CAIA

中国分析测试协会标准

CAIA/SH001-2014

味精 硫化物的测定
亚甲基蓝分光光度法

Monosodiumglutamate—Determination of sulfide—

Methylene blue spectrophotometric method

2014-12-24 发布 2015-05-01 实施

中国分析测试协会标准化委员会发布

前　　言

本标准由中国分析测试协会标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：北京普析通用仪器有限责任公司，广西壮族自治区食品药品检验所，北京出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：郑清林，李东明，陈连明，芦静，张涛，高峰，张娜，窦宏亮，吴英良，周素敏，闫永楠

本标准为首次制订。

味精 硫化物的测定

亚甲基蓝分光光度法

1 范围

本标准规定了用亚甲基蓝分光光度法测定硫化物含量的方法。

本标准适用于味精中 0.3 mg/kg~4.6 mg/kg 硫化物（以 S^{2-} 计）的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分总则与定义（ISO 5725-1，IDT）

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法（ISO 5725-2，IDT）

3 方法提要

试料用水溶解。酸化后使硫化物转化为硫化氢，同时用空气将硫化氢带至盛有三乙醇胺-EDTA-氢氧化钠的吸收液中。在铁（Ⅲ）存在下，与 N,N-二甲基对苯二胺反应生成亚甲基蓝络合物，在分光光度计上，于 665 nm 波长处测量吸光度。计算硫化物质量分数。

4 试剂

除非另有说明，分析中仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

4.1 磷酸（ 1+1）。

4.2 硫酸(1+5)。

4.3 氢氧化钠溶液，40g/L

称取 4 g 氢氧化钠，溶于 100 mL 水中，混匀。

4.4 淀粉指示液，10g/L

称取 1 g 可溶性淀粉，加 5mL 水使其成糊状，在搅拌下将糊状物加到 90mL 沸腾的水中，煮沸 2 min，冷却，稀释至 100 mL。使用期为两周。

4.5 N,N-二甲基对苯二胺溶液，10 g/L

称取 1 g N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐，用硫酸（2+1）溶解后稀释至 100 mL。

4.6 硫酸铁铵溶液，150 g/L

称取 15 g 硫酸铁铵（$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$），用 40 mL 体积分数 2.5％硫酸溶液溶解，用水稀释至 100 mL。如出现不溶物或浑浊，应过滤后使用。

4.7 乙酸锌-乙酸钠溶液

称取 50 g 乙酸锌（$ZnAc_2 \cdot 2H_2O$）和 12.5 g 乙酸钠（$NaAc \cdot 3H_2O$）溶于 1000 mL 水中，混匀。

4.8　抗氧化剂溶液

称取 2 g 抗坏血酸和 0.1 g 乙二胺四乙酸二钠（EDTA，$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$），溶于 100 mL 水中，混匀并贮存在棕色瓶内。使用时配制。

4.9　吸收液

称取 1g 乙二胺四乙酸二钠（EDTA，$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$）和 4g 氢氧化钠，用少量的水溶解，加入 10 mL 三乙醇胺，用水稀释至 1000 mL。

4.10　碘溶液，$c(1/2\ I_2)$ = 0.10 mol/L

准确称取 6.345 g 碘于烧杯中，加入 20 g 碘化钾和 10 mL 水，搅拌至完全溶解，完全转移至 500 mL 棕色容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.11　硫代硫酸钠标准滴定溶液

4.11.1 配制

称取 26 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)或 16g 无水硫代硫酸钠，加 0.2 g 无水碳酸钠，溶于 1 000 mL 水中，缓缓煮沸 10 min，冷却。放置两周后过滤。

4.11.2 标定

称取 0.18 g (精确至 0.0001g)基准试剂重铬酸钾，置于碘量瓶中，溶于 25 mL 水，加 2g 碘化钾及 20 mL 硫酸溶液(1+4)，摇匀，于暗处放置 10 min。加 150 mL 水，用配制好的硫代硫酸钠溶液（4.11.1）滴定，近终点时加 2 mL 淀粉指示液(4.4)，继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。同时做空白试验。硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度 $c(Na_2S_2O_3)$，按式(1)计算:

$$c(\mathrm{Na_2S_2O_3}) = \frac{m \times 10^3}{(V_1 - V_2) \cdot M} \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

式中：

m—重铬酸钾的质量，g；

V_1— 硫代硫酸钠溶液的体积，mL；

V_2—空白试验硫代硫酸钠溶液的体积，mL；

M—重铬酸钾的摩尔质量，g/mol[$M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)$ =49.031]。

4.12　硫化物标准溶液

4.12.1　硫化物标准储备液

取一定量结晶状硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$)于布氏漏斗或小烧杯中，用水淋洗除去表面杂质，用滤纸吸去水份。称取约 0.75 g，溶于少量水。将溶液移入 100 mL 棕色容量瓶，用水稀释至刻度，混匀，标定其准确浓度，

每次配制硫化物标准溶液 A（4.12.2）之前，均应重新标定。

标定方法：于 250 mL 碘量瓶中，加入 10 mL 乙酸锌-乙酸钠溶液(4.6)、10.00 mL 待标定的硫化物标准储备液和 20.00 mL 碘溶液(4.10)，用水稀释至约 60 mL。加入 5 mL 硫酸溶液(4.2)，立即盖紧瓶塞，混匀。于暗处放置 5 min，用硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.11)滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 mL 淀粉指示液(4.4)，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记录硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.11)的体积，同时取 10 mL 水，作空白试验。硫化物标准溶液的质量浓度 $\rho(S^{2-})$，按式(2)计算：

$$\rho\left(S^{2-}\right)=\frac{\left(V_0-V_1\right)\times c\left(Na_2S_2O_3\right)\times 16.03}{V_2} \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

式中：

V_0—滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_1—滴定硫化钠标准溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_2—待标定的硫化物标准溶液的体积，mL；

$c(Na_2S_2O_3)$—硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，mol/L；

16.03—硫化物$(1/2S^{2-})$的摩尔质量，g/mol。

4.12.2　硫化物标准溶液 A，$\rho(S^{2-})$ = 10.00 μg/mL

取约 400 mL 以新配制的氢氧化钠溶液(4.3)调节 pH=10～12 的煮沸过的水，置于 500 mL 棕色容量瓶，加 1～2 mL 乙酸锌-乙酸钠溶液(4.7)，混匀。吸取一定量刚标定过的硫化物储备液(4.12.1)，边振荡边成滴状移入上述棕色瓶，用已调节 pH = 10～12 的水稀释至刻度，充分混匀，使之成均匀的含 S^{2-}质量浓度为 10.00 μg/mL 的硫化锌混悬液。此溶液在室温下避光保存(一般可稳定半年)，每次使用时，应充分混匀。

注：移取硫化物储备液体积 V 的计算：

$$V=\frac{10.00\times 500.0}{\rho(S^{2-})} \cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

式中：

$\rho(S^{2-})$—硫化物标准储备液(4.12.1)的质量浓度，mg/mL；

10.00　— 硫化物标准溶液 A 的质量浓度，mg/mL；

500.0 — 硫化物标准溶液 A 的体积，mL。

4.12.3　硫化物标准溶液 B，$\rho(S^{2-})$ = 2.00 μg/mL

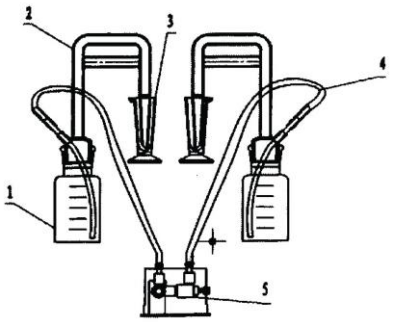
移取 20.00 mL 硫化物标准溶液 A (4.12.2)于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。使用时配制。

5　仪器装置

5.1 分光光度计。

5.2 比色管 Φ16 mm（分光光度计附件）。

5.3 硫化氢发生装置。



硫化氢发生装置

1）50 mL 提取瓶；2）硫化氢检测器；3）10 mL 量杯；4）聚乙烯管 Φ3.5×0.6（内径×壁厚，mm）；5）气泵组件

6 分析步骤

6.1 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

6.2 试料量

称取 1.00g 试样，精确至 0.001g。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将试料置于硫化氢发生装置（5.3）的提取瓶中。加入 20 mL 水，溶解，加入 1.0 mL 抗氧化剂溶液（4.8）。

6.4.2 加入 1.0 mL 吸收液（4.9）和 4.0 mL 水于 10mL 量杯中，连接硫化氢发生装置，开启气泵组件并调节气流，使气泡连续不间断。

6.4.3 加入 1.0 mL 磷酸（4.1）于提取瓶中，迅速盖紧瓶塞，吹气 20 min。将量杯中吸收液转移至比色管（5.2）中。用水稀释至 5.0mL，混匀。

6.4.4 加入 0.1 mL N,N-二甲基对苯二胺溶液（4.5），轻轻混匀，再加入 0.1 mL 硫酸铁铵溶液（4.6），混匀，放置 5min。

6.4.5 将比色管（6.4.4）置于分光光度计的光路中，或将比色管（6.4.4）中待测溶液转移入 1cm 吸收皿后将吸收皿置于分光光度计的光路中，以随同试料的空白试验溶液（6.3）为参比，于波长 665nm 处测量其吸光度。从校准曲线上查得相应的硫化物质量。

6.5 校准曲线的绘制

6.5.1 分别移取 0mL，0.5 mL，1.0mL，1.5 mL，2.3 mL 硫化物标准溶液 B（4.12.3）于 5 支比色管(5.2)中，加入 1.0 mL 吸收液（4.9），用水稀释至 5.0 mL。分别加入 0.1 mL N,N-二甲基对苯二胺溶液（4.5），混匀，

再加入 0.1 mL 硫酸铁铵溶液（4.6），混匀，放置 5 min。

6.5.2 将比色管（6.5.1）置于分光光度计的光路中，或将比色管（6.5.1）中待测溶液转移入 1cm 吸收皿后将吸收皿置于分光光度计的光路中，以试剂空白试验溶液为参比，于波长 665nm 处测量其吸光度。以硫化物的质量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

7 分析结果的计算

硫化物（以 S^{2-}计）的质量分数，按式（4）计算：

$$w(S^{2-}) = \frac{m_1}{m} \cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

式中：

$w(S^{2-})$—硫化物的质量分数，mg/kg；

m_1—自校准曲线上查得的硫化物质量，μg；

m—试料的质量，g。

8 精密度

本标准的精密度数据是在 2015 年由 6 个实验室对硫化物的 5 个水平进行共同试验所确定的。按照 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下，各实验室对硫化物的每个水平测定 6 次。按照 GB/T 6379.2 对数据进行统计分析，结果为硫化物在 0.3 mg/kg ～4.6 mg/kg 范围内，重复性限（r）为 0.34 mg/kg，再现性限（R）为 0.40 mg/kg。

在重复性条件下，获得的两次独立测试结果，在给出的范围内，其绝对差值不大于重复性限（r），大于重复性限（r）的情况不超过 5%；

在再现性条件下，获得的两次独立测试结果在给出的范围内，其绝对差值不大于再现性限（R），大于再现性限（R）的情况不超过 5%。