



中华人民共和国国家标准

GB 1886.220—2016

食品安全国家标准 食品添加剂 胭脂红

2016-08-31 发布

2017-01-01 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本标准代替 GB 4480.1—2001《食品添加剂 胭脂红》。

本标准与 GB 4480.1—2001 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品添加剂 胭脂红”;
- 修改了范围;
- 增加了化学名称;
- 外观指标名称修改为感官要求;
- 干燥减量与氯化物(以 NaCl 计)及硫酸盐(以 Na_2SO_4 计)总量指标合并;
- 增加了未反应中间体总和、未磺化芳族伯胺(以苯胺计)的指标要求及检验方法;
- 重金属(以 Pb 计)指标名称修改为铅,修改了检验方法;
- 修改了砷的检验方法;
- 修改了鉴别方法。

食品安全国家标准

食品添加剂 胭脂红

1 范围

本标准适用于以 1-萘胺-4-磺酸钠为原料经重氮化后与 2-萘酚-6,8-二磺酸二钾盐偶合制得的食物添加剂胭脂红。

2 化学名称、分子式、结构式和相对分子质量

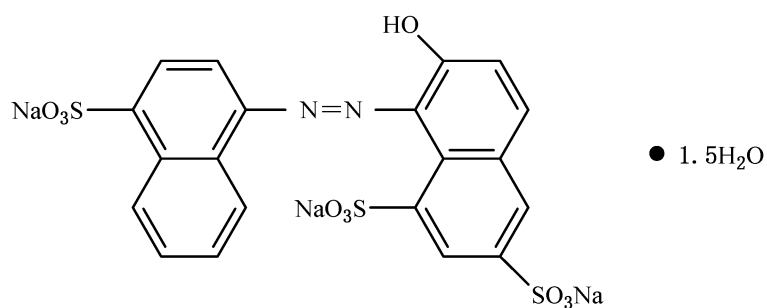
2.1 化学名称

1-(4'-磺基-1'-萘偶氮)-2-萘酚-6,8-二磺酸三钠盐

2.2 分子式

$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3 \cdot 1.5H_2O$

2.3 结构式



2.4 相对分子质量

631.51(按 2013 年国际相对原子质量)

3 技术要求

3.1 感官要求

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 | 红至深红色 | 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

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 |
|--|-------------|-------------------------|
| 胭脂红含量, $w/\%$ | \geq 85.0 | 附录 A 中 A.4 |
| 干燥减量,氯化物(以 NaCl 计)及硫酸盐(以 Na_2SO_4 计)总量, $w/\%$ | \leq 18.0 | 附录 A 中 A.5 |
| 水不溶物, $w/\%$ | \leq 0.20 | 附录 A 中 A.6 |
| 副染料, $w/\%$ | \leq 3.0 | 附录 A 中 A.7 |
| 未反应中间体总和, $w/\%$ | \leq 0.5 | 附录 A 中 A.8 |
| 未磺化芳族伯胺(以苯胺计), $w/\%$ | \leq 0.01 | 附录 A 中 A.9 |
| 砷(As)/(mg/kg) | \leq 1.0 | GB 5009.11 或 GB 5009.76 |
| 铅(Pb)/(mg/kg) | \leq 10.0 | GB 5009.12 或 GB 5009.75 |

附录 A 检验方法

A.1 安全提示

本标准的检验方法中使用的部分试剂具有毒性或者腐蚀性,操作时应采取适当的安全和防护措施。

A.2 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 规定的三级水。试验中所用标准溶液、杂质测定用标准溶液、制剂和制品,在没有注明其他要求时均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。试验中所用溶液在未注明用何种溶剂配制时,均指水溶液。

A.3 鉴别试验

A.3.1 试剂和材料

乙酸铵溶液:1.5 g/L。

A.3.2 仪器和设备

A.3.2.1 分光光度计。

A.3.2.2 比色皿:10 mm。

A.3.3 鉴别方法

A.3.3.1 溶解试验

称取约 0.1 g 试样(精确至 0.01 g),溶于 100 mL 水中,显红色澄清溶液。

A.3.3.2 吸光度试验

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,加乙酸铵溶液配至 100 mL,该溶液的最大吸收波长为 505 nm~510 nm。

注:测得的吸光度值应在 0.3~0.7,否则调整试样浓度。

A.4 胭脂红含量的测定

A.4.1 三氯化钛滴定法(仲裁法)

A.4.1.1 方法提要

在碱性介质中,胭脂红结构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,计算其含量。

A.4.1.2 试剂和材料

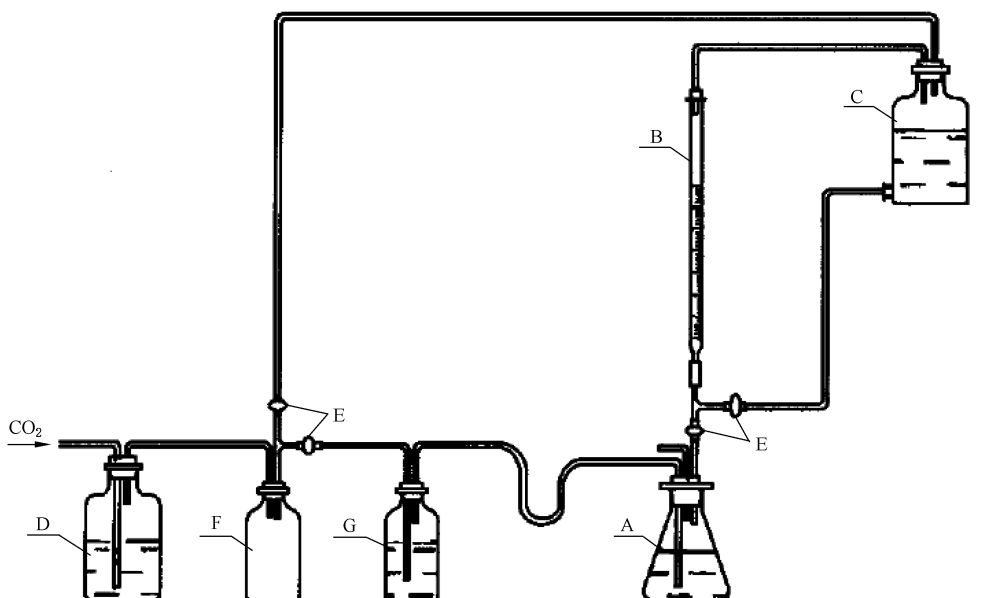
A.4.1.2.1 柠檬酸三钠。

A.4.1.2.2 三氯化钛标准滴定溶液： $c(\text{TiCl}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ （现用现配，配制方法见附录 B）。

A.4.1.2.3 二氧化碳：含量 $\geq 99\%$ 。

A.4.1.3 仪器和设备

三氯化钛滴定法装置图见图 A.1。



说明：

- 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 —— 盛碳酸铵和硫酸亚铁等量混合液的容器(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.4.1.4 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，溶于 50 mL 新煮沸并冷却至室温的水中，加入 15 g 柠檬酸三钠和 150 mL 新煮沸的水，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试样溶液固有颜色消失为终点。

A.4.1.5 结果计算

胭脂红含量的质量分数 w_1 ，按式(A.1)计算：

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

式中：

- V —— 滴定试样耗用的三氯化钛标准滴定溶液体积，单位为毫升(mL)；
- c —— 三氯化钛标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

- M ——胭脂红的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}) = 631.51$];
- m ——试样的质量,单位为克(g);
- 1 000——体积换算系数;
- 4 ——摩尔换算系数。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留1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算术平均值的1.0%。

A.4.2 分光光度比色法

A.4.2.1 方法提要

将试样与已知含量的胭脂红对照品分别用水溶解后,在最大吸收波长处,分别测其吸光度,然后计算其含量。

A.4.2.2 试剂和材料

A.4.2.2.1 乙酸铵溶液:1.5 g/L。

A.4.2.2.2 胭脂红对照品:含量 $\geq 85.0\%$ (按A.4.1测定)。

A.4.2.3 仪器和设备

A.4.2.3.1 分光光度计。

A.4.2.3.2 比色皿:10 mm。

A.4.2.4 胭脂红对照品溶液的配制

称取约0.5 g胭脂红对照品(精确到0.000 1 g),溶于适量水中,移入1 000 mL容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。准确吸取10 mL,移入500 mL容量瓶中,加入乙酸铵溶液稀释至刻度,摇匀,备用(最大吸收波长处的吸光度值应在0.3~0.7)。

A.4.2.5 胭脂红试样溶液的配制

称量与操作方法同胭脂红对照品溶液的配制。

A.4.2.6 分析步骤

将胭脂红对照品溶液和胭脂红试样溶液分别置于10 mm比色皿中,同在最大吸收波长处用分光光度计测定各自的吸光度,以乙酸铵溶液作参比液。

A.4.2.7 结果计算

胭脂红含量的质量分数 w_1 ,按式(A.2)计算:

$$w_1 = \frac{A_1 \times m_0}{A_0 \times m_1} \times w_0 \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

A_1 ——试样溶液的吸光度;

m_0 ——胭脂红对照品的质量,单位为克(g);

A_0 ——胭脂红对照品溶液的吸光度;

m_1 ——试样的质量,单位为克(g);

w_0 ——胭脂红对照品的质量分数(按A.4.1测定),%。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留1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算术平均值的1.0%。

A.5 干燥减量、氯化物(以 NaCl 计)及硫酸盐(以 Na₂SO₄ 计)总量的测定

A.5.1 干燥减量的测定

A.5.1.1 方法提要

试样置于称量瓶中,于恒温干燥箱中干燥至质量恒定后称量干燥后的物质。

A.5.1.2 仪器和设备

恒温干燥箱。

A.5.1.3 分析步骤

称取约2g试样(精确到0.0001g),置于已在135℃±2℃恒温干燥箱中恒量的φ(30~40)mm称量瓶中,在135℃±2℃恒温烘箱中烘至恒量。

A.5.1.4 结果计算

干燥减量的质量分数 w_2 ,按式(A.3)计算:

$$w_2 = \frac{m_2 - m_3}{m_4} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

m_2 ——干燥前试样和称量瓶的质量,单位为克(g);

m_3 ——干燥至恒量后试样和称量瓶的质量,单位为克(g);

m_4 ——试样的质量,单位为克(g)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留1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算术平均值的0.2%。

A.5.2 氯化物(以 NaCl 计)的测定

A.5.2.1 方法提要

酸性介质中加入已知量的硝酸银溶液,使氯离子以氯化银的形式沉淀,然后加入硫酸铁铵溶液作为指示剂,采用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定过量的硝酸银。

A.5.2.2 试剂和材料

A.5.2.2.1 硝基苯。

A.5.2.2.2 硝酸溶液:1+1。

A.5.2.2.3 硝酸银溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.5.2.2.4 硫酸铁铵溶液:称取14g硫酸铁铵,溶于100mL水中,过滤,加硝酸10mL,贮存于棕色瓶中。

A.5.2.2.5 硫氰酸铵标准滴定溶液: $c(\text{NH}_4\text{SCN})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.5.2.2.6 活性炭:767针型。

A.5.2.3 试样溶液的配制

称取约2g试样(精确到0.0001g),溶于150mL水中,加约15g活性炭,温和煮沸2min~3min。

冷却至室温,加入硝酸溶液 1 mL,不断摇动均匀,放置 30 min(期间不时摇动)。用干燥滤纸过滤。如滤液有色,则再加活性炭 5 g,放置 60 min(期间不时摇动),再用干燥滤纸过滤(如仍有有色则更换活性炭重复操作至滤液无色)。每次以水 10 mL 洗活性炭 3 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.5.2.4 分析步骤

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(氯化物多时可适当多加)及 5 mL 硝基苯,剧烈摇动至氯化银凝结,加入 1 mL 硫酸铁铵试液,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,同时以同样方法做空白试验。

A.5.2.5 结果计算

氯化物(以 NaCl 计)的质量分数 w_3 ,按式(A.4)计算:

$$w_3 = \frac{\frac{V_1 - V_0}{1\ 000} \times c_1 \times M_1}{m_5 \times \frac{50}{200}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

V_1 —— 滴定空白溶液耗用硫氰酸铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 —— 滴定试样耗用硫氰酸铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

1 000 —— 体积换算系数;

c_1 —— 硫氰酸铵标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M_1 —— 氯化钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\text{NaCl}) = 58.4$];

m_5 —— 试样的质量,单位为克(g);

50 —— 移取试样溶液的体积,单位为毫升(mL);

200 —— 配制试样溶液的体积,单位为毫升(mL)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留 1 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算术平均值的 0.3%。

A.5.3 硫酸盐(以 Na_2SO_4 计)的测定

A.5.3.1 方法提要

试样中滴加氯化钡标准滴定溶液,使硫酸根离子以硫酸钡形式沉淀,以玫瑰红酸钠指示液作为外指示剂用于判定滴定终点。

A.5.3.2 试剂和材料

A.5.3.2.1 氢氧化钠溶液:0.2 g/L。

A.5.3.2.2 盐酸溶液:1+1999。

A.5.3.2.3 氯化钡标准滴定溶液: $c\left(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2\right) = 0.1 \text{ mol/L}$ (配制方法见附录 C)。

A.5.3.2.4 酚酞指示液:10 g/L。

A.5.3.2.5 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.5.3.3 分析步骤

吸取 25 mL 试样溶液(A.5.2.3),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.5.3.4 结果计算

硫酸盐(以 Na_2SO_4 计)的质量分数 w_4 ,按式(A.5)计算:

$$w_4 = \frac{\frac{V_3 - V_2}{1\ 000} \times c_2 \times \frac{M_2}{2}}{m_6 \times \frac{25}{200}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

- V_3 —— 滴定试验溶液耗用氯化钡标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 —— 滴定空白溶液耗用氯化钡标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 1 000 —— 体积换算系数;
- c_2 —— 氯化钡标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- M_2 —— 硫酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142$];
- 2 —— 摩尔换算系数;
- m_6 —— 试样的质量,单位为克(g);
- 25 —— 移取试样溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 200 —— 配制试样溶液的体积,单位为毫升(mL)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留 1 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算术平均值的 0.2%。

A.5.4 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)总量的质量分数 w_5 ,按式(A.6)计算:

$$w_5 = w_2 + w_3 + w_4 \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

- w_2 —— 干燥减量的质量分数,%;
- w_3 —— 氯化物(以 NaCl 计)的质量分数,%;
- w_4 —— 硫酸盐(以 Na_2SO_4 计)的质量分数,%。

计算结果表示到小数点后 1 位。

A.6 水不溶物的测定

A.6.1 方法提要

试样经溶解过滤后,置于恒温干燥箱中干燥至质量恒定后称量不溶性物质。

A.6.2 仪器和设备

A.6.2.1 玻璃砂芯坩埚(G_4):孔径为 5 μm ~15 μm 。

A.6.2.2 恒温干燥箱。

A.6.3 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 $^{\circ}\text{C}$ ~60 $^{\circ}\text{C}$ 的水 250 mL,使之溶解,

用已在 135 °C ± 2 °C 烘至恒量的玻璃砂芯坩埚(G₄)过滤,并用热水充分洗涤到洗涤液无色,在135 °C ± 2 °C 恒温干燥箱中烘至恒量。

A.6.4 结果计算

水不溶物的质量分数 w_6 ,按式(A.7)计算:

$$w_6 = \frac{m_7 - m_8}{m_9} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.7)$$

式中:

m_7 ——干燥后水不溶物和玻璃砂芯坩埚的质量,单位为克(g);

m_8 ——玻璃砂芯坩埚的质量,单位为克(g);

m_9 ——试样的质量,单位为克(g)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留 2 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算术平均值的 0.2%。

A.7 副染料的测定

A.7.1 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.7.2 试剂和材料

A.7.2.1 无水乙醇。

A.7.2.2 正丁醇。

A.7.2.3 丙酮溶液:1+1。

A.7.2.4 氨水溶液:4+96。

A.7.2.5 碳酸氢钠溶液:4 g/L。

A.7.3 仪器和设备

A.7.3.1 分光光度计。

A.7.3.2 层析滤纸:1号中速,150 mm×250 mm。

A.7.3.3 层析缸: ϕ 240 mm×300 mm。

A.7.3.4 微量进样器:100 μ L。

A.7.3.5 纳氏比色管:50 mL 有玻璃磨口塞。

A.7.3.6 玻璃砂芯漏斗(G₃):孔径为 15 μ m~40 μ m。

A.7.3.7 50 mm 比色皿。

A.7.3.8 10 mm 比色皿。

A.7.4 分析步骤

A.7.4.1 纸上层析条件

A.7.4.1.1 展开剂:正丁醇+无水乙醇+氨水溶液=6+2+3。

A.7.4.1.2 温度:20 °C~25 °C。

A.7.4.2 试样溶液的配制

称取约 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.7.4.3 试样洗出液的制备

用微量进样器吸取 100 μL 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,该空白滤纸应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。

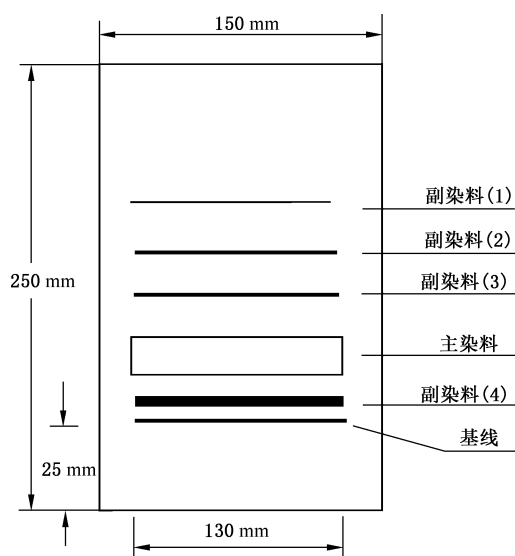


图 A.2 副染料纸上层析示意图

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 \times 15 mm 的细条,分别置于 50 mL 的纳氏比色管中,准确加入丙酮溶液 5 mL,摇动 3 min~5 min 后,再准确加入 20 mL 碳酸氢钠溶液,充分摇动,然后分别在玻璃砂芯漏斗(G_3)中自然过滤,滤液应澄清,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。

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.7.4.4 标准溶液的配制

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.7.4.5 标准洗出液的制备

用微量进样器吸取 100 μL 标准溶液,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.7.4.3 方法进行操作,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。

同时用空白滤纸在相同条件下展开,按相同方法操作后测空白洗出液的吸光度。

A.7.4.6 结果计算

副染料的质量分数 w_7 ,按式(A.8)计算:

$$w_7 = \frac{\sum(A_n - b_n)}{5} \times w_1 \times 100\% \dots\dots\dots(A.8)$$

$$(A_s - b_s) \times \frac{100}{2}$$

式中:

A_n ——各副染料洗出液以 50 mm 光径长度测定出的吸光度;

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;

5 ——折算成以 10 mm 光径长度的倍数;

A_s ——标准洗出液以 10 mm 光径长度测定出的吸光度;

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;

$\frac{100}{2}$ ——标准洗出液折算成 1% 试样溶液的倍数;

w_1 ——试样的质量分数, %。

计算结果表示到小数点后 1 位。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准(保留 1 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算术平均值的 0.2%。

A.8 未反应中间体总和的测定

A.8.1 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.8.2 试剂和材料

A.8.2.1 甲醇。

A.8.2.2 乙酸铵溶液:0.02 mol/L。

A.8.2.3 1-萘胺-4-磺酸钠。

A.8.2.4 7-羟基-1,3-萘二磺酸钠。

A.8.2.5 3-羟基-2,7-萘二磺酸钠。

A.8.2.6 6-羟基-2-萘磺酸钠。

A.8.3 仪器和设备

A.8.3.1 高效液相色谱仪: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 $\pm 1\%$;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.8.3.2 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.8.3.3 色谱工作站或积分仪。

A.8.3.4 超声波发生器。

A.8.3.5 定量环:20 μL 。

A.8.3.6 微量注射器:20 μL ~100 μL 。

A.8.4 参考色谱条件

A.8.4.1 检测波长:238 nm。

A.8.4.2 柱温:40 °C。

A.8.4.3 流动相:A:乙酸铵溶液;B:甲醇。

浓度梯度:40 min 内流动相以线性浓度梯度从 A : B=100 : 0 (体积比)至 A : B=60 : 40 (体积比)。

A.8.4.4 流量:1 mL/min。

A.8.4.5 进样量:20 μ L。

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.8.5 试样溶液的配制

称取约 0.1 g 试样(精确至 0.000 1 g),加乙酸铵溶液溶解,稀释至 100 mL。

A.8.6 标准溶液的配制

分别称取约 0.01 g(精确至 0.000 1 g)已于真空干燥器中干燥 24 h 后的 1-萘胺-4-磺酸、2-萘酚-6,8-二磺酸、2-萘酚-3,6-二磺酸、6-羟基-2-萘磺酸。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。配制成系列标准溶液。

A.8.7 分析步骤

在本标准 A.8.4 规定的色谱分析条件下,分别用微量注射器吸取试样溶液及系列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。测定试样溶液中的的 1-萘胺-4-磺酸、2-萘酚-6,8-二磺酸、2-萘酚-3,6-二磺酸、6-羟基-2-萘磺酸的峰面积,根据各标准曲线求出各自未反应中间体的质量分数。色谱图见附录 D。

A.8.8 结果计算

未反应中间体总和的质量分数 w_{12} ,按式(A.9)计算:

$$w_{12} = w_8 + w_9 + w_{10} + w_{11} \dots\dots\dots (A.9)$$

式中:

- w_8 ——1-萘胺-4-磺酸的质量分数, %;
- w_9 ——2-萘酚-6,8-二磺酸的质量分数, %;
- w_{10} ——2-萘酚-3,6-二磺酸的质量分数, %;
- w_{11} ——6-羟基-2-萘磺酸的质量分数, %。

A.9 未磺化芳族伯胺(以苯胺计)的测定

A.9.1 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.9.2 试剂和材料

A.9.2.1 乙酸乙酯。

A.9.2.2 盐酸溶液:1+10。

A.9.2.3 盐酸溶液:1+3。

A.9.2.4 溴化钾溶液:500 g/L。

A.9.2.5 碳酸钠溶液:200 g/L。

A.9.2.6 氢氧化钠溶液:40 g/L。

A.9.2.7 氢氧化钠溶液:4 g/L。

A.9.2.8 R 盐溶液:20 g/L。

A.9.2.9 亚硝酸钠溶液:3.52 g/L。

A.9.2.10 苯胺标准溶液: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(1+3)分 3 次洗涤烧杯,并入 500 mL 容量瓶中,水稀释至刻度。移取 25 mL 该溶液至 250 mL 容量瓶中,水定容。此溶液苯胺浓度为 0.100 0 g/L。

A.9.3 仪器和设备

A.9.3.1 可见分光光度计。

A.9.3.2 比色皿:40 mm。

A.9.4 试样溶液的配制

称取约 2 g 试样(精确至 0.001 g)于 150 mL 烧杯中,加 100 mL 水和 5 mL 氢氧化钠溶液(40 g/L),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(4 g/L)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(1+3)对乙酸乙酯溶液反萃取 3 次。合并该盐酸萃取液,然后用水稀释至 100 mL,摇匀。此溶液为试样溶液。

A.9.5 标准对照溶液的配制

吸取 2.0 mL 苯胺标准溶液至 100 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(1+10)稀释至刻度,混合均匀,此溶液为标准对照溶液。

A.9.6 重氮化偶合溶液的配制

吸取 10 mL 试样溶液,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。此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.9.7 空白溶液的配制

吸取 10 mL 盐酸溶液(1+10)、10 mL 碳酸钠溶液及 1 mL R 盐溶液于 25 mL 容量瓶中,水定容。此溶液为空白溶液。

A.9.8 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 ,以空白溶液作为参比溶液。

A.9.9 结果判定

$A_b \leq A_a$ 即为不大于 0.01%。

其中, A_a 为标准重氮化偶合溶液吸光度的数值; A_b 为试样重氮化偶合溶液吸光度的数值。

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: $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.1\text{ mol/L}$ 。

B.2 仪器和设备

滴定装置图见图 A.1。

B.3 三氯化钛标准滴定溶液的配制

B.3.1 配制

取适量的三氯化钛溶液和 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存。

B.3.2 标定

称取约 3 g(精确至 0.000 1 g)硫酸亚铁铵,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,同时做空白试验。

B.3.3 结果计算

三氯化钛标准溶液的浓度 $c(\text{TiCl}_3)$,单位为摩尔每升(mol/L),按式(B.1)计算:

$$c(\text{TiCl}_3) = \frac{V \times c}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots(\text{B.1})$$

式中:

V ——重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——重铬酸钾标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——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的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定空白用去三氯化钛标准滴定溶液的体积,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： $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=0.1\text{ mol/L}$ 。

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的浓度 $c\left(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2\right)$ ，单位为摩尔每升(mol/L)，按式(C.1)计算：

$$c\left(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2\right)=\frac{V\times c}{V_1} \quad \dots\dots\dots(\text{C.1})$$

式中：

V ——硫酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c ——硫酸标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1 ——消耗氯化钡标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

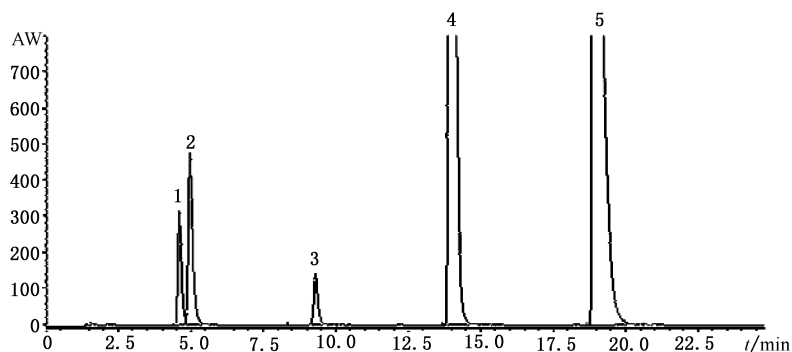
计算结果表示到小数点后 4 位。

附录 D

胭脂红液相色谱示意图和各组分保留时间

D.1 胭脂红液相色谱示意图

胭脂红液相色谱示意图见图 D.1。



说明：

- 1——2-萘酚-6,8-二磺酸；
- 2——2-萘酚-3,6-二磺酸；
- 3——1-萘胺-4-磺酸；
- 4——6-羟基-2-萘磺酸；
- 5——胭脂红。

图 D.1 胭脂红液相图谱示意图

D.2 胭脂红各组分保留时间

胭脂红各组分保留时间见表 D.1。

表 D.1 胭脂红各组分保留时间

| 峰号 | 组分名称 | 保留时间/min |
|----|--------------|----------|
| 1 | 2-萘酚-6,8-二磺酸 | 4.59 |
| 2 | 2-萘酚-3,6-二磺酸 | 4.97 |
| 3 | 1-萘胺-4-磺酸 | 9.29 |
| 4 | 6-羟基-2-萘磺酸 | 13.92 |
| 5 | 胭脂红 | 18.88 |

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。