

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1373—2007

食用菌中亚硫酸盐的测定 充氮蒸馏——分光光度计法

Determination of Sulfite in Edible Fungus—
Distill under Nitrogen with the Method of Spectrophotometer

2007-06-14 发布

2007-09-01 实施



中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准起草单位：中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、浙江大地农作物产品质量安全检测中心负责起草。

本标准的主要起草人：段彬伍、王敏、谢黎虹、吴伟、孙成效、徐霞、陈能、金连登。

食用菌中亚硫酸盐的测定 充氮蒸馏——分光光度计法

1 范围

本标准规定了食用菌中亚硫酸盐的分光光度计测定方法。

本标准适用于食用菌中亚硫酸盐的测定。

本方法的线性范围为 $0.5 \mu\text{g} \sim 20 \mu\text{g}$ 。

本方法的检出限为 $0.1 \mu\text{g}$ 。

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 601—2002 化学试剂标准滴定溶液的制备

GB/T 5009.34—2003 食品中亚硫酸盐的测定

3 原理

样品经加入盐酸充氮蒸馏,使其中的二氧化硫释放出来,并被甲醛溶液吸收生成稳定的羟甲基磺酸加成化合物。加入氢氧化钠使加成化合物分解,与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺作用生成紫红色络合物,该络合物的吸光度值与二氧化硫的浓度成正比。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.1 乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)。

4.2 冰乙酸(CH_3COOH)。

4.3 正辛醇($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$)。

4.4 盐酸溶液(1+1)。

4.5 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH}) = 1.5 \text{ mol/L}$]。

4.6 环己二胺四乙酸二钠溶液, [$c(\text{CDTA-2Na}) = 0.05 \text{ mol/L}$]:称取 1.82 g 1,2-反式环己二胺四乙酸($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$),加入 6.5 mL 氢氧化钠溶液,用水稀释至 100 mL。

4.7 甲醛缓冲吸收液储备液:称取 2.04 g 邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$),溶于少量水中,加入 5.5 mL 甲醛(CH_3OH),20 mL CDTA-2Na 溶液,用水稀释至 100 mL,在冰箱中 5°C 贮存,可保存 1 年。

4.8 甲醛缓冲吸收液:将甲醛缓冲吸收液储备液(4.7)用水稀释 100 倍。临用时现配。

4.9 0.05 g/L 盐酸副玫瑰苯胺显色液:可用市售 0.5% 盐酸副玫瑰苯胺溶液,或用固体盐酸副玫瑰苯胺自行制备。

4.9.1 配制方法:量取 10 mL 0.5% 盐酸副玫瑰苯胺溶液,加入 30 mL 磷酸和 12 mL 盐酸,用水稀释至 100 mL,混匀,放置 24h,备用(避光密封保存)。

4.9.2 制备方法:盐酸副玫瑰苯胺的精制方法:按 GB/T 5009.34—2003 规定的方法进行。称取 0.1 g 精制过的盐酸副玫瑰苯胺($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)于研钵中,加少量水研磨使溶解并稀释至 100 mL。量取 50 mL 该溶液,再分别加入 30 mL 磷酸和 12 mL 盐酸,用水稀释至 100 mL,混匀,放置 24h,备用(避光密

封保存)。

4.10 淀粉指示剂:称取 1 g 可溶性淀粉,用水调成糊状,缓缓倾入 100 mL 沸水中,随时搅拌,煮沸,放冷备用。此溶液临用时现配。

4.11 碘溶液[$c(1/2 I_2) = 0.1 \text{ mol/L}$]:称取 12.7 g 碘(I_2),加入 40 g 碘化钾(KI)和 25 mL 水,搅拌至完全溶解,用水稀释至 1 000 mL,贮存于棕色细口瓶中。

4.12 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$]:配制按 GB/T 601—2002 规定的方法。

4.13 乙二胺四乙酸二钠溶液[$w[\text{EDTA-2Na}] = 0.05\%$]:称取 0.25 g EDTA-2Na($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 500 mL 新煮沸但已冷却的水中。临用现配。

4.14 二氧化硫标准贮备液(100 mg/L):可使用二氧化硫标准溶液(GSB 07-1273),或自行配制。

4.14.1 二氧化硫标准溶液的配制:称取 0.2 g 亚硫酸钠(Na_2SO_3),溶于 200 mL EDTA-2 Na 溶液中,缓缓摇匀,使其溶解,放置 2 h~3 h 后标定。此溶液相当 300 mg/L~400 mg/L 二氧化硫。

4.14.2 二氧化硫标准溶液的标定:准确吸取待标定的二氧化硫标准溶液 3 份,各 20.0 mL,分别置于 250 mL 碘量瓶中,加入 50 mL 新煮沸但已冷却的水,准确加入 10.00 mL 碘溶液(0.1 mol/L),1 mL 冰乙酸,盖塞,摇匀。放置于暗处 5 min 后迅速以硫代硫酸钠(0.1 mol/L)标准溶液滴定至淡黄色,加 1.0 mL 淀粉指示液,继续滴至无色。另吸取 20 mL EDTA-2 Na 溶液,按同一方法做试剂空白试验。

平行样滴定所消耗硫代硫酸钠标准溶液体积之差应不大于 0.04 mL,取其平均值。二氧化硫标准溶液浓度按公式(1)进行计算。

$$\rho = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times 32.03}{20} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——二氧化硫标准溶液的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——二氧化硫标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——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质量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

32.03——每毫升硫代硫酸钠[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1.000 \text{ mol/L}$]标准溶液相当二氧化硫的质量,单位为毫克(mg)。

根据标定的二氧化硫含量,立即用甲醛缓冲吸收液(4.8)稀释为 100 $\mu\text{g/mL}$ 二氧化硫标准贮备液。在冰箱中 5℃ 保存(可贮备 6 个月)。

4.15 二氧化硫标准使用液(1 mg/L):临用时将二氧化硫标准贮备液,用甲醛缓冲吸收液(4.8)准确稀释 100 倍。在冰箱中 5℃ 保存(可贮备 1 个月)。

4.16 丙酮—乙醇溶液(5+100)。

5 仪器

5.1 分光光度计。

5.2 充氮蒸馏装置,如图 1 所示。

5.3 流量计(0.1 L/min~1.0 L/min)。

5.4 酒精灯。

6 分析步骤

6.1 蒸馏装置安装:按图 1 接入充氮蒸馏装置。

6.2 试样制备

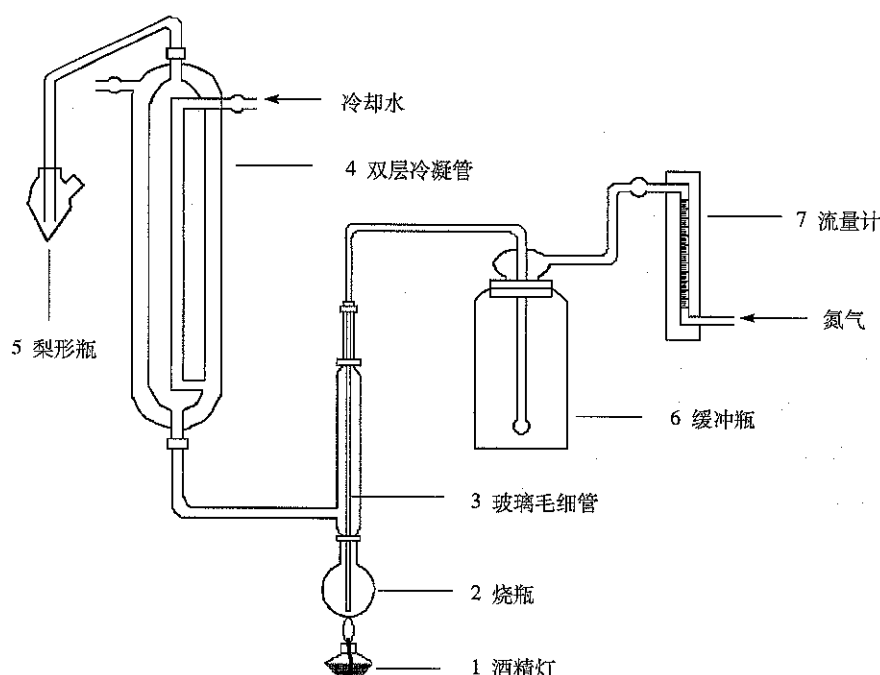


图1 玻璃气体蒸馏装置示意图

6.2.1 干样:用4分法,分取 50 g~100 g 样品,粉碎,过 0.50 mm 筛,并立即装入样品瓶中。

6.2.2 湿样:取样方法同 6.2.1。用组织捣碎机将样品捣碎,立即装入样品瓶中,并尽快进行分析测试。

6.3 蒸馏液的制备:量取 20 mL 甲醛缓冲吸收液(4.8)于 50 mL 梨形吸收瓶中,并接入蒸馏装置,调节氮气流量为 0.5 L/min~0.6 L/min。称量 0.2 g~2 g 试样(精确至 0.001 g,视二氧化硫含量高低)于 100 mL 烧瓶中,加入 2 mL 乙醇、1 mL 丙酮—乙醇溶液、2 滴消正辛醇及 20 mL 水。迅速加入 10 mL 盐酸溶液,并立即将烧瓶装回蒸馏装置,用酒精灯加热 25 min(控制酒精灯火焰高 5 cm 左右,样品溶液在 1.5 min 左右沸腾,以样品液面边缘无明显焦糊为度)。取下吸收瓶,以少量水冲洗导管尖咀,并入吸收瓶中。将瓶内吸收液转入 25 mL 容量瓶,定容,待测。同时做空白实验。

6.4 测定

6.4.1 标准曲线的制作:取 12 个 25 mL 具塞试管,分 A、B 两组,分别对应编号。A 组各管分别准确加入 0,1,3,5,8,10 mL 二氧化硫标准使用液(相当于 0.00,1.00,3.00,5.00,8.00,10.00 μg 二氧化硫),用甲醛缓冲吸收液调节总体积为 10.00 mL。B 组各管分别加入 1.00 mL 0.05% 盐酸副玫瑰苯胺溶液。A 组各管分别加入 0.50 mL 1.5 mol/L 氢氧化钠溶液,混匀后,迅速倒入相应编号的 B 管,立即混匀显色。根据不同室温按表 1 选择显色时间。

表 1 温度与显色时间和显色后稳定时间对照表

显色室温,℃	10	15	20	25	30
显色时间,min	40	25	20	15	5
稳定时间,min	35	25	20	15	10

用 1 cm 比色皿,以零管调节零点,在波长 577 nm 处测吸光度。

6.4.2 蒸馏液的测定

据试样二氧化硫含量高低,吸取 0.50 mL~10.00 mL 上述蒸馏液(不足时,补加甲醛缓冲吸收溶液至 10.00 mL),于 25 mL 具塞试管中,测定步骤同 6.4.1,同时作空白对照。

7 结果计算

试样中二氧化硫含量以质量分数 w 计,单位以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(2)进行计算。

$$w = \frac{(m_1 - m_0) \times V_3 \times 1\,000}{m_2 \times V_4 \times 1\,000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——由标准曲线中查得的测定用试液中二氧化硫的质量,单位为微克(μg);

m_0 ——由标准曲线中查得的测定用空白溶液中二氧化硫的质量,单位为微克(μg);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

V_3 ——试样蒸馏液定容体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——测定用蒸馏液体积,单位为毫升(mL)。

计算结果二氧化硫含量 ≥ 10 mg/kg 时,保留三位有效数字,二氧化硫含量 < 10 mg/kg 时,保留至小数点后一位。

8 精密度

当样品含量 ≥ 10 mg/kg 时,在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%,以大于这两个测定值的算术平均值的 10% 情况不超过 5% 为前提。

当样品含量 < 10 mg/kg 时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%,以大于这两个测定值的算术平均值的 20% 情况不超过 5% 为前提。