

ICS 71.040.10

CCS N53

CIMA

团 体 标 准

T/CIMA 0119—202X

食品药品中二氧化硫检测（蒸馏）仪
酸碱滴定法

Food and drug SO₂ analyzer Acid-base titration method

（征求意见稿）

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中国仪器仪表行业协会 发布

前言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由上海赫冠仪器有限公司提出。

本文件中国仪器仪表行业协会归口。

本文件起草单位：上海赫冠仪器有限公司、上海市计量测试技术研究院、四川省食品检验研究院、中国农业科学院农产品加工研究所、上海食品研究所有限公司、中国计量科学研究院、鉴甄检测技术(上海)有限公司、河北欧润科学仪器股份有限公司。

本文件主要起草人：罗明、艾涛波、向昕、李春红、吴轶、李潇、沙祎炜、王贵杰、龚蒸、赵文建。

食品药品二氧化硫检测（蒸馏）仪 酸碱滴定法

1 范围

本文件规定了食品药品中二氧化硫检测仪的术语和定义、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本文件适用于基于酸碱滴定法测定食品药品中二氧化硫检测（蒸馏）仪。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 2829—2002 周期检验计数抽样程序及表（适用于对过程稳定性的检验）

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 11606—2007 分析仪器环境试验方法

GB/T 13384—2008 机电产品包装通用技术条件

GB/T 34065-2017 分析仪器的安全要求

3 术语和定义

下列术语和定义使用于本文件。

3.1 酸碱滴定法 acid-base titration

采用充氮蒸馏法处理试样,试样酸化后在加热条件下亚硫酸盐等系列物质释放二氧化硫,用过氧化氢溶液吸收蒸馏物。二氧化硫溶于吸收液被氧化生成硫酸,采用氢氧化钠标准溶液滴定,根据氢氧化钠标准溶液消耗量体积计算试样中二氧化硫的含量。

3.2 自动二氧化硫检测仪 SO₂ analyzer

由蒸馏、自动控制和滴定软件一体化控制等单元组成,具备氮气流量控制、自动添加定量试剂、蒸馏时间、温度补偿、蒸馏功率设定、自动滴定并输出测试结果功能的仪器。

3.3 二氧化硫蒸馏滴定仪 SO₂ distillation instrument

由加热、蒸馏、充氮、冷凝回收和试剂加入等单元组成，具备氮气流量控制、自动添加定量试剂、蒸馏时间、温度补偿、蒸馏功率调整功能的装置，且自带手工滴定装置。

3.4 二氧化硫蒸馏仪 SO₂ distillation instrument

由加热、蒸馏、充氮、冷凝回收和试剂加入等单元组成，具备氮气流量控制、添加定量试剂、蒸馏时间、温度补偿、蒸馏功率调整功能的装置。

4 要求

4.1 工作条件

仪器正常工作条件应符合下列要求：

- a) 环境温度：5 °C~30 °C；
- b) 环境湿度：相对湿度不大于 85 %；
- c) 供电电源：具有良好接地，电压 220 V±22 V，频率 50 Hz±1 Hz；
- d) 应具备良好的通风装置，仪器应放置于平稳的工作台上，不应受强光直射、震动和电磁干扰；

4.2 测量范围

测量二氧化硫范围：0.030 mg~50 mg。

注：指蒸馏管内二氧化硫质量。

4.3 检出限

检出限：0.035 mg。（实际检测能达到的值，参见 GB 5009.34-2022 要求指标）

4.4 回收率

自动二氧化硫检测仪：回收率：80 %~ 100 %。

二氧化硫蒸馏仪、二氧化硫蒸馏滴定仪：回收率 80 %- 105 %。

4.5 重复性

仪器的相对标准偏差不大于 5 %。

4.6 安全要求

4.6.1 安全功能

仪器加热部分不应该发生干烧现象。

4.6.2 保护接地

仪器的保护接地应符合 GB 4793.1-2007 中 6.5.1 的要求。

4.6.3 漏电电流（接触电流）

在正常工作条件下，仪器的漏电电流应不大于 0.5 mA。

4.6.4 介电强度

电源输入端与可触及导电零部件之间施加 1 500 V 的试验电压(交流有效值)，历时 1 min 不应出现击穿或飞弧现象，塑料外壳免检。

4.7 外观

仪器的外观应满足如下要求：

- a) 仪器的外观整齐、清洁、表面涂镀层无明显剥落、擦伤、露底及污垢；
- b) 所有铭牌及标志应耐久和清楚，内容符合相关标准的要求；
- c) 所有紧固件不得松动，各种调节件灵活，功能正常；
- d) 零件表面不得锈蚀；
- e) 仪器可拆部分应能无障碍地拆装。

4.8 运输及运输贮存

仪器在运输包装状态下，应按 GB/T 11606-2007 的 2.4 试验项目中的低温贮存试验、高温贮存试验、跌落试验和碰撞试验进行试验。试验后，包装箱不应有较大的变形和损伤，受试仪器不应有变形、松脱、涂覆层剥落等机械损伤。全部试验完成后，将仪器置于正常工作条件下进行检验，自动仪器回收率应符合 4.4 的要求，半自动仪器回收率应符合 4.4 的要求。

5 试验方法

5.1 试验条件

5.1.1 试验工作条件

试验条件应符合 4.1 规定。

5.1.2 设备和试剂

除非另有规定，本文件中所用试剂均为分析纯及以上，所有溶液均用三级水制备，三级水按 GB/T 6682—2008 中 4.3 规定方法制备。试验所用试剂如下：

- a) 氢氧化钠标准溶液 (NaOH)；
- b) 亚硫酸钠 (Na₂SO₃)：优级纯；
- c) 过氧化氢 (H₂O₂)：30% 分析纯或以上；
- d) 无水乙醇 (C₂H₅OH)；
- e) 甲基红；
- f) 盐酸 (HCl)
- g) 氮气：(纯度> 99.9%) 流量 1~5 L/min；

- h) 冷凝水：10 °C~ 15 °C，温度波动不超过 2 °C、流量在 3 L/min~ 8 L/min内；
- i) 万分之一天平；
- j) 容量瓶：A级；
- k) 单标线移液管或移液器：A级；

5.1.3 试验准备

亚硫酸钠溶液、3 %双氧水需要现配现用（参见附录A）。亚硫酸钠溶液取样后必须盖紧瓶盖。开机清洗或自检等，让仪器处于正常检测状态。按照仪器使用说明书，仪器/人工设定：试剂添加量、样品量、蒸馏时间、蒸馏功率等参数设定。并放置空的蒸馏管检测空白。

5.2 测量范围

参见附录A，取A样品取 25 mL。

检测条件：加 200 mL稀释后盐酸（保证盐酸原液 5 mL）、准确添加 50 mL~ 100 mL吸收液（不需要预滴定，体积由具体有参照此标准企业确定）、稳定合适流量①的氮气、氢氧化钠标准溶液浓度为0.01 mol/L~ 0.1 mol/L、蒸馏时间不超过 90 min（由参照此标准仪器厂商自己确定蒸馏时间）、冷凝水容许温度 10 °C~ 15 °C，稳定在 2 °C范围内，流量 3 L/min~ 8 L/min。

计算公式见5.4（2）

蒸馏瓶内二氧化硫量范围均可以检测，（在 0.030 mg~ 50 mg二氧化硫量）

注1：由于氮气流量计本身误差非常大，实验室具体氮气流量依据执行该标准的实验室自己设定，以数据稳定为准。

5.3 检出限

空白稳定后加B样品 1 mL，

检测条件：加 200 mL稀释后盐酸（保证盐酸原液 5 mL）、50 mL~ 100 mL吸收液（不需要预滴定，体积由具体有参照此标准企业确定）、稳定合适流量①的氮气、氢氧化钠标准溶液浓度为 0.01 mol/L、蒸馏时间不超过 90 min（由参照此标准仪器厂商自己确定蒸馏时间）、冷凝水容许温度 10 °C~ 15 °C，稳定在 2 °C范围内，流量 3 L/min~ 8 L/min。

合格判断：0 μL < 消耗标准碱体积 > 200 μL

注1：由于氮气流量计本身误差非常大，实验室具体氮气流量依据执行该标准的实验室自己设定。

注2：双氧水空白值消耗标准碱 > 1 mL以上(直接取稀释后双氧水 100 mL滴定)说明双氧水不合格，重新配双氧水。如空白为零，在双氧水中滴入少量盐酸，调整pH值，确保有空白数值滴定出来。

5.4 回收率

检测条件见 5.3。取样品A，2 mL。

仪器稳定运行后，重复测量三次，按式(2)计算二氧化硫含量测量值。

$$X = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.032 \times 1000 \times 1000}{m} \quad \text{-----} \quad (2)$$

式中：

X ——试样中二氧化硫含量（以 SO_2 计），单位为毫克每千克（ mg/kg ）或毫克每升（ mg/L ）；

V ——试样溶液消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（ mL ）；

V_0 ——空白溶液消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（ mL ）；

c ——氢氧化钠滴定液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（ mol/L ）；

0.032——1 mL氢氧化钠标准溶液（1 mol/L ）相当的二氧化硫的质量（ g ），单位为克每毫摩尔（ g/mmol ）；

m ——试样的质量或体积，单位为克（ g ）或毫升（ mL ）。

按式(3)计算回收率回收率。

$$K = \frac{\bar{X}}{X_s} \times 100\% \quad \text{-----} \quad (3)$$

式中：

K ——回收率，单位为（%）；

\bar{X} ——三次测量的亚硫酸钠溶液二氧化硫含量的平均值，单位为毫克每千克（ mg/kg ）或毫克每升（ mg/L ）；

X_s ——亚硫酸钠溶液二氧化硫含量标称值，单位为毫克每千克（ mg/kg ）或毫克每升（ mg/L ）。

注1：由于亚硫酸钠溶液随环境温度变高而含量变低，如果回收率达不到 80%，把已经蒸馏过的样品不动。三角杯重新加同量的双氧水，不加盐酸，再次蒸馏相同时间后再滴定。判断回收率：第二次消耗标准碱体积 < 5%（第一次消耗体积）或 < 0.25 mL。认为二氧化硫蒸馏完全，回收率达标。

5.5 重复性

检测条件见 5.3。取样品A，2mL。

仪器稳定运行后，重复测量六次，按式(4)计算相对标准偏差。

$$RSD = \frac{1}{\bar{X}_n} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_n)^2}{n-1}} \times 100\% \quad \text{-----} \quad (4)$$

式中：

RSD ——相对标准偏差；

X_i ——第*i*次测量值，单位为毫克每千克（ mg/kg ）或毫克每升（ mg/L ）；

\bar{X}_n —— n 次测量值的算术平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）或毫克每升（mg/L）；

n ——测量次数 $n = 6$ 。

5.6 安全试验

按 GB/T 34065-2017 第 6 章相关试验方法进行。

5.7 外观检查

采用目测、手感进行检查。

5.8 运输及运输贮存试验

按 GB/T 11606—2007 中第 15 章~第 18 章的方法进行试验。

6 检验规则

6.1 检验分类

检验分为：

——出厂检验；

——型式检验。

6.2 出厂检验

仪器在出厂前应按表1试验项目进行检验，每台仪器应经检验部门检验合格，并附有产品合格证书后方可出厂。

表 1 出厂检验项目

序号	检验项目	试验检定要求	试验方法
1	检出限	4.3	5.3
2	回收率	4.4	5.4
3	重复性	4.5	5.5
4	安全要求	4.6	5,6
5	仪器外观	4.7	5,7

6.3 型式检验

6.3.1 检验时机，有下列情况之一应按表3检验项目进行型式检验：

- a) 老产品转厂生产和新产品试制定型鉴定；
- b) 正式生产后，如结构、原理、工艺或主要原材料有较大改变，可能影响产品性能时；
- c) 正常生产时，应每三年为周期进行一次检验；
- d) 产品长期停产，恢复生产时；
- e) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时；
- f) 国家质量技术监督机构提出进行型式检验要求时。

6.3.2 型式检验的产品应从出厂检验合格的批次中随机抽取，检验的产品一般不少于三台。

6.3.3 型式检验应按 GB/T 2829—2002 的规定进行,采取一次抽样方案，仪器的检验项目、不合格分类、不合格质量水平（RQL）、判别水平（DL）按表 2 规定进行，批质量以每百单位仪器不合格数表示。

表 2 型式检验

序号	不合格分类	检验项目及章条			不合格质量水平 (RQL)	判别水平 (DL)	抽样方案	
		项目	要求章条	试验方法			样品量 (n)	判定数组 (Ac、Re)
1	A	检出限	4.3	5.3	30	I	3	(0,1)
2		回收率	4.4	5.4				
3		重复性	4.5	5.5				
4		安全要求	4.6	5.6				
5	B	运输及运输贮存	4.8	5.8	65		(1,2)	
6	C	外观	4.7	5.7	100			

6.3.4 若型式检验不合格，应分析原因，采取纠正措施，验证有效后，重新提交检验。若型式检验再次不合格，则对进行抽样的该批产品应停止出厂，再重复上述分析、纠正、验证、重新提交的步骤，直至合格为止。

6.3.5 若型式检验合格，对进行抽样的该批产品可以提交鉴定，定型或出厂、入库。

7 标志和包装

7.1 标志

7.1.1 仪器标志

仪器标志应具有以下内容：

- a) 仪器名称、型号规格；
- b) 额定工作电压、频率；
- c) 制造厂名称、地址；
- d) 商标；
- e) 制造日期、出厂编号及产品尺寸；
- f) 警示标识；
- g) 其他必要的标志。

7.1.2 包装标志

仪器包装应具有以下内容：

- a) 仪器名称及型号；
- b) 制造厂名称及地址；
- c) 商标；
- d) 仪器净重和毛重，单位为（kg）；
- e) 外形尺寸为：长x宽x高，单位为（mm）；
- f) 包装储运图示标志：“易碎物品”“向上”“怕雨”等应符合 GB/T 191—2008 规定，
- g) 出厂编号、包装箱序号、数量及出厂日期。

7.2 包装

7.2.1 仪器包装

仪器包装应符合 GB/T 13384—2008 的规定。

7.2.2 随机文件

应具备以下文件：

- 装箱单；
- 使用说明书；
- 合格证；
- 附备件清单。

8 运输和贮存

8.1 运输

仪器在运输过程中和贮存时应防止汽车运输受到冲击、震动、雨淋、暴晒及辐射。

8.2 贮存

8.2.1 仪器应原箱存放保管，仓库环境温度为 0℃~40℃，相对湿度不大于 85%；仓库内不应存放能引起仪器腐蚀和电气绝缘性降低的有害物质。

8.2.2 仪器贮存期限不应超过两年，超过期限后，应对仪器按产品标准要求抽检。

附录A
(资料性的)
标准溶液配制方法

A.1 制备溶液所需设备

A.1.1 氮气源和气体流量计。

A.1.2 天平：分度值 0.001 g。

A.1.3 A级玻璃量器：1 000 mL容量瓶、500 mL、250 mL、100 mL容量瓶、5 000 mL试剂瓶、500 mL烧杯、50 mL烧杯、标定后的碱式滴定管、10 mL刻度移液管、5 mL刻度移液管、1 mL移液器。

A.2 氢氧化钠标准溶液

氢氧化钠标准溶液（0.01 mol/L）：按照 GB/T 601 配制并标定，或经国家认证授予标准物质证书的标准滴定溶液。

A.3 过氧化氢溶液

量取质量分数为 30 %的过氧化氢 100 mL，加水稀释至 1 000 mL，临用时现配。

A.4 盐酸溶液

量取盐酸（ $\rho_{20}=1.19$ g/mL）125 mL，缓缓倾入 4.5 L水中，边加边搅拌，继续加水定容至 5 L。或人工分别加 10 mL(6 mol/L)盐酸和 200 mL~500 mL水。

A.5 甲基红乙醇溶液指示剂

称取甲基红指示剂 0.25 g，溶于 100 mL无水乙醇中，充分溶解后取 3 mL指示剂至A.3的过氧化氢溶液中。

A.5 亚硫酸钠溶液

A样品配置：称取亚硫酸钠 2 g，定容至 500 mL水中，充分溶解和摇匀作为测试样品，临用时现配且保持密封，取完样后拧紧瓶盖密闭。

该物质二氧化硫理论含量在 2031 mg/kg,扣除 4 %杂质及水分，实际含量定为 1950 mg/kg 。

B 样品配制：把样品 A 稀释 60 倍（1 mL 样品 A 注入到 59 g 水中）实际含量在 33 mg/L。

