

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 273—2002
代替 NY/T 273—1995



2002-12-30 发布

2003-03-01 实施

中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准是对 NY/T 273—1995《绿色食品 啤酒》的修订。

绿色食品是安全、优质、营养类食品,为确保绿色食品各类熟啤酒、生啤酒和鲜啤酒的质量,制定此标准。

与啤酒的国家标准相比,绿色食品啤酒标准更注重啤酒的安全性和营养性。本标准在 GB 127—2001《啤酒》的基础上,参照国外的啤酒质量控制标准,着重提出了啤酒中超过一定限量的对人体有害的游离二氧化硫、甲醛和硝酸根含量指标,以及它们含量的检测方法与安全范围。

本标准与原标准 NY/T 273—1995 的主要差异如下:

- a) 将“术语”改为“术语和定义”,进一步完善了“熟啤酒”、“生啤酒”和“鲜啤酒”的定义。淡色啤酒的色度下限由 5EBC 改为 3EBC。
- b) 取消了“分类”及“规格”。
- c) 啤酒指标按“优级”和“一级”来规定。
- d) 淡色啤酒的泡持性:瓶装酒优级、一级分别改为不小于 200 s、170 s,听装酒优级、一级分别改为不小于 170 s、150 s;浓色、黑色啤酒泡持性同瓶装淡色酒;对桶装啤酒的泡持性暂不作要求。
- e) 酒精度的计量单位由质量百分含量[% (m/m)]改为体积分数(%)。
- f) “原麦汁浓度”采用柏拉图(°P)表示。原麦汁浓度由生产企业自定,但规定了允许的负偏差。
- g) “总酸”指标加严。大于等于 14.1°P、10.1°P~14.0°P 和等于小于 10.0°P 淡色啤酒的“总酸”分别不得大于 3.5 mL/100 mL、2.6 mL/100 mL 和 2.2 mL/100 mL;浓色、黑色啤酒的“总酸”不得大于 4.0 mL/100 mL。
- h) 增加了“二氧化碳”的上限。瓶(听)装优级、一级“二氧化碳”均改为:质量分数为 0.40%~0.65%。
- i) 优级淡色啤酒“双乙酰”指标改为:不得大于 0.10 mg/L;对浓色、黑色啤酒则不作要求。
- j) 增加了“游离二氧化硫”指标,要求小于 15 mg/L。
- k) 增加了“甲醛”指标,要求小于 200 μg/L。
- l) 增加了“硝酸根”指标,要求小于 25 mg/L。
- m) 检验规则中,适当加大了抽样量。
- n) 标志内容中规定了“警示语”要求。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 均为规范性附录。

本标准由中国绿色食品发展中心提出并归口。

本标准主要起草单位:江南大学生物工程学院。

本标准主要起草人:顾国贤、陆健、李崎、孙军勇。

本标准于 1995 年首次发布。

绿色食品 啤酒

1 范围

本标准规定了绿色食品啤酒的术语和定义、技术要求、分析方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存要求。

本标准适用于获得绿色食品标志的各类熟、生、鲜啤酒。

2 引用标准

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—2000 包装储运图示标志

GB 2758 发酵酒卫生标准

GB 4544—1996 啤酒瓶

GB 4927—2001 啤酒

GB/T 4928—2001 啤酒分析方法

GB/T 5009.49—1996 发酵酒卫生标准的分析方法

GB/T 5738—1995 瓶装酒、饮料塑料周转箱

GB/T 6543—1986 瓦楞纸箱

GB 7718—1994 食品标签通用标准(neq CAC. Codex Stan. 1:1991)

GB 9106—1994 包装容器 铝易开盖两片罐

GB 10344—1989 饮料酒标签标准

GB/T 17714—1999 啤酒桶(neq DIN 6647(T1):1978)

NY/T 391—2000 绿色食品 产地环境技术条件

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

绿色食品 green food

遵守可持续发展原则，按照特定生产方式生产，经过专门机构认定，许可使用绿色食品标志的无污染的安全、优质、营养食品。

3.2

绿色食品啤酒 green food beer

获得绿色食品标志的啤酒。

3.3

淡色啤酒 light beer

色度 3EBC~14EBC 的啤酒。

3.4

浓色啤酒 dark beer

色度为 15EBC~40EBC 的啤酒。

3.5

黑色啤酒 black beer

色度等于大于 41EBC 的啤酒。

3.6

熟啤酒 pasteurized beer

经过巴氏灭菌或瞬时高温灭菌的啤酒。

3.7

生啤酒 draft beer

不经巴氏灭菌或瞬时高温灭菌,而采用物理过滤方法除菌,达到一定生物稳定性的啤酒。

3.8

鲜啤酒 fresh beer

不经巴氏灭菌或瞬时高温灭菌,成品中允许含有一定量活酵母菌,达到一定生物稳定性的啤酒。

3.9

干啤酒 dry beer

除符合淡色啤酒的技术要求外,真正(实际)发酵度不低于 72%。口味干爽。

3.10

柏拉图度 plato (°P)

原麦汁浓度(original extract content)的一种国际通用表示单位,即表示 100 g 麦芽汁中含有浸出物的克数。

3.11

冰晶化 ice crystallize

将滤酒前的啤酒,经过专用的冷冻设备进行超冷冻处理,形成细小冰晶的再加工过程。

4 技术要求

4.1 原料产地环境要求

必须符合 NY/T 391 的要求。

4.2 原料要求

必须符合绿色食品的要求。

4.3 净含量负偏差

4.3.1 瓶装或听(铝易开盖两片罐的简称)装绿色啤酒

20℃时,其净含量(净容量)与标签上标注的体积之负偏差:小于 500 mL/瓶(听),不得超过 8 mL;等于或大于 500 mL/瓶(听),不得超过 10 mL。

4.3.2 桶装绿色啤酒

20℃时,其净含量与标签上标注的体积之负偏差:1 L~14 L/桶,不得超过 2.0%;等于或大于 15 L/桶,不得超过 1.5%。

4.4 感官要求

4.4.1 绿色食品淡色啤酒

应符合表 1 的规定。

表 1 绿色食品淡色啤酒的感官要求

项 目			优 级	一 级
外观	透明度		清亮透明,允许有肉眼可见的微细悬浮物和沉淀物(非外来异物)	
	浊度/EBC ≤		0.9	1.2
泡沫	形态		泡沫洁白细腻,持久挂杯	
	泡持性/s ≥	瓶装	200	170
		听装	170	150
香气和口味			有明显的酒花香气,口味纯正,爽口,酒体协调,柔和,无异香、异味	有较明显的酒花香气,口味纯正,较爽口,协调,无异香、异味

4.4.2 绿色食品浓色、黑色啤酒

应符合表 2 的规定。

表 2 绿色食品浓色、黑色啤酒感官要求

项 目			优 级	一 级
外观	透明度		酒体有光泽,允许有肉眼可见的微细悬浮物和沉淀物(非外来异物)	
泡沫	形态		泡沫较洁白细腻,较持久挂杯	
	泡持性/s	瓶装	200	170
		听装	170	150
香气和口味			具有明显的麦芽香气,口味纯正,爽口,酒体醇厚,柔和,杀口,无异味	有较明显的麦芽香气,口味纯正,较爽口,杀口,无异味

4.5 理化要求

应符合表 3 的规定。

表 3 绿色食品啤酒的理化指标

项 目		要 求	
		优 级	一 级
酒精度 ^a /(%) [体积分数 (质量分数)] $\geq$	$\geq 14.1^{\circ}\text{P}$	5.5(4.3)	5.2(4.1)
	$12.1^{\circ}\text{P} \sim 14.0^{\circ}\text{P}$	4.7(3.7)	4.5(3.5)
	$11.1^{\circ}\text{P} \sim 12.0^{\circ}\text{P}$	4.3(3.4)	4.1(3.2)
	$10.1^{\circ}\text{P} \sim 11.0^{\circ}\text{P}$	4.0(3.1)	3.7(2.9)
	$8.1^{\circ}\text{P} \sim 10.0^{\circ}\text{P}$	3.6(2.8)	3.3(2.6)
	$\leq 8.0^{\circ}\text{P}$	3.1(2.4)	2.8(2.2)
原麦汁浓度 ^b / $^{\circ}\text{P}$ $\geq$	$\geq 10.1^{\circ}\text{P}$	$x-0.3$	
	$\leq 10.0^{\circ}\text{P}$	$x-0.2$	
总酸/(mL/100 mL) $\leq$	淡色啤酒	$\geq 14.1^{\circ}\text{P}$	3.5
		$10.1^{\circ}\text{P} \sim 14.0^{\circ}\text{P}$	2.6
		$\leq 10.0^{\circ}\text{P}$	2.2
	浓色、黑色啤酒 $\leq$		4.0
二氧化碳 ^c /(%)质量分数		0.40~0.65	

表 3(续)

项 目	要 求	
	优 级	一 级
双乙酰/(mg/L)	≤ 0.10	0.15
蔗糖转化酶活性 ^d	呈阳性	
铅(以 Pb 计)/(mg/kg)	≤ 0.1	
砷(以 As 计)/(mg/kg)	≤ 0.1	
黄曲霉毒素 B ₁ /(μg/kg)	≤ 5	
硝酸根/(mg/L)	≤ 25	
游离二氧化硫/(mg/L)	≤ 15	
甲醛/(μg/L)	≤ 200	
^a 不包括低醇啤酒。 ^b x 为标签上标注的原麦汁浓度,“−0.3”或“−0.2”为允许的负偏差。 ^c 仅对“淡色啤酒”有要求。 ^d 仅对“生啤酒”和“鲜啤酒”有要求。		

4.6 卫生指标

应符合 GB 2758 的规定。

4.7 保质期

瓶装、听装(生、熟)啤酒保质期不少于 60 d,桶装(生、熟)啤酒保质期不少于 30 d。鲜啤酒保质期不少于 5 d。

5 分析方法

5.1 净含量负偏差、感官要求和理化指标检验

按 GB/T 4928 执行。

5.2 卫生指标的检验

按 GB/T 5009.49 执行。

5.3 甲醛含量、游离二氧化硫含量和硝酸根含量的测定

按附录 A、附录 B、附录 C 中的方法执行。

6 检验规则

6.1 验收

6.1.1 凡同原料、同配方、同工艺生产的啤酒,经混合过滤,同一清酒罐、同一包装线当天包装出厂(或入库)的,具有同样质量检验报告单的产品为一批。

6.1.2 生产厂应保证产品质量,须按本标准和 GB/T 4928 对产品进行逐批检验,产品须附有质量监督检验部门签署的质量合格证,不合格产品一律不得出厂。

6.1.3 收货方有权在收到货的当时,从交付批产品中抽样,按 GB/T 4928 和本标准的规定进行检验。检验结果,若理化要求和微生物要求中有一项不符合规定,可重新抽取同批产品进行复验,若仍不合格,则该批产品为不合格。

6.1.4 当供需双方对产品质量发生争议时,由双方协商解决或委托仲裁单位复检,以复检结果为最终判定依据。

6.1.5 外销产品标准和检验,可按双方协议进行。

6.2 抽样

按表 4 抽取样本,再随机从各样本中抽取单位样本样品件数。采样后应立即贴上标签,注明:样品名称、品种、数量、制造者名、采样时间与地点、采样人。将其中三分之一样品封存,于 5℃~10℃保留 10 d 备查。其余样品立刻送化验室,进行感官、理化和卫生指标检验。

表 4 每批绿色食品啤酒的抽样安排

批量范围/箱	样本数/箱	单位样品件数/[听(瓶)/箱]
50 以下	4	3
51~1 200	8	2
≥1 201 以上	13	2

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 标志

7.1.1 销售包装标签应符合 GB 10344 和 GB 7718 的有关规定,标明:产品名称、原料、酒精度、原麦汁浓度、净含量(净容量)、制造者名称和地址、罐装(生产)日期、保质期。采用标准号及质量等级;还应在标签、附标或外包装上印有“警示语——切勿撞击,防止爆瓶”。

7.1.2 外包装纸箱上除标明产品名称、制造者名称和地址外,还应标明单位包装的净含量和总数量。

7.1.3 包装储运图示标志应符合 GB/T 191 要求。

7.2 包装

7.2.1 瓶装啤酒所用的玻璃瓶,应符合 GB 4544 的要求。

7.2.2 听装啤酒,应使用有足够耐受力压力的包装容器包装,如:铝易开盖两片罐应符合 GB 9106 要求。

7.2.3 桶装啤酒,应使用符合 GB/T 17714 要求的啤酒桶包装。

7.2.4 (瓶、听、桶装)产品应封装严密,不得有漏气、漏酒现象。

7.2.5 瓶装啤酒外包装应使用符合 GB/T 6543 要求的瓦楞纸箱、符合 GB/T 5738 要求的塑料周转箱,或者使用软塑整体包装。瓶装啤酒不得用绳捆扎出售。

注:当使用自动包装机打包时,瓦楞纸箱内允许无间隔材料。

7.3 运输、贮存

7.3.1 搬运啤酒时,应轻拿轻放,不得扔摔,应避免撞击和挤压。

7.3.2 啤酒不得与有毒、有害、有腐蚀性、易挥发或有异味的物品混装、混贮、混运。

7.3.3 啤酒宜在 5℃~25℃下运输和贮存;低于或高于此温度范围,应采取相应的防冻或防热措施。

7.3.4 啤酒应贮存于阴凉、干燥、通风的库房中;不得露天堆放,严防日晒、雨淋;不得与潮湿地面直接接触。

附 录 A
(规范性附录)

啤酒中微量甲醛的测定——AHMT 比色法

A.1 原理

甲醛与 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三唑(简称 AHMT)在碱性条件下缩合,经过高碘酸钾氧化成紫红色三唑缩合物,其色泽深浅与甲醛含量成正比。

A.2 试剂

各种试剂的配制见表 A.1,甲醛的标定见表 A.2。

表 A.1 AHMT 比色法中各种试剂的配制情况

序号	试 剂 名 称	配 制 方 法	备 注
1	5 g/L AHMT 溶液	称取 0.25 g AHMT 溶于 0.5 mol/L 盐酸中,稀释至 50 mL	置于棕色瓶中,室温下可保存半年
2	15 g/L 高碘酸钾溶液	称取 0.75 g 高碘酸钾溶于 0.2 mol/L 氢氧化钾中,于水浴加温使之溶解,并稀释至 50 mL	—
3	甲醛标准溶液	吸取 2.8 mL 甲醛溶液(含甲醛 36%~38%)于 1 L 容量瓶中,加 0.5 mL 硫酸并用水稀释至刻度,摇匀	其准确浓度需用碘量法标定
4	100 g/L 乙酸锌溶液	取 10 g 乙酸锌加水溶解,定容至 100 mL	—
5	0.5 mol/L 盐酸溶液	量取 4.45 mL 盐酸(35%~37%盐酸)定容至 100 mL	—
6	0.2 mol/L 氢氧化钾溶液	称取 1.18 g 氢氧化钾溶于水,用蒸馏水定容至 100 mL	—
7	5 mol/L 氢氧化钾-EDTA 溶液	称取 10.0 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)于 5 mol/L 氢氧化钾溶液中,稀释至 100 mL	—

表 A.2 甲醛标准溶液的标定

	硫代硫酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ mol/L}$]	标定甲醛标准贮备液
配制	称取 26 g 硫代硫酸钠溶于煮沸并放冷的水中, 稀释至 1 000 mL。加入 0.4 g 氢氧化钠, 贮存于棕色瓶内。	吸取 2.8 mL 甲醛溶液(内含甲醛 36%~38%), 用水稀释至 1 000 mL, 此溶液每毫升约含甲醛 1 mg。
标定	准确称取需用 18 mL~20 mL 硫代硫酸钠溶液滴定的基准重铬酸钾(已在 130℃~140℃ 干燥 3 h~4 h, 标定 0.05 mol/L 溶液约需 0.05 g~0.06 g), 置于碘量瓶中, 溶于 50 mL 水中。加 2 mL 浓硫酸及 1 g 碳酸钠, 轻轻摇动碘量瓶使二氧化碳逸出。再加 1 g 碘化钾摇匀, 于暗处放置 10 min, 加水至 100 mL, 用欲标定的硫代硫酸钠溶液滴定, 近终点(溶液呈淡黄绿色)时, 加 2.5 mL 0.2% 淀粉指示剂, 继续滴定至溶液由蓝色变为亮蓝色。同时作空白试验。 $M = \frac{G}{(V_1 - V_2) \times 0.049\ 03 \times 2}$ 式中: G——重铬酸钾的质量, 单位为克(g); V_1——硫代硫酸钠溶液的用量, 单位为毫升(mL); V_2——空白试验硫代硫酸钠溶液的用量, 单位为毫升(mL); M——硫代硫酸钠溶液的实际浓度, 单位为摩尔每升(mol/L); 0.049 03——与 1.00 mL 硫代硫酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的重铬酸钾的质量; 2——硫代硫酸钠的换算系数。	吸取甲醛贮备溶液 20.0 mL 于 250 mL 碘量瓶中, 加入 0.05 mol/L 碘液 50 mL, 4% 氢氧化钠溶液 15 mL, 加塞, 混匀放置 15 min。加 3% 硫酸 20 mL, 混匀。再放置 15 min。以硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色时, 加 0.2% 淀粉溶液 1 mL, 继续滴定至蓝色刚好褪去。同时用水代替甲醛溶液, 以相同步骤做空白试验, 按下式计算甲醛的浓度: $c = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 15 \times 1\ 000}{20.0}$ 式中: c——甲醛标准贮备溶液中的甲醛浓度, 单位为毫克每毫升(mg/L); V_1——空白消耗硫代硫酸钠溶液的体积, 单位为毫升(mL); V_2——标定甲醛消耗的硫代硫酸钠溶液体积, 单位为毫升(mL); M——硫代硫酸钠溶液的标准浓度, 单位为摩尔每升(mol/L); 15——甲醛的换算值。

A.3 仪器与设备

A.3.1 10 mL 具塞比色管数支。

A.3.2 分光光度计: 具 550 nm 波长, 并配有 10 mm 光程的比色皿。

A.4 操作方法

A.4.1 标准曲线的绘制

将甲醛标准贮备液稀释至 1 mg/L 左右, 分别吸取 0 mL, 0.5 mL, 1.0 mL, 1.5 mL, 2.0 mL, 2.5 mL, 3.0 mL 的甲醛稀释液于 10 mL 具塞比色管中, 用纯水定容至 5 mL(相当于含甲醛 0 $\mu\text{g/L}$, 114 $\mu\text{g/L}$, 229 $\mu\text{g/L}$, 343 $\mu\text{g/L}$, 458 $\mu\text{g/L}$, 573 $\mu\text{g/L}$, 687 $\mu\text{g/L}$), 再加入 2.0 mL 5 mol/L 氢氧化钾-EDTA 溶液, 1.5 mL 5 g/L AHMT 溶液, 上下颠倒 5 次混匀, 于室温(20℃)下放置 20 min。再加入 0.5 mL 15 g/L 高碘酸钾溶液, 上下颠倒 30 次混匀, 准确放置 5 min, 使显色反应完全。然后用 10 mm 比色皿, 以零管为参比调零, 于波长 550 nm 处测量吸光度, 绘制标准曲线。

A.4.2 样品的预处理

因为不同的啤酒有不同的色度, 要经过蒸馏去除色度的影响。

取经过除气的啤酒 50 mL, 置于全玻璃蒸馏器中, 加入 10 mL 水, 0.5 mL 10% 硫酸溶液, 1 mL 100 g/L 乙酸锌溶液以及数粒玻璃珠。以 6 mL/min~10 mL/min 馏速蒸馏, 收集馏出液 45 mL 并用蒸馏水定容于 50 mL 容量瓶中。

A.4.3 样品的测定

取馏出液 2.5 mL(视样品中甲醛含量而定)于 10 mL 比色管中,加水定容至 5 mL,再加入 2.0 mL 5 mol/L 氢氧化钾-EDTA 溶液,1.5 mL 5 g/L AHMT 溶液,上下颠倒 5 次使混匀,于室温(20℃)下放置 20 min。加入 0.5 mL 15 g/L 高碘酸钾溶液,上下颠倒 30 次使混匀,准确放置 5 min 使显色反应完全。用 10 mm 比色皿,以零管为参比调零,于波长 550 nm 处测量吸光度(注意上下颠倒的次数及显色反应时间准确控制)。

A.5 计算

A.5.1 标准曲线的绘制

以甲醛的浓度为横坐标,以吸光值为纵坐标,绘制标准曲线。

A.5.2 样品甲醛含量的计算

根据样品的吸光值从标准曲线中查出甲醛含量,再乘以稀释倍数。

A.6 干扰因素

乙醛、丙醛、正丁醛、丙烯醛、丁烯醛、乙二醛、苯(甲)醛、甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、异戊醇、乙酸乙酯对本法无影响。

A.7 检测限

最低检出浓度为 35 $\mu\text{g/L}$ 。

A.8 加标回收率

加标回收率范围为 97%~101%。

附录 B (规范性附录)

啤酒中游离二氧化硫的测定——碘滴定法

B.1 原理

试样用硫酸酸化,淀粉作指示剂,碘标准溶液滴定,测定游离二氧化硫的含量。滴定反应可表示为:



B.2 试剂

B.2.1 硫酸溶液(25%)。

B.2.2 碘标准溶液(0.01 mol/L)

首先配制 0.05 mol/L 的碘标准溶液。称取比理论量稍多的碘(配制 0.05 mol/L 碘标准溶液约 13 g)以每 13 g 碘加 25 g 碘化钾的比例加入碘化钾,溶于 100 mL 水中,稀释至 1 000 mL,摇匀。然后用 0.05 mol/L 碘标准溶液稀释 5 倍,并进行标定。

B.2.2.1 0.01 mol/L 碘标准溶液标定

用碱式滴定管准确量取 40.00 mL 待标定的碘液,置于碘量瓶中,加 150 mL 水。用相近浓度的标准硫代硫酸钠溶液滴定至近终点(溶液呈很浅的淡黄色)时,加 5 mL 0.2% 的淀粉指示液,继续滴定至溶液蓝色消失,同时用等量的水加 0.05 mL 碘液和 5 mL 0.2% 淀粉指示液作空白试验,用硫代硫酸钠溶液滴定至溶液蓝色消失。

B.2.2.2 计算

$$M = \frac{(V_1 - V_2) \times M_1}{V - 0.05} \quad \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

式中:

M ——碘标准溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——硫代硫酸钠标准液用量,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠标准液用量,单位为毫升(mL);

M_1 ——硫代硫酸钠标准液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——碘液用量,单位为毫升(mL);

0.05——空白试验碘液用量,单位为毫升(mL)。

B.2.3 硫代硫酸钠标准溶液

B.2.3.1 硫代硫酸钠标准溶液的配制

称取比理论量多的硫代硫酸钠(配制 0.05 mol/L 溶液约需 26 g 五水硫代硫酸钠或 16 g 硫代硫酸钠),溶于 1 000 mL 水中。缓缓煮沸 10 min,冷却,加入 0.2 g 碳酸钠。将溶液移入试剂瓶(此试剂瓶需用铬酸洗液洗涤,再用煮沸冷却的水充分冲洗),于暗处放置两周后过滤备用。

B.2.3.2 硫代硫酸钠标准溶液的标定

用碱式滴定管准确量取 40 mL 硫代硫酸钠溶液,将滴定用基准重铬酸钾(已在 130℃~140℃干燥 3 h~4 h,标定 0.05 mol/L 溶液约需 0.20 g~0.23 g)置于碘量瓶中,溶于 100 mL 水中。加 4 mL 硫酸及 2 g 硫代硫酸钠轻轻摇动碘量瓶使二氧化碳逸出。再加 2 g 碘化钾,摇匀,于暗处放置 10 min,加水至 200 mL,用欲标定的硫代硫酸钠溶液滴定,近终点(溶液呈浅黄绿色)时,加 5 mL 0.2% 淀粉指示液,继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。同时做空白试验。

B. 2. 3. 3 计算

$$M_1 = \frac{G}{(V_1 - V_2) \times 0.049\ 03 \times 2} \dots\dots\dots (\text{B. 2})$$

式中:

G ——重铬酸钾的质量,单位为克(g);

V_1 ——标定用硫代硫酸钠溶液的用量,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠溶液的用量,单位为毫升(mL);

M_1 ——硫代硫酸钠溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.049 03——与 1.00 mL 硫代硫酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的重铬酸钾的质量;

2——硫代硫酸钠的换算系数。

B. 2. 4 淀粉指示液(0.2%)

1.0 g 可溶性淀粉,加少量水调成糊状,在不断搅拌下注入 400 mL 沸水中,煮沸 2 min,冷却,加水稀释成 500 mL,为 0.2% 溶液。在溶液中加入 0.5 g 百里酚或 5 mg 碘化汞可防腐。

B. 3 操作

吸取 50 mL 试样于 250 mL 碘量瓶中,加入 5 mL 硫酸和 5 mL 淀粉指示液,迅速用 0.01 mol/L 碘标准溶液滴定至溶液呈浅蓝色,并保持 1 min~2 min 不褪。同时做空白试验。

B. 4 计算

$$\text{游离二氧化硫}(\text{SO}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V - V_0) \times M \times 64}{V_s} \times 1\ 000 \dots\dots\dots (\text{B. 3})$$

式中:

V ——试样滴定标准溶液用量,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验标准溶液用量,单位为毫升(mL);

M ——碘标准溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_s ——取样体积,单位为毫升(mL);

64——二氧化硫的换算系数。

B. 5 说明

B. 5. 1 试样要避免与空气接触,只有在滴定时才打开碘量瓶瓶塞,以免二氧化硫逸出和被氧化。

B. 5. 2 滴定温度应保持在 20℃ 以下。在高温季节,可先向试液中加入数块冰块,然后再加硫酸酸化。

B. 5. 3 在接近滴定终点时,溶液开始变暗,继而转变为蓝色。

附录 C

(规范性附录)

啤酒中硝酸根含量的测定——离子色谱法

C.1 概述

C.1.1 方法原理

本法利用离子交换的原理,对 NO_3^- 离子进行定性和定量分析。水样注入碳酸盐-碳酸氢盐溶液并流经一系列的离子交换树脂,基于待测阴离子对低容量强碱性阴离子树脂(分离柱)的相对亲和力不同而彼此分开。被分离的阴离子,在流经强酸性阳离子树脂(抑制柱)时,被转换为高电导的酸型,碳酸盐-碳酸氢盐则转变成弱电导的碳酸(消除背景电导)。用电导检测器测量被转变为相应酸型的阴离子,与标准进行比较,根据保留时间定性,峰高或峰面积定量。

C.1.2 干扰及消除

任何与待测阴离子保留时间相同的物质均干扰测定。待测离子的浓度在同一数量级可以准确定量。淋洗位置相近的离子浓度相差不大,不能准确测定。当 Br^- 和 NO_3^- 离子彼此间浓度相差 10 倍以上不能定量。采用适当稀释或加入标准的方法等方法可以达到定量的目的。

高浓度的有机酸对测定有干扰。水能形成负峰或使峰高降低或倾斜,在 F^- 和 Cl^- 间经常出现,采用淋洗液配制标准和稀释样品可以消除水负峰的干扰。

C.2 仪器

C.2.1 离子色谱仪 Dionex-2010, (具分离柱、抑制柱)。

C.2.2 检测器(抑制型电导),记录仪。

C.2.3 微量进样器。

C.2.4 淋洗器及再生液储罐。

C.3 试剂

实验用水均为电导率小于 $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的二次去离子水。并经 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤。所用试剂均为优级纯试剂。

C.3.1 淋洗贮备液

分别称取 25.44 g 碳酸钠和 26.04 g 碳酸氢钠(均已在 105°C 烘干 2 h,于干燥器中放冷),溶解于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释到标线,摇匀。贮存于聚乙烯瓶中、在冰箱中保存。碳酸钠浓度为 0.24 mol/L ;碳酸氢钠为 0.31 mol/L 。

C.3.2 淋洗使用液

取 20.00 g 淋洗贮备液置于 2 000 mL 容量瓶中,用水稀释到标线,摇匀。此溶液碳酸氢钠浓度为 0.0024 mol/L ;碳酸氢钠为 0.003 mol/L 。

C.3.3 硝酸根标准贮备液

称 1.3703 g(干燥器中干燥 24 h),溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 10.00 mL 淋洗贮备液,用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱。此溶液相当于含硝酸根为 1.00 mg/mL 。

C.3.4 再生液

取硫酸 1.39 mL 于 2 000 mL 容量瓶中(瓶中装有少量水),用水稀释到标线。

C.4 步骤

仪器操作按仪器的使用说明书进行。

C.4.1 样品保存及前处理

样品采集后均经 0.45 μm 微孔滤膜,保存于聚乙烯瓶中,置于冰箱中。使用前将样品和淋洗贮备液按 99+1 体积混合,以除去负峰干扰。

C.4.2 校准曲线

分别取 2.00、5.00、10.00、50.00 mL 混合标准溶液与 100 mL 容量瓶中,在分别加 1.00 mL 淋洗贮备液,用水稀释到标线,摇匀。用测定样品相同的条件进行测定,绘制校准曲线。

C.4.3 样品测定

C.4.3.1 色谱条件:淋洗液流速为 2.0 mL/min,进样量为 100 μL ,柱为 HPIC-AS3 型,电导检测器灵敏度,根据仪器情况选择。

C.4.3.2 定性分析:根据各离子的出峰保留时间确定离子种类。

C.4.3.3 定量分析:测定未知样的峰高,从校准曲线查得其浓度。

(二) 蒸 餾 酒