

ICS 67.040
C 53



中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.34—2003
代替 GB/T 5009.34—1996



2003-08-11 发布

2004-01-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准代替 GB/T 5009.34—1996《食品中亚硫酸盐的测定方法》。

本标准与 GB/T 5009.34—1996 相比主要修改如下：

- 修改了标准的中文名称，标准中文名称改为《食品中亚硫酸盐的测定》；
- 按照 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》对原标准的结构进行了修改。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准第一法由北京市卫生防疫站、广东省卫生防疫站、卫生部食品卫生监督检验所负责起草。

本标准第二法由卫生部食品卫生监督检验所、北京市卫生防疫站、山东省食品卫生监督检验所、河北省卫生防疫站、北京市崇文区卫生防疫站负责起草。

本标准于 1985 年首次发布，1996 年第一次修订，本次为第二次修订。

食品中亚硫酸盐的测定

1 范围

本标准规定了食品中亚硫酸盐的测定方法。

本标准适用于食品中二氧化硫残留量的测定。

本标准检出浓度为 1 mg/kg。

第一法 盐酸副玫瑰苯胺法

2 原理

亚硫酸盐与四氯汞钠反应生成稳定的络合物,再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺作用生成紫红色络合物,与标准系列比较定量。

3 试剂

3.1 四氯汞钠吸收液:称取 13.6 g 氯化高汞及 6.0 g 氯化钠,溶于水中并稀释至 1 000 mL,放置过夜,过滤后备用。

3.2 氨基磺酸铵溶液(12 g/L)。

3.3 甲醛溶液(2 g/L):吸取 0.55 mL 无聚合沉淀的甲醛(36%),加水稀释至 100 mL,混匀。

3.4 淀粉指示液:称取 1 g 可溶性淀粉,用少许水调成糊状,缓缓倾入 100 mL 沸水中,随加随搅拌,煮沸,放冷备用,此溶液临用时现配。

3.5 亚铁氰化钾溶液:称取 10.6 g 亚铁氰化钾 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$,加水溶解并稀释至 100 mL。

3.6 乙酸锌溶液:称取 22 g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于少量水中,加入 3 mL 冰乙酸,加水稀释至 100 mL。

3.7 盐酸副玫瑰苯胺溶液:称取 0.1 g 盐酸副玫瑰苯胺($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; p-rosaniline hydrochloride)于研钵中,加少量水研磨使溶解并稀释至 100 mL。取出 20 mL,置于 100 mL 容量瓶中,加盐酸(1+1),充分摇匀后使溶液由红变黄,如不变黄再滴加少量盐酸至出现黄色,再加水稀释至刻度,混匀备用(如无盐酸副玫瑰苯胺可用盐酸品红代替)。

盐酸副玫瑰苯胺的精制方法:称取 20 g 盐酸副玫瑰苯胺于 400 mL 水中,用 50 mL 盐酸(1+5)酸化,徐徐搅拌,加 4 g~5 g 活性炭,加热煮沸 2 min。将混合物倒入大漏斗中,过滤(用保温漏斗趁热过滤)。滤液放置过夜,出现结晶,然后再用布氏漏斗抽滤,将结晶再悬浮于 1 000 mL 乙醚-乙醇(10:1)的混合液中,振摇 3 min~5 min,以布氏漏斗抽滤,再用乙醚反复洗涤至醚层不带色为止,于硫酸干燥器中干燥,研细后贮于棕色瓶中保存。

3.8 碘溶液 $[c(1/2\text{I}_2) = 0.100 \text{ mol/L}]$ 。

3.9 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.100 \text{ mol/L}]$ 。

3.10 二氧化硫标准溶液:称取 0.5 g 亚硫酸氢钠,溶于 200 mL 四氯汞钠吸收液中,放置过夜,上清液用定量滤纸过滤备用。

吸取 10.0 mL 亚硫酸氢钠-四氯汞钠溶液于 250 mL 碘量瓶中,加 100 mL 水,准确加入 20.00 mL 碘溶液(0.1 mol/L),5 mL 冰乙酸,摇匀,放置于暗处,2 min 后迅速以硫代硫酸钠(0.100 mol/L)标准溶液滴定至淡黄色,加 0.5 mL 淀粉指示液,继续滴至无色。另取 100 mL 水,准确加入碘溶液 20.0 mL (0.1 mol/L)、5 mL 冰乙酸,按同一方法做试剂空白试验。

二氧化硫标准溶液的浓度按式(1)进行计算。

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times 32.03}{10} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X —— 二氧化硫标准溶液浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V₁ —— 测定用亚硫酸氢钠-四氯汞钠溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- V₂ —— 试剂空白消耗硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- c —— 硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- 32.03 —— 每毫升硫代硫酸钠[c(Na₂S₂O₃ · 5H₂O)=1.000 mol/L]标准溶液相当于二氧化硫的质量,单位为毫克(mg)。

3.11 二氧化硫使用液:临用前将二氧化硫标准溶液以四氯汞钠吸收液稀释成每毫升相当于 2 μg 二氧化硫。

3.12 氢氧化钠溶液(20 g/L)。

3.13 硫酸(1+71)。

4 仪器

分光光度计。

5 分析步骤

5.1 试样处理

5.1.1 水溶性固体试样如白砂糖等可称取约 10.00 g 均匀试样(试样量可视含量高低而定),以少量水溶解,置于 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L),5 min 后加入 4 mL 硫酸(1+71),然后加入 20 mL 四氯汞钠吸收液,以水稀释至刻度。

5.1.2 其他固体试样如饼干、粉丝等可称取 5.0 g~10.0 g 研磨均匀的试样,以少量水湿润并移入 100 mL 容量瓶中,然后加入 20 mL 四氯汞钠吸收液,浸泡 4 h 以上,若上层溶液不澄清可加入亚铁氰化钾(3.5)及乙酸锌(3.6)溶液各 2.5 mL,最后用水稀释至 100 mL 刻度,过滤后备用。

5.1.3 液体试样如葡萄酒等可直接吸取 5.0 mL~10.0 mL 试样,置于 100 mL 容量瓶中,以少量水稀释,加 20 mL 四氯汞钠吸收液,摇匀,最后加水至刻度,混匀,必要时过滤备用。

5.2 测定

吸取 0.50 mL~5.0 mL 上述试样处理液于 25 mL 带塞比色管中。

另吸取 0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.50、2.00 mL 二氧化硫标准使用液(相当于 0、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、3.0、4.0 μg 二氧化硫),分别置于 25mL 带塞比色管中。

于试样及标准管中各加入四氯汞钠吸收液至 10 mL,然后再加入 1 mL 氨基磺酸铵溶液(12 g/L)、1 mL 甲醛溶液(2 g/L)及 1 mL 盐酸副玫瑰苯胺溶液,摇匀,放置 20 min。用 1 cm 比色杯,以零管调节零点,于波长 550 nm 处测吸光度,绘制标准曲线比较。

5.3 计算

试样中二氧化硫的含量按式(2)进行计算。

$$X = \frac{A \times 1\,000}{m \times V/100 \times 1\,000 \times 1\,000} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- X —— 试样中二氧化硫的含量,单位为克每千克(g/kg);
- A —— 测定用样液中二氧化硫的质量,单位为微克(μg);
- m —— 试样质量,单位为克(g);

V——测定用样液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到三位有效数字。

5.4 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过10%。

注:有关本方法的提示参见附录A。

第二法 蒸馏法

6 原理

在密闭容器中对试样进行酸化并加热蒸馏,以释放出其中的二氧化硫,释放物用乙酸铅溶液吸收。吸收后用浓酸酸化,再以碘标准溶液滴定,根据所消耗的碘标准溶液量计算出试样中的二氧化硫含量。本法适用于色酒及葡萄糖糖浆、果脯。

7 试剂

7.1 盐酸(1+1):浓盐酸用水稀释1倍。

7.2 乙酸铅溶液(20 g/L):称取2 g乙酸铅,溶于少量水中并稀释至100 mL。

7.3 碘标准溶液 $[c(1/2I_2)=0.010 \text{ mol/L}]$:将碘标准溶液(0.100 mol/L)用水稀释10倍。

7.4 淀粉指示液(10 g/L):称取1 g可溶性淀粉,用少许水调成糊状,缓缓倾入100 mL沸水中,随加随搅拌,煮沸2 min,放冷,备用,此溶液应临用时新制。

8 仪器

8.1 全玻璃蒸馏器。

8.2 碘量瓶。

8.3 酸式滴定管。

9 分析步骤

9.1 试样处理

固体试样用刀切或剪刀剪成碎末后混匀,称取约5.00 g均匀试样(试样量可视含量高低而定)。液体试样可直接吸取5.0 mL~10.0 mL试样,置于500 mL圆底蒸馏烧瓶中。

9.2 测定

9.2.1 蒸馏:将称好的试样置入圆底蒸馏烧瓶中,加入250 mL水,装上冷凝装置,冷凝管下端应插入碘量瓶中的25 mL乙酸铅(20 g/L)吸收液中,然后在蒸馏瓶中加入10 mL盐酸(1+1),立即盖塞,加热蒸馏。当蒸馏液约200 mL时,使冷凝管下端离开液面,再蒸馏1 min。用少量蒸馏水冲洗插入乙酸铅溶液的装置部分。在检测试样的同时要做空白试验。

9.2.2 滴定:向取下的碘量瓶中依次加入10 mL浓盐酸、1 mL淀粉指示液(10 g/L)。摇匀之后用碘标准滴定溶液(0.010 mol/L)滴定至变蓝且在30 s内不褪色为止。

9.3 计算

试样中的二氧化硫总含量按式(3)进行计算。

$$X = \frac{(A - B) \times 0.01 \times 0.032 \times 1\,000}{m} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

X——试样中的二氧化硫总含量,单位为克每千克(g/kg);

A——滴定试样所用碘标准滴定溶液(0.01 mol/L)的体积,单位为毫升(mL);

B ——滴定试剂空白所用碘标准滴定溶液(0.01 mol/L)的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

0.032——1 mL 碘标准溶液[$c(1/2I_2)=1.0$ mol/L]相当的二氧化硫的质量,单位为克(g)。

附 录 A
(资料性附录)
盐酸副玫瑰苯胺法的说明

A.1 亚硫酸和食品中的醛(乙醛等)、酮(酮戊二酸、丙酮酸)和糖(葡萄糖、果糖、甘露糖)相结合,以结合型的亚硫酸存在于食品中。加碱是将糖中的二氧化硫释放出来,加硫酸是为了中和碱,这是因为总的显色反应是在微酸性条件下进行的。

A.2 葡萄酒加四氯汞钠后,在不同时间测定,测定值随放置时间而增加,72 h后达到最大值,并和碘量法测定值一致,见表 A.1。

表 A.1

加四氯汞钠后放置时间/h	立即	8	24	48	72	96	120
测定值/(g/kg)	0.05	0.09	0.11	0.13	0.15	0.15	0.15

碘量法测定结果为 0.05 g/kg。加四氯汞钠后,用比色法立即测定,是测定游离型二氧化硫。放置 72 h 以上,四氯汞钠缓慢地和结合型二氧化硫起作用。以下是三种测定方法的比较,见表 A.2。

表 A.2

样品名称	测定结果/(g/kg)		
	四氯汞钠比色法	蒸馏后比色法	蒸馏后碘量法
蜜桃红酒	0.07	0.20	0.21
白葡萄酒	0.05	0.15	0.15
王朝葡萄酒	0.03	0.30	0.35

注:以上资料来源于《食品卫生检验方法(理化部分)注解》(卫生部食品卫生监督检验所,1997)。

