

上海市食品接触材料协会团体标准

食品接触材料及制品高锰酸钾消耗量的测定 自动滴定仪法

Food contact materials and products, Determination of potassium permanganate consumption, Automatic titrator method

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

上海市食品接触材料协会 发布

前 言

本文件参照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。

本文件由上海市食品接触材料协会提出。

本文件由上海市食品接触材料协会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本标准为首次发布。

食品接触材料及制品高锰酸钾消耗量的测定自动滴定仪法

1 范围

本文件规定了食品接触材料及制品高锰酸钾消耗量的测定自动滴定仪的测定方法。
本文件适用于食品接触材料及制品高锰酸钾消耗量自动滴定仪法的测定。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 5009.156 食品安全国家标准食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则

GB 31604.1 食品安全国家标准食品接触材料及制品迁移试验通则

GB 31604.2 食品安全国家标准食品接触材料及制品高锰酸钾消耗量的测定

3 原理

试样浸泡液在酸性条件下，用高锰酸钾标准溶液滴定，根据样品消耗的滴定液的体积计算试样中高锰酸钾消耗量。

4 试剂和材料

4.1 试剂

4.1.1 硫酸（ H_2SO_4 ）：分析纯。

4.1.2 高锰酸钾（ KMnO_4 ）：分析纯。

4.1.3 水：GB/T 6682 规定的二级水。

4.2 试剂配制

4.2.1 硫酸溶液（1+2）：取硫酸 100 mL 小心加入 200 mL 水中，混匀。

4.2.2 0.04%高锰酸钾溶液：称取 0.4 g 高锰酸钾，加水溶解至 1000 mL。

4.2.3 草酸标准溶液 $[\text{c}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.1 \text{ mol/L}]$ ：按 GB/T 601 配制与标定或商品化产品。

4.2.4 草酸标准溶液 $[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.01 \text{ mol/L}]$: 吸取 10.0 mL 草酸标准溶液 $[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.1 \text{ mol/L}]$, 置于 100 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度。

4.3 标准品

高锰酸钾标准溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}]$: 按GB/T 601配制与标定或商品化产品。

4.4 标准溶液配制

高锰酸钾标准溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.01 \text{ mol/L}]$: 吸取10.0 mL高锰酸钾标准溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}]$, 置于100 mL容量瓶中, 用水定容至刻度。

5 仪器和设备

5.1 高锰酸钾消耗量自动滴定仪: 工作平台(检测区和样品区)、自动进样单元、试剂添加单元、检测单元和数据处理单元。也可使用其他符合要求的自动滴定仪。

5.2 天平: 分度值为 0.1 mg。

5.3 样品杯: 一体石英杯, 直径 55 mm×高 88 mm。

5.4 实验室其他常用仪器和设备。

5.5 自动滴定仪应工作环境温度在 15℃—30℃之间, 湿度不大于 70 %; 房间必须通风良好, 不得有腐蚀性气体。空调等排风、通风设施禁止直对仪器吹风。

5.6 试验之前需要确认样品杯中加入磁力搅拌子, 防止暴沸。

6 分析步骤

6.1 采样方法

按照GB 5009.156操作。

6.2 试样的清洗

按照GB 5009.156操作。

6.3 试样的食品模拟物及模拟条件的选择

按相应的产品标准操作。

6.4 试样的迁移实验预处理方法

按照GB 5009.156操作。

6.5 试样的测定

6.5.1 测试准备

空压机输出压力调节为 0.45 MPa；打开电脑电源，打开仪器电源，仪器开机初始化；将高锰酸钾、草酸、硫酸试剂管分别插入对应的配置好足量的试剂瓶中，输入各试剂体积；完成管路润洗。

6.5.2 样品杯的处理

取100 mL水，放入石英样品杯中，加入5 mL硫酸（1+2）、0.04 %高锰酸钾溶液5 mL，煮沸5 min，倒去，用水冲洗备用。

6.5.3 样品的放置

准确吸取100.0 mL水浸泡液（可根据实际情况调整取样量）于上述处理过的样品杯中，样品杯加入磁力搅拌子，置于高锰酸钾消耗量自动滴定仪的样品位上。

6.5.4 仪器运行

自动进样单元将样品移动至预热位，样品预热至（60 ± 2）℃。自动进样单元将样品移动至加热位，试剂添加单元向刚放入加热位的样品杯中自动加入5 mL硫酸（1+2）及10.0 mL高锰酸钾标准滴定溶液（0.01 mol/L），准确煮沸5 min后，冷却1 min后自动加入10.0 mL草酸标准滴定溶液（0.01 mol/L）。颜色识别检测器、光源和均质机构开启。以高锰酸钾标准滴定溶液（0.01 mol/L）滴定至微红色，0.5 min内不褪色。自动滴定仪记录高锰酸钾标准滴定溶液的滴定体积。

另取100 mL水替代样品，按照6.5.4步骤进行空白试验，空白试验应与样品同批次测定。

6.5.5 清洗关机

当日测试完成后，点击关闭软件按钮，完成清洗关机程序。

7 分析结果的表述

7.1 试样中高锰酸钾消耗量的计算

试样中高锰酸钾消耗量按式（1）进行计算：

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 31.6 \times V}{V_3 \times S} \dots\dots\dots (1)$$

式中：X——试样中高锰酸钾消耗量，单位为毫克每千克（mg/dm²）；
 V₁——试样浸泡液滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积，单位为毫升（mL）；
 V₂——试剂空白滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积，单位为毫升（mL）；
 c——高锰酸钾标准滴定液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
 31.6——与 1.00 mL 的高锰酸钾标准滴定溶液[C(1/5KMnO₄)=0.01mol/L]相当的高锰酸钾的质量，单位为（mg）。
 V——试样浸泡液总体积，单位为毫升（mL）；
 V₃——测定用浸泡液的体积，单位为毫升（mL）；
 S——与浸泡液接触的试样面积，单位为平方分米（dm²）；

7.2 实际使用情形试样中高锰酸钾消耗量的计算

当按实际使用情形计算试样中高锰酸钾消耗量时，按式（2）计算：

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 31.6 \times V}{V_3 \times S} \times \frac{S_2}{V_4} \times 1000 \dots\dots\dots (2)$$

式中：X——按实际使用情形计算试样的高锰酸钾消耗量，单位为毫克每升（mg/L）或毫克每千克（mg/kg）；

V_1 ——试样浸泡液滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——试剂空白滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c ——高锰酸钾标准滴定液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

31.6——与 1.00 mL 的高锰酸钾标准滴定溶液[C(1/5KMnO₄)=0.01mol/L]相当的高锰酸钾的质量，单位为（mg）；

V ——试样浸泡液总体积，单位为毫升（mL）；

V_3 ——测定用浸泡液的体积，单位为毫升（mL）；

S ——与浸泡液接触的试样面积，单位为平方分米（dm²）；

S_2 ——试样实际包装接触面积，单位为平方分米（dm²）；

V_4 ——试样实际包装接触体积或质量，单位为毫升（mL）或克（g）；

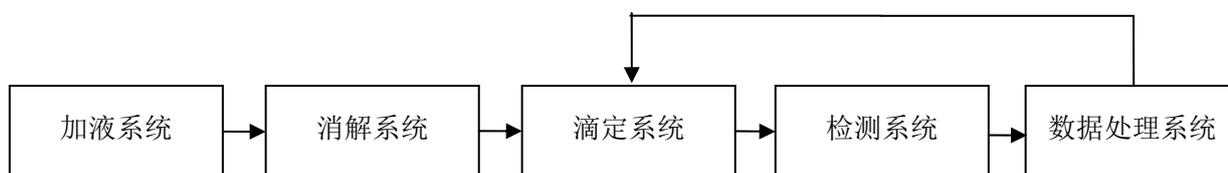
1000——换算系数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

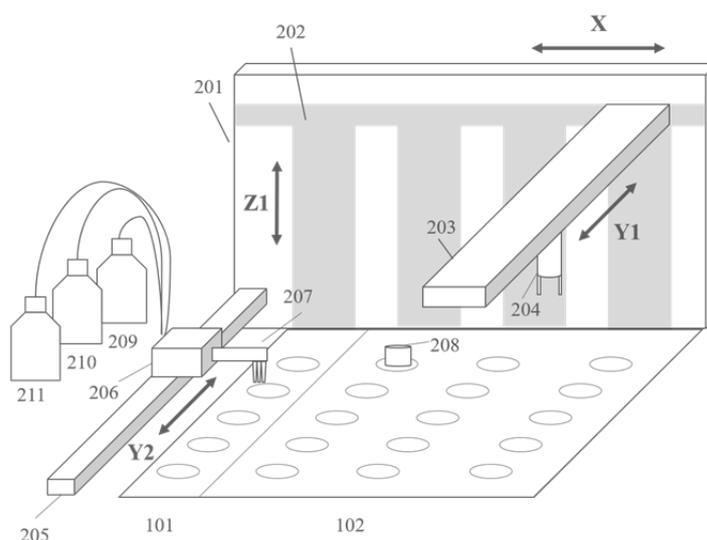
8 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

附录 A
(资料性附录)



图A.1 高锰酸钾消耗量自动滴定仪组成示意图



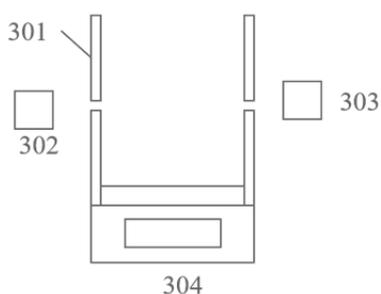
说明:

工作平台: 101 检测区, 102 样品区

自动进样单元: 201 固定面, 202 轨道, 203 移动臂, 204 垂直移动臂

试剂添加单元: 205 固定臂, 206 直线滑台, 207 加液滴定端, 208 样品杯, 209~211 试剂储存罐

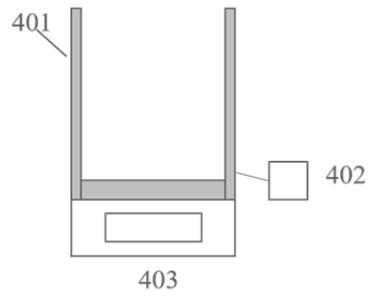
图A.2 高锰酸钾消耗量自动滴定仪示意图



说明:

301 内壁, 302 颜色识别检测器, 303 光源, 304 均质机构

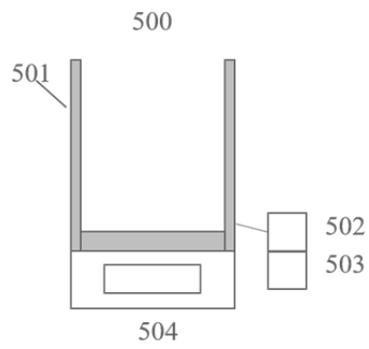
图A.3 检测区滴定位示意图



说明:

401 加热装置, 402 温控装置, 403 均质机构

图A.4 检测区样品预热位示意图



说明:

501 加热装置, 502 温控装置, 503 计时器, 504均质机构

图A.5 检测区样品加热消解位示意图

附 录 B
(资料性附录)
高锰酸钾消耗量自动滴定仪的校准

B.1 计量特性

仪器的计量特性如表 1 所列：

表 1 计量特性技术要求

项目	技术要求
温度偏差 (°C)	±2.0
煮沸时间计时误差 (s)	±10
示值误差 (%)	±10
重复性 (%)	≤3
注：以上计量特性仅供参考。不作为判定依据。	

B.2 校准条件

B.2.1 校准环境条件

B.2.1.1 环境温度：(15~35) °C。

B.2.1.2 相对湿度：不大于 85 %。

B.2.1.3 电源：交流(220±22) V, (50±0.5) Hz。

B.2.2 校准用计量器具及其他设备

B.2.2.1 亚硝酸盐溶液标准物质：标称值 1 000 μg/mL (以 NO_2^- 计)， $U_{rel} \leq 2\%$ ($k=2$)，基体 (V/V) H_2O 。

B.2.2.2 纯水：满足 GB/T6682-2008 分析实验室二级用水要求。

B.2.2.3 数字温度计：测量范围 (50~120) °C，最大允许误差不超过±0.5 °C。

B.2.2.4 电子秒表：分辨力≤0.1 s，最大允许误差不超过±0.10 s/h。

B.2.2.5 单标线吸量管、单标线容量瓶：A 级。

B.3 校准项目和校准方法

B.3.1 温度偏差

启动设备预热，稳定 10 min，将数字温度计插入加热消解位中的空白样品，沸腾后读取 1 个读数，之后每间隔 1 min 读取一次，共读取 3 次，求其算术平均值 \bar{T}_1 。按式 (3) 计算温度示值误差 (ΔT_1)。

$$\Delta T_1 = T_0 - \bar{T}_1 \dots \dots \dots (3)$$

式中： ΔT_i ——第*i*孔的温度偏差， $^{\circ}\text{C}$ ；
 T_0 ——加热消解位的设定温度， $^{\circ}\text{C}$ ；
 \bar{T}_i ——该孔的平均值， $^{\circ}\text{C}$ 。

B.3.2 煮沸时间计时误差

待仪器稳定后，空白样品放入样品杯，沸腾时开始计时。系统计时5 min 后取出样品杯时，停止计时，记下秒表时间。按式（4）求出消解时间计时误差（ Δt ）。

$$\Delta t = t_0 - t \dots\dots\dots (4)$$

式中： Δt ——煮沸时间计时误差，s；
 t_0 ——煮沸时间设定值，s；
 t ——煮沸时间测量值，s。

B.3.3 示值误差

待仪器稳定后，按照仪器使用说明书要求调试。依次加入浓度为0.5、2.5、5、10、20 mg/L的亚硝酸盐标准溶液（以 NO_2^- 计）样品，按照6.5.2步骤进行试验，自动滴定仪记录试样滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积 V_5 和试剂空白滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积 V_6 ，各浓度点重复测量3次。

亚硝酸盐和高锰酸钾在酸性条件下其反映机理如式（5）：



根据公式（6）计算亚硝酸盐溶液（以 NO_2^- 计）的浓度 c 。

$$c = (V_5 - V_6) \times c_1 \times 46.01 \times 5 \dots\dots\dots (6)$$

式中： c ——亚硝酸盐溶液（以 NO_2^- 计）的测定值，mg/L；
 V_5 ——试样滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积，mL；
 V_6 ——试剂空白滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积，mL；
 c_1 ——高锰酸钾标准滴定液的实际浓度，mol/L；
 46.01 —— NO_2^- 的相对分子质量。

各浓度点重复测量3次，求得算术平均值。按公式（7）、（8）计算示值误差（ Δc_r ）。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中： Δc_r ——示值误差；
 \bar{c} ——3次测量结果的算术平均值，mg/L；
 c_s ——亚硝酸盐标准溶液（以 NO_2^- 计），mg/L；

B.3.4 重复性

浓度为5 mg/L的亚硝酸盐标准溶液（以 NO_2^- 计）样品按照6.5.2步骤进行试验进行测量，重复7次，按公式（9）计算重复性（ s_r ）。

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{c}} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

式中： s_r ——重复性；
 c_i ——第*i*次测量值，mg/L；
 \bar{c} ——测量值的算术平均值，mg/L；

n ——测量次数， $n=7$ 。
