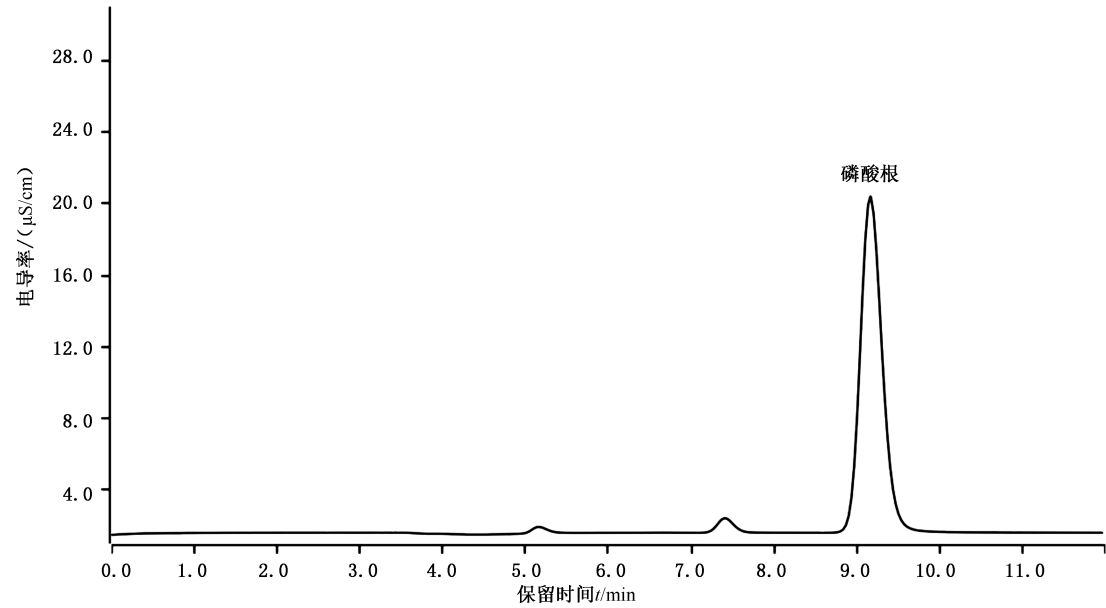


图 C.2 磷酸盐标准溶液离子色谱图(碳酸盐淋洗液体系)