

中华人民共和国国家标准

GB 28309—2012

食品安全国家标准

食品添加剂 酸性红(偶氮玉红)

2012-04-25 发布

2012-06-25 实施

中华人民共和国卫生部 发布

食品安全国家标准

食品添加剂 酸性红(偶氮玉红)

1 范围

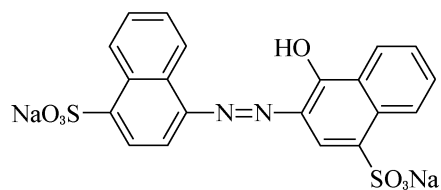
本标准适用于 1-萘胺-4-磺酸钠经重氮化后与 1-萘酚-4-磺酸钠偶合而制得的食品添加剂酸性红(偶氮玉红)。

2 化学名称、结构式、分子式和相对分子质量

2.1 化学名称

1-羟基-2-(4-偶氮萘磺酸)-4-萘磺酸二钠盐

2.2 结构式



2.3 分子式

$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$

2.4 相对分子质量

502.43(按 2007 年国际相对原子质量)

3 技术要求

3.1 感官要求:应符合表 1 的规定。

表 1 感官要求

项 目	要 求	检 验 方 法
色泽	红褐色至暗红褐色	取适量样品置于清洁、干燥的白瓷盘中,在自然光线下,观察其色泽和状态
状态	粉末或颗粒	

3.2 理化指标应符合表 2 的规定。

表 2 理化指标

项 目	指 标	检验方法
酸性红(偶氮玉红)含量, $w/\%$ $\geq$	85.0	附录 A 中 A.3
干燥减量、氯化物(以 NaCl 计)及硫酸盐 (以 Na_2SO_4 计)总量, $w/\%$ $\leq$	15.0	附录 A 中 A.4
水不溶物, $w/\%$ $\leq$	0.20	附录 A 中 A.5
副染料, $w/\%$ $\leq$	1.0	附录 A 中 A.6
未反应原料总和, $w/\%$ $\leq$	0.50	附录 A 中 A.7
未磺化芳族伯胺(以苯胺计), $w/\%$ $\leq$	0.01	附录 A 中 A.8
总砷(以 As 计)/(mg/kg) $\leq$	1.0	GB/T 5009.11
铅(Pb)/(mg/kg) $\leq$	2.0	GB 5009.12

附录 A

检验方法

A.1 一般规定

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 规定的三级水。试验中所用标准溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。实验中所用溶液在未注明用何种溶剂配制时,均指水溶液。

A.2 鉴别试验

A.2.1 试剂和材料

A.2.1.1 硫酸。

A.2.1.2 乙酸铵溶液:1.5 g/L。

A.2.2 仪器和设备

A.2.2.1 分光光度计。

A.2.2.2 比色皿:10 mm。

A.2.3 鉴别方法

A.2.3.1 称取约 0.1 g 试样,精确至 0.01 g,溶于 100 mL 水中,溶液为澄清红色。

A.2.3.2 称取约 0.1 g 试样,精确至 0.01 g,加 10 mL 硫酸,溶液显蓝紫色。

A.2.3.3 称取约 0.1 g 试样,精确至 0.01 g,溶于 100 mL 乙酸铵溶液中,取此溶液 1 mL,加乙酸铵溶液至 100 mL,该溶液的最大吸收波长为 $516\text{ nm} \pm 2\text{ nm}$ 。

A.3 酸性红(偶氮玉红)含量的测定

A.3.1 三氯化钛滴定法(仲裁法)

A.3.1.1 方法提要

在酸性介质中,酸性红(偶氮玉红)中的偶氮基被三氯化钛还原分解,按三氯化钛标准滴定溶液的消耗量,计算酸性红(偶氮玉红)的含量。

A.3.1.2 试剂和材料

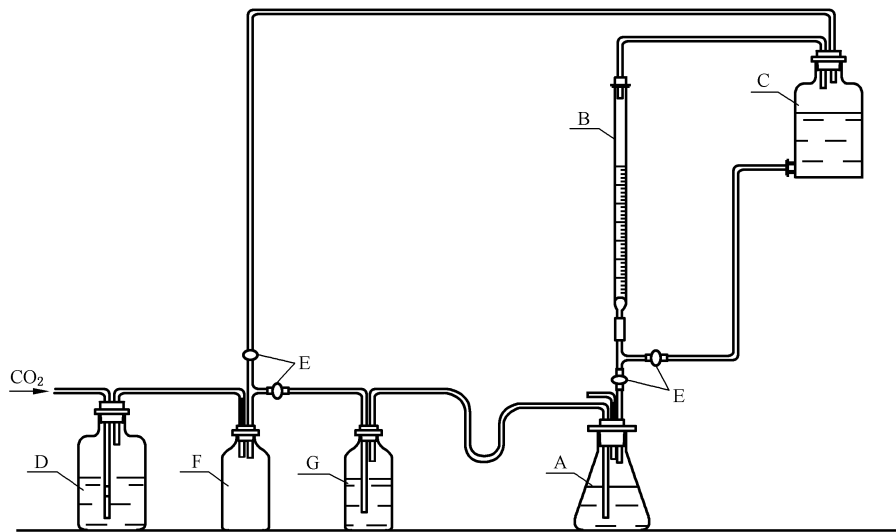
A.3.1.2.1 柠檬酸三钠。

A.3.1.2.2 三氯化钛标准滴定溶液: $c(\text{TiCl}_3)=0.1\text{ mol/L}$ (现配现用,配制方法见附录 B)。

A.3.1.2.3 二氧化碳。

A.3.1.3 仪器和设备

见图 A.1。



- A——锥形瓶(500 mL);
 B——棕色滴定管(50 mL);
 C——包黑纸的下口玻璃瓶(2 000 mL);
 D——装有 100 g/L 碳酸铵溶液和 100 g/L 硫酸亚铁溶液等量混合液的容器(5 000 mL);
 E——活塞;
 F——空瓶;
 G——装有水的洗气瓶。

图 A. 1 三氯化钛滴定法的装置图

A. 3. 1. 4 分析步骤

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于 500 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 新煮沸并冷却至室温的水,溶解,加入 15 g 柠檬酸钠和 150 mL 新煮沸并冷却至室温的水,振荡溶解后,按图 A. 1 装好仪器,在液面下通入二氧化碳的同时,加热至沸,并用三氯化钛标准滴定溶液滴定到其固有颜色消失为终点。

A. 3. 1. 5 结果计算

酸性红(偶氮玉红)含量以质量分数 w_1 计,数值以 % 表示,按公式(A. 1)计算:

$$w_1 = \frac{c(V/1\,000)(M/4)}{m_1} \times 100\% \quad \text{..... (A. 1)}$$

式中:

- c ——三氯化钛标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
 V ——滴定试样耗用的三氯化钛标准滴定溶液体积的准确数值,单位为毫升(mL);
 1 000——体积换算因子;
 M ——酸性红(偶氮玉红)的摩尔质量数值,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2) = 502.43$];
 4 ——浓度换算因子;
 m_1 ——试样质量的数值,单位为克(g)。

实验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留一位小数)。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 1.0%。

A.3.2 分光光度比色法

A.3.2.1 方法提要

将试样与已知含量的酸性红(偶氮玉红)标准品分别用水溶解,用乙酸铵溶液稀释定容后,在最大吸收波长处,分别测其吸光度值,然后计算其含量。

A.3.2.2 试剂和材料

A.3.2.2.1 乙酸铵溶液:1.5 g/L。

A.3.2.2.2 酸性红(偶氮玉红)标准品:≥85.0%(质量分数,按 A.3.1 测定)。

A.3.2.3 仪器和设备

A.3.2.3.1 分光光度计。

A.3.2.3.2 比色皿:10 mm。

A.3.2.4 分析步骤

A.3.2.4.1 酸性红(偶氮玉红)标准溶液的制备

称取约 0.25 g 酸性红(偶氮玉红)标准品,精确到 0.000 1 g,溶于适量水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释并定容至刻度,摇匀。吸取 10 mL,移入 500 mL 容量瓶中,加乙酸铵溶液稀释并定容至刻度,摇匀,备用。

A.3.2.4.2 酸性红(偶氮玉红)试样溶液的制备

称量与操作方法同 A.3.2.4.1 标准溶液的配制。

A.3.2.4.3 测定

取适量酸性红(偶氮玉红)标准溶液和酸性红(偶氮玉红)试样溶液,分别置于 10 mm 比色皿中,同在最大吸收波长(516 nm±2 nm)处用分光光度计测定各自的吸光度值,用乙酸铵溶液作参比液。

A.3.2.5 结果计算

酸性红(偶氮玉红)含量以质量分数 w_2 计,数值以%表示,按公式(A.2)计算:

$$w_2 = \frac{Am_0}{A_0m} \times w_0 \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

A ——酸性红(偶氮玉红)试样溶液的吸光度值;

m_0 ——酸性红(偶氮玉红)标准品质量的数值,单位为克(g);

A_0 ——酸性红(偶氮玉红)标准溶液的吸光度值;

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

w_0 ——酸性红(偶氮玉红)标准品含量的数值,%。

实验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留一位小数)。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 1.0%。

A.4 干燥减量、氯化物(以 NaCl 计)及硫酸盐(以 Na₂SO₄ 计)总量的测定

A.4.1 干燥减量的测定

A.4.1.1 分析步骤

称取约 2 g 试样,精确至 0.001 g,置于已在 135 ℃±2 ℃恒温干燥箱恒量的称量瓶中,在 135 ℃±2 ℃恒温干燥箱中烘至恒量。

A.4.1.2 结果计算

干燥减量以质量分数 w_3 计,数值以 % 表示,按公式(A.3)计算:

$$w_3 = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

m_2 ——试样干燥前质量的数值,单位为克(g);

m_3 ——试样干燥至恒量后质量的数值,单位为克(g)。

实验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留一位小数)。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 0.2%。

A.4.2 氯化物(以 NaCl 计)的测定

A.4.2.1 试剂和材料

A.4.2.1.1 硝基苯。

A.4.2.1.2 活性炭:767 针型。

A.4.2.1.3 硝酸溶液:1+1。

A.4.2.1.4 硝酸银溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.4.2.1.5 硫酸铁铵溶液:称取约 14 g 硫酸铁铵,溶于 100 mL 水中,过滤,加 10 mL 硝酸,贮存于棕色瓶中。

A.4.2.1.6 硫氰酸铵标准滴定溶液: $c(\text{NH}_4\text{CNS})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.4.2.2 分析步骤

A.4.2.2.1 试样溶液的制备

称取约 2 g 试样,精确至 0.001 g,溶于 150 mL 水中,加约 15 g 活性炭,温和煮沸 2 min~3 min,加入 1 mL 硝酸溶液,不断摇动均匀,放置 30 min(其间不时摇动)。用干燥滤纸过滤。如滤液有色,则再加 5 g 活性炭,不时摇动下放置 1 h,再用干燥滤纸过滤(如仍有色则更换活性炭重复操作至滤液无色)。每次以 10 mL 水洗活性炭三次,滤液合并移至 200 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。用于氯化物和硫酸盐含量的测定。

A.4.2.2.2 测定

移取 50 mL 试样溶液,置于 500 mL 锥形瓶中,加 2 mL 硝酸溶液和 10 mL 硝酸银溶液(氯化物含量多时要多加些)及 5 mL 硝基苯,剧烈摇动至氯化银凝结,加入 1 mL 硫酸铁铵溶液,用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定过量的硝酸银到终点并保持 1 min,同时以同样方法做一空白试验。

A.4.2.3 结果计算

氯化物(以 NaCl 计)含量以质量分数 w_4 计,数值以 % 表示,按公式(A.4)计算:

$$w_4 = \frac{c_1[(V_1 - V_0)/1\,000]M_1}{m_4(50/200)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

- c_1 —— 硫氰酸铵标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
 V_1 —— 滴定空白溶液耗用硫氰酸铵标准滴定溶液体积的准确数值,单位为毫升(mL);
 V_0 —— 滴定试样溶液耗用硫氰酸铵标准滴定溶液体积的准确数值,单位为毫升(mL);
 1 000 —— 体积换算因子;
 M_1 —— 氯化钠的摩尔质量数值,单位为克每摩尔(g/mol)[$M_1(\text{NaCl})=58.4$];
 m_4 —— 试样质量的数值,单位为克(g);
 50/200 —— 稀释因子。

实验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留一位小数)。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 0.3%。

A.4.3 硫酸盐(以 Na_2SO_4 计)的测定

A.4.3.1 试剂和材料

- A.4.3.1.1 氢氧化钠溶液:0.2 g/L。
 A.4.3.1.2 盐酸溶液:1+99。
 A.4.3.1.3 氯化钡标准滴定溶液: $c(1/2\text{BaCl}_2)=0.1$ mol/L(配制方法见附录 C)。
 A.4.3.1.4 酚酞指示液:10 g/L。
 A.4.3.1.5 玫瑰红酸钠指示液:称取 0.1 g 玫瑰红酸钠,溶于 10 mL 水中(现用现配)。

A.4.3.2 分析步骤

吸取 25 mL 试样溶液(A.4.2.2.1),置于 250 mL 锥形瓶中,加 1 滴酚酞指示液,滴加氢氧化钠溶液呈粉红色,然后滴加盐酸溶液至粉红色消失,摇匀,溶解后在不断摇动下用氯化钡标准滴定溶液滴定,以玫瑰红酸钠指示液作外指示液,反应液与指示液在滤纸上交汇处呈现玫瑰红色斑点并保持 2 min 不褪色为终点。同时以相同方法做空白试验。

A.4.3.3 结果计算

硫酸盐(以 Na_2SO_4 计)含量以质量分数 w_5 计,数值以%表示,按公式(A.5)计算:

$$w_5 = \frac{c_2[(V_2 - V_3)/1\,000](M_2/2)}{m_5(25/200)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

- c_2 —— 氯化钡标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
 V_2 —— 滴定试样溶液耗用氯化钡标准滴定溶液体积的准确数值,单位为毫升(mL);
 V_3 —— 滴定空白溶液耗用氯化钡标准滴定溶液体积的准确数值,单位为毫升(mL);
 1 000 —— 体积换算因子;
 M_2 —— 硫酸钠的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)[$M_2(\text{Na}_2\text{SO}_4)=142.04$];
 2 —— 浓度换算因子;
 m_5 —— 试样质量的数值,单位为克(g);
 25/200 —— 稀释因子。

实验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留一位小数)。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 0.2%。

A.4.4 干燥减量、氯化物(以 NaCl 计)及硫酸盐(以 Na_2SO_4 计)总量的结果计算

干燥减量、氯化物(以 NaCl 计)及硫酸盐(以 Na_2SO_4 计)的总量以质量分数 w_6 计,数值以%表示,

按公式(A.6)计算:

$$w_6 = w_3 + w_4 + w_5 \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

w_3 ——干燥减量, %;

w_4 ——氯化物(以 NaCl 计)含量, %;

w_5 ——硫酸盐(以 Na_2SO_4 计)含量, %。

A.5 水不溶物的测定

A.5.1 仪器和设备

A.5.1.1 玻璃砂芯坩埚:G4,孔径为 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

A.5.1.2 恒温干燥箱。

A.5.2 分析步骤

称取约 3 g 试样,精确至 0.001 g,置于 500 mL 烧杯中,加入 $50\ ^\circ\text{C}\sim 60\ ^\circ\text{C}$ 热水 250 mL,使之溶解,用已在 $135\ ^\circ\text{C}\pm 2\ ^\circ\text{C}$ 烘至恒量的 G4 玻璃砂芯坩埚过滤,并用热水充分洗涤到洗涤液无色,在 $135\ ^\circ\text{C}\pm 2\ ^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱中烘至恒量。

A.5.3 结果计算

水不溶物以质量分数 w_7 计,数值以 % 表示,按公式(A.7)计算:

$$w_7 = \frac{m_6}{m_7} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.7)$$

式中:

m_6 ——干燥后水不溶物质量的数值,单位为克(g);

m_7 ——试样质量的数值,单位为克(g)。

实验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留两位小数)。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 0.05%。

A.6 副染料的测定

A.6.1 方法提要

用纸上层析法将各组分分离,洗脱,然后用分光光度法定量。

A.6.2 试剂和材料

A.6.2.1 无水乙醇。

A.6.2.2 正丁醇。

A.6.2.3 丙酮溶液:1+1。

A.6.2.4 氨水溶液:4+96。

A.6.2.5 碳酸氢钠溶液:4 g/L。

A.6.3 仪器和设备

A.6.3.1 分光光度计。

- A.6.3.2 层析滤纸:1号中速,150 mm×250 mm。
 A.6.3.3 层析缸: ϕ 240 mm×300 mm。
 A.6.3.4 微量进样器:100 μ L。
 A.6.3.5 纳氏比色管:50 mL有玻璃磨口塞。
 A.6.3.6 玻璃砂芯漏斗:G3,孔径为15 μ m~40 μ m。
 A.6.3.7 50 mm比色皿。
 A.6.3.8 10 mm比色皿。

A.6.4 分析步骤

A.6.4.1 纸上层析条件

- A.6.4.1.1 展开剂:正丁醇+无水乙醇+氨水溶液=6+2+3。
 A.6.4.1.2 温度:20 $^{\circ}$ C~25 $^{\circ}$ C。

A.6.4.2 试样溶液的制备

称取1 g试样,精确至0.001 g,置于烧杯中,加入适量水溶解后,移入100 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀备用,该试样溶液浓度为1%。

A.6.4.3 试样洗出液的制备

用微量进样器吸取100 μ L试样溶液,均匀地注在离滤纸底边25 mm的一条基线上,成一直线,使其在滤纸上的宽度不超过5 mm,长度为130 mm,用吹风机吹干。将滤纸放入装有预先配制好展开剂的层析缸中展开,滤纸底边浸入展开剂液面下10 mm,待展开剂前沿线上升至150 mm或直到副染料分离满意为止。取出层析滤纸,用冷风吹干。

用空白滤纸在相同条件下展开,该空白滤纸必须与上述步骤展开用的滤纸在同一张滤纸上相邻部位裁取。

副染料纸上层析示意图见图A.2。

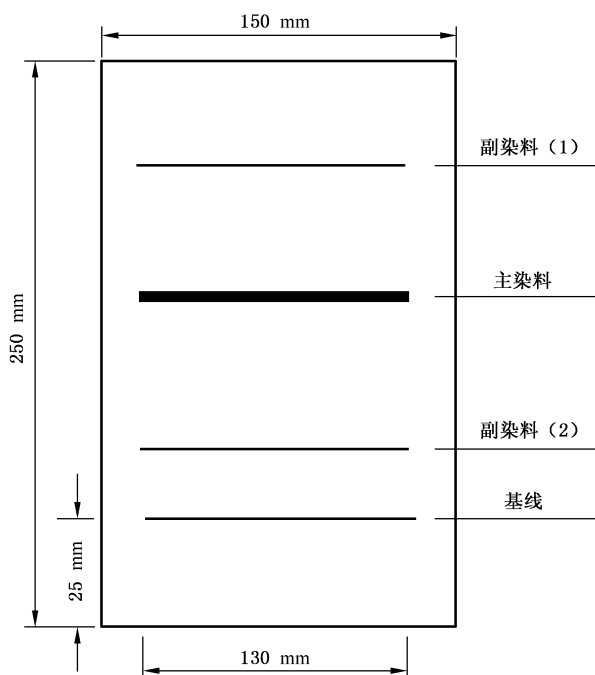


图 A.2 副染料纸上层析示意图

将展开后取得的各个副染料和在空白滤纸上与各副染料相对应的部位的滤纸按同样大小剪下,并剪成约 5 mm×15 mm 的细条,分别置于 50 mL 的纳氏比色管中,准确加入 5 mL 丙酮溶液,摇动 3 min~5 min 后,再准确加入 20 mL 碳酸氢钠溶液,充分摇动,然后分别在 G3 玻璃砂芯漏斗中自然过滤,滤液必须澄清,无悬浮物。分别得到各副染料和空白的洗出液。在各自副染料的最大吸收波长处,用 50 mm 比色皿,将各副染料的洗出液在分光光度计上测定各自的吸光度值。

在分光光度计上测定吸光度时,以 5 mL 丙酮溶液和 20 mL 碳酸氢钠溶液的混合液作参比液。

A.6.4.4 标准溶液的制备

吸取 2 mL 1% 的试样溶液移入 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,该溶液为标准溶液。

A.6.4.5 标准洗出液的制备

用微量进样器吸取标准溶液 100 μ L,均匀地点注在离滤纸底边 25 mm 的一条基线上,用吹风机吹干。将滤纸放入装有预先配制好展开剂的层析缸中展开,待展开剂前沿线上升 40 mm,取出用冷风吹干,剪下所有展开的染料部分,按 A.6.4.3 的方法进行萃取操作,得到标准洗出液。用 10 mm 比色皿在最大吸收波长处测吸光度值。

同时用空白滤纸在相同条件下展开,按相同方法操作后测洗出液的吸光度值。

A.6.4.6 结果计算

副染料的含量以质量分数 w_s 计,数值以 % 表示,按公式(A.8)计算:

$$w_s = \frac{[(A_1 - b_1) + \dots + (A_n - b_n)]/5}{(A_s - b_s)(100/2)} \times w_s \dots\dots\dots (A.8)$$

式中:

$A_1, \dots, A_n$ ——各副染料洗出液以 50 mm 光径长度测定出的吸光度值;

$b_1, \dots, b_n$ ——各副染料对照空白洗出液以 50 mm 光径长度测定出的吸光度值;

A_s ——标准洗出液以 10 mm 光径长度测定出的吸光度值;

b_s ——标准对照空白洗出液以 10 mm 光径长度测定出的吸光度值;

5 ——折算成以 10 mm 光径长度的比数;

100/2 ——标准洗出液折算成 1% 试样溶液的比数;

w_s ——试样中酸性红(偶氮玉红)的质量分数, %。

实验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留一位小数)。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 0.2%。

A.7 未反应原料总和的测定

A.7.1 方法提要

采用反相液相色谱法,用外标法分别定量各未反应中间体,最后计算未反应中间体总和的质量分数。

A.7.2 试剂和材料

A.7.2.1 乙腈。

A.7.2.2 乙酸铵溶液:15 g/L。

A.7.2.3 1-萘胺-4-磺酸钠。

A.7.2.4 1-萘酚-4-磺酸钠。

A.7.3 仪器和设备

- A.7.3.1 液相色谱仪:输液泵-流量范围 0.1 mL/min~5.0 mL/min,在此范围内其流量稳定性为 $\pm 1\%$ 。
- A.7.3.2 检测器:多波长紫外分光检测器或具有同等性能的紫外分光检测器。
- A.7.3.3 色谱柱:长为 150 mm,内径为 4.6 mm 的不锈钢柱,固定相为 C_{18} ,粒径 5 μm 。
- A.7.3.4 色谱工作站或积分仪。
- A.7.3.5 超声波发生器。
- A.7.3.6 定量环:20 μL 。

A.7.4 参考色谱条件

- A.7.4.1 检测波长:254 nm。
- A.7.4.2 柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。
- A.7.4.3 流动相:A. 乙酸铵溶液;B. 乙腈。浓度梯度:35 min 线性浓度梯度从 A : B(100 : 0)至 A : B(60 : 40),再 5 min 线性浓度梯度从 A : B(60 : 40)至 A : B(0 : 100)。
- A.7.4.4 流量:1.0 mL/min。
- A.7.4.5 进样量:20 μL 。

可根据仪器不同,选择最佳分析条件,流动相应摇匀后用超声波发生器进行脱气。

A.7.5 试样溶液的制备

称取约 0.1 g 酸性红(偶氮玉红)试样,精确至 0.000 1 g,加乙酸铵溶液溶解并定容至 100 mL。

A.7.6 标准溶液的制备

分别称取约 0.01 g,精确至 0.000 1 g,置于真空干燥器中干燥 24 h 后的 1-萘胺-4-磺酸钠标准品和 4-羟基-1-萘磺酸钠标准品。用乙酸铵溶液分别溶解并定容至 100 mL。然后分别吸取 10.0 mL、5.0 mL、2.0 mL、1.0 mL 上述各标准溶液,用乙酸铵溶液定容至 100 mL,制备成系列浓度的标准溶液。

A.7.7 分析步骤

在 A.7.4 参考色谱条件下,分别用微量注射器吸取试样溶液及系列浓度的标准溶液,注入并充满定量环进行色谱检测,待最后一个组分流完,进行结果处理。测定各标准溶液物质的峰面积,分别绘制成各标准曲线。测定试样溶液中的 1-萘胺-4-磺酸钠和 1-萘酚-4-磺酸钠的峰面积,根据各标准曲线求出 1-萘胺-4-磺酸钠的含量(w_9)和 1-萘酚-4-磺酸钠的含量(w_{10})。(参考色谱图见附录 D。)

A.7.8 结果计算

未反应原料总和以质量分数 w_{11} 计,数值以 % 表示,按公式(A.9)计算:

$$w_{11} = w_9 + w_{10} \quad \dots\dots\dots (A.9)$$

式中:

w_9 ——1-萘胺-4-磺酸钠的含量, %;

w_{10} ——1-萘酚-4-磺酸钠的含量, %。

A.8 未磺化芳族伯胺(以苯胺计)的测定

A.8.1 方法提要

以乙酸乙酯萃取出试样中未磺化芳族伯胺成分,将萃取液和苯胺标准溶液分别经重氮化和偶合后

再测定各自生成染料的吸光度予以比较与判别。

A.8.2 试剂和材料

A.8.2.1 乙酸乙酯。

A.8.2.2 盐酸溶液:1+10。

A.8.2.3 盐酸溶液:1+3。

A.8.2.4 溴化钾溶液:500 g/L。

A.8.2.5 碳酸钠溶液:200 g/L。

A.8.2.6 氢氧化钠溶液:40 g/L。

A.8.2.7 氢氧化钠溶液:4 g/L。

A.8.2.8 R 盐溶液:2-萘酚-3,6-二磺酸二钠盐溶液,浓度为 20 g/L。

A.8.2.9 亚硝酸钠溶液:3.52 g/L。

A.8.2.10 苯胺标准溶液:0.100 0 g/L。用小烧杯称取 0.500 0 g 新蒸馏的苯胺,移至 500 mL 容量瓶中,以 150 mL 盐酸溶液(A.8.2.3)分三次洗涤烧杯,并入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。移取 25 mL 该溶液至另一 250 mL 容量瓶中,用水定容。此溶液苯胺浓度为 0.100 0 g/L。

A.8.3 仪器和设备

A.8.3.1 分光光度计。

A.8.3.2 40 mm 比色皿。

A.8.4 试样萃取溶液的配制

称取约 2.0 g 试样,精确至 0.001 g,置于 150 mL 烧杯中,加 100 mL 水和 5 mL 氢氧化钠溶液(A.8.2.6),在温水浴中搅拌至完全溶解。将此溶液移入分液漏斗中,少量水洗净烧杯。每次以 50 mL 乙酸乙酯萃取两次,合并萃取液。以 10 mL 氢氧化钠溶液(A.8.2.7)洗涤乙酸乙酯萃取液,除去痕量色素。再每次以 10 mL 盐酸溶液(A.8.2.3)对乙酸乙酯溶液反萃取三次。合并该盐酸萃取液,然后用水稀释至 100 mL,摇匀。此溶液为试样萃取溶液。

A.8.5 标准对照溶液的制备

吸取 2.0 mL 苯胺标准溶液至 100 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(A.8.2.2)稀释至刻度,混合均匀,此为标准对照溶液。

A.8.6 重氮化偶合溶液的制备

吸取 10 mL 试样萃取溶液,移入透明洁净的试管中,浸入盛有冰水混合物的烧杯内冷却 10 min。在试管中加入 1 mL 溴化钾溶液及 0.5 mL 亚硝酸钠溶液,稍用力摇匀后仍置于冰水浴中冷却 10 min,进行重氮化反应。另取一个 25 mL 容量瓶移入 1 mL R 盐溶液和 10 mL 碳酸钠溶液。将上述试管中的苯胺重氮盐溶液加至盛有 R 盐溶液的容量瓶中,边加边略振摇容量瓶,用少许水洗净试管一并加入容量瓶中,再以水定容。充分混匀后在暗处放置 15 min。该溶液为试样重氮化偶合溶液。

标准重氮化偶合溶液的制备,吸取 10 mL 标准对照溶液,其余步骤同上。

A.8.7 参比溶液的制备

吸取 10 mL 盐酸溶液(A.8.2.2)、10 mL 碳酸钠溶液及 1 mL R 盐溶液于 25 mL 容量瓶中,用水定容。该溶液为参比溶液。

A.8.8 分析步骤

将标准重氮化偶合溶液和试样重氮化偶合溶液分别置于比色皿中,在 510 nm 波长处用分光光度计测定各自的吸光度 A_a 、 A_b ,以 A.8.7 制备的溶液为参比溶液。

A.8.9 结果判定

$A_b \leq A_a$ 即为合格。

附录 B

三氯化钛标准滴定溶液的配制方法

B.1 试剂和材料

B.1.1 盐酸。

B.1.2 硫酸亚铁铵。

B.1.3 硫氰酸铵溶液:200 g/L。

B.1.4 硫酸溶液:1+1。

B.1.5 三氯化钛溶液。

B.1.6 重铬酸钾标准滴定溶液:[$c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.1\text{ mol/L}$],按 GB/T 602 配制与标定。

B.2 仪器和设备

见图 A.1。

B.3 三氯化钛标准滴定溶液的配制

B.3.1 配制

取 100 mL 三氯化钛溶液和 75 mL 盐酸,置于 1 000 mL 棕色容量瓶中,用新煮沸并已冷却到室温的水稀释至刻度,摇匀,立即倒入避光的下口瓶中,在二氧化碳气体保护下贮藏。

B.3.2 标定

称取硫酸亚铁铵约 3 g,精确至 0.000 1 g,置于 500 mL 锥形瓶中,在二氧化碳气流保护作用下,加入 50 mL 新煮沸并已冷却的水,使其溶解,再加入 25 mL 硫酸溶液,继续在液面下通入二氧化碳气流作保护,迅速准确加入 35 mL 重铬酸钾标准滴定溶液,然后用需标定的三氯化钛标准溶液滴定到接近计算量终点,立即加入 25 mL 硫氰酸铵溶液,并继续用需标定的三氯化钛标准溶液滴定到红色转变为绿色,即为终点。整个滴定过程应在二氧化碳气流保护下操作,同时做一空白试验。

B.3.3 结果计算

三氯化钛标准滴定溶液的浓度以 $c(TiCl_3)$ 计,单位以摩尔每升(mol/L)表示,按公式(B.1)计算:

$$c = \frac{cV_1}{V_2 - V_3} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

c ——重铬酸钾标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——重铬酸钾标准滴定溶液体积的准确数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定被重铬酸钾标准滴定溶液氧化成高钛所用去的三氯化钛标准滴定溶液体积的准确数值,单位为毫升(mL);

V_3 ——滴定空白用去三氯化钛标准滴定溶液体积的准确数值,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后 4 位。

以上标定需在分析样品时即时标定。

附 录 C

氯化钡标准溶液的配制方法

C.1 试剂和材料

- C.1.1 氯化钡。
- C.1.2 氨水。
- C.1.3 硫酸标准滴定溶液： $[c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1\text{ mol/L}]$ ，按 GB/T 601 配制与标定。
- C.1.4 玫瑰红酸钠指示液：称取 0.1 g 玫瑰红酸钠，溶于 10 mL 水中（现用现配）。
- C.1.5 广范 pH 试纸。

C.2 配制

称取 12.25 g 氯化钡，溶于 500 mL 水，移入 1 000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

C.3 标定方法

吸取 20 mL 硫酸标准滴定溶液，置于 250 mL 锥形瓶中，加 50 mL 水，并用氨水中和到广范 pH 试纸为 8，然后用氯化钡标准滴定溶液滴定，以玫瑰红酸钠指示液作外指示液，反应液与指示液在滤纸上交汇处呈现玫瑰红色斑点且保持 2 min 不褪色为终点。

C.4 结果计算

氯化钡标准滴定溶液浓度的以 $c(1/2\text{BaCl}_2)$ 计，单位以摩尔每升 (mol/L) 表示，按公式 (C.1) 计算：

$$c = \frac{c_1 \times V_4}{V_5} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

c_1 ——硫酸标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V_4 ——硫酸标准滴定溶液体积的准确数值，单位为毫升 (mL)；

V_5 ——消耗氯化钡标准滴定溶液体积的准确数值，单位为毫升 (mL)。

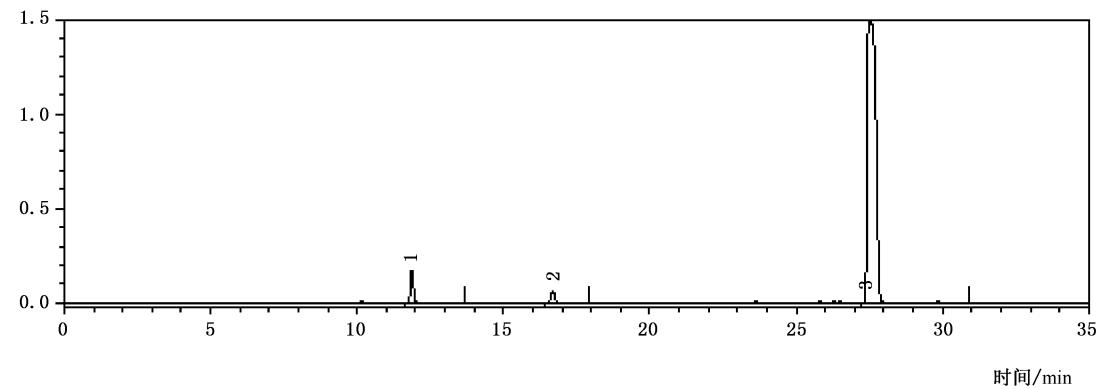
计算结果表示到小数点后 4 位。

附 录 D

酸性红(偶氮玉红)液相色谱示意图和各组分参考保留时间

D.1 酸性红(偶氮玉红)液相色谱示意图

酸性红(偶氮玉红)液相色谱图示意图见 D.1。



- 1——1-萘胺-4-磺酸钠；
2——1-萘酚-4-磺酸钠；
3——酸性红(偶氮玉红)。

图 D.1 酸性红(偶氮玉红)液相色谱图示意图

D.2 酸性红(偶氮玉红)各组分参考保留时间

表 D.1 酸性红(偶氮玉红)各组分参考保留时间

峰号	组分名称	保留时间 min
1	1-萘胺-4-磺酸钠	11.88
2	1-萘酚-4-磺酸钠	16.68
3	酸性红(偶氮玉红)	27.50

注：不同仪器、不同分离柱、甚至不同时间进样各组分的保留时间均会有所不同，但各组分的洗脱顺序是不变的。