

回流法测定食品中二氧化硫残留量

周石洋¹, 陈 玲²

(1 重庆市邦明食品有限公司 重庆 400036; 2 西南大学 重庆 400715)

摘 要:食品中二氧化硫残留量的测定方法有多种,通过对蒸馏法进行创新,采用回流法,用硫代硫酸钠反滴定来测定食品中二氧化硫残留量。其操作步骤简单,回收率高,适用于食品中二氧化硫残留量的测定,应用更广泛。
关键词:食品;二氧化硫;回流法;硫代硫酸钠;测定
中图分类号:TS207.3 **文献标识码:**A **国家标准学科分类代码:**550.1030

Reflux method determination of sulfur dioxide residues in foods

Zhou Shiyang¹, Chen Ling²

(1 Chong Qing Shi Bang Ming Food Co., Ltd., Chongqing 400036, China;
2 Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: sulfur dioxide residues in foods determination method has many kinds, based on innovation by distillation, reflux method, sodium thiosulfate for back titration for determination of sulfur dioxide residues in foods. The operation process is simple, high recovery rate, is suitable for the determination of sulphur dioxide in food, more extensive application.
Key words: food; sulfur dioxide; extraction; sodium thiosulfate; determination of

1 引 言

我国允许使用的漂白剂,主要包括亚硫酸钠(Na_2SO_3)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3)、低亚硫酸钠又名保险粉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)、焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)、焦亚硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$)和硫磺燃烧生成的二氧化硫。这些漂白剂用于食品中解离成亚硫酸,亚硫酸有还原性,显示漂白、脱色、防腐和抗氧化作用。但用量过大会破坏食品的营养成份并对人体产生损害。食品中二氧化硫及亚硫酸盐的测定方法有多种,如盐酸副玫瑰苯胺光度法、中和滴定法、蒸馏法、高效液相色谱法和极谱法等。而通常使用蒸馏法测定食品中二氧化硫残留量,但其回收率不高,通过多蒸馏法改进,采用回流法用硫代硫酸钠反滴定法来测定食品中二氧化

硫残留量,其回收率比蒸馏法要高得多^[1-11]。

2 材料与方法

2.1 实验材料

碘标准溶液 $C(1/2\text{I}_2) = 0.0100 \text{ mol/L}$: 将碘标准溶液 ($C(1/2\text{I}_2) = 0.100 \text{ mol/L}$) 用水稀释 10 倍,按 GB601 标定其准确浓度;
硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0.0100 \text{ mol/L}$]: 将硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0.100 \text{ mol/L}$] 用水稀释 10 倍,按 GB601 标定其准确浓度;可溶性淀粉;全套玻璃回流器、碱式滴定管;样品处理:固体样品用刀切或剪刀剪成碎末后,拌均匀,称取 5.00 g 样品(样品量可根据残留量含量高低而定),液

体样品可直接吸取5.0~10.0 mL,置于500 mL圆底烧瓶中。

2.2 测定方法

2.2.1 蒸馏法(GB/T 5009.34)

将称好的样品置入圆底烧瓶中,加入250水,装入冷凝装置,冷凝管下端应插入碘量瓶中的25 mL乙酸铅(20 g/L)吸收液中,然后,在蒸馏瓶中加入10 mL盐酸(1+1),立即盖塞加热蒸馏,当蒸馏液约200 mL时,使冷凝管下端离开液面,再蒸馏1 min,用少量蒸馏水冲洗插入乙酸铅溶液中的装置部分,在检测样品的同时要做空白试验,在取下的碘量瓶中依次加入10 mL浓盐酸、1 mL淀粉指示液,摇匀之后用碘标准溶液滴定至变蓝且在30 s内不退色为止。

2.2.2 回流法

将称取的试样置于圆底蒸馏瓶中,加100 mL蒸馏水和加少许可溶性淀粉,再加过量的碘标准溶液(根据样品中二氧化硫含量来控制加入的量),在蒸馏瓶中加入10 mL盐酸(1+1),装好回流装置,加热回流10 min左右,停止回流,冷却。将回流液过滤,用蒸馏水清洗滤渣3次。过滤完毕后的滤液,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至变蓝变为无色,且在30 s内不回变蓝色,及为终点。

2.2.3 回流法结果计算:

$$X = \frac{(V_1 - V_2 + V_3) \times C \times M \times 10^3}{2m}$$

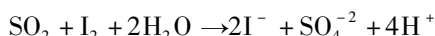
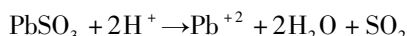
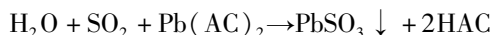
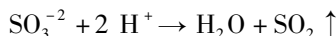
式中:X为试样中二氧化硫总含量,单位为毫克每千克(mg/kg); V_1 为过量碘标准溶液(0.0100 mol/L)的体积,单位为毫升(mL); V_2 为滴定试样所用硫代硫酸钠标液(0.0100 mol/L)的体积,单位为毫升(mL); V_3 为滴定试剂空白所用硫代硫酸钠标液(0.0100 mol/L)的体积,单位为毫升(mL);C为碘标准溶液的浓度, mol/L;M为二氧化硫的摩尔质量(64 g/mol),单位为克/摩尔(g/mol);m为试样质量,单位为克(g)。

3 结果与讨论

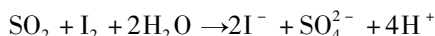
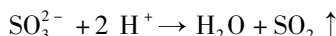
3.1 实验原理与测定步骤

3.1.1 蒸馏法是在密闭容器中,对试样进行酸

化并加热蒸馏,以释放出其中的二氧化硫,释放物用乙酸铅溶液吸收,吸收后用酸液酸化,再以碘标准溶液滴定,根据所消耗的碘标准溶液量计算出试样中二氧化硫含量。其反应方程式为:



而回流法是在密闭容器中,加入过量的碘标准溶液和少许淀粉,对样品直接进行加热回流,释放出来的二氧化硫直接与碘标准溶液反应,生成稳定的硫酸根,过量的碘标准溶液用硫代硫酸钠标准滴定,根据硫代硫酸钠标液消耗量间接计算出试样中二氧化硫含量。其反应方程式为:



$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (过量的碘标准溶液用硫代硫酸钠滴定)

从上述的原理及操作步骤可知,回流法不仅步骤少些,操作也简单不少,而且也减少了乙酸铅吸收和释放二氧化硫过程,因为在释放二氧化硫过程中,由于释放速度非常快,操作起来不方便,故使实验结果偏低。

3.2 方法对比性试验

为了对比其方法,设计了两组试验:一种是直接配制一定浓度的 Na_2SO_3 溶液,分别吸取,0,10,20,30,40 mL用下述3种方法进行滴定。及直接滴定法、蒸馏法、回流法,分别记录标准溶液的消耗体积数,用直接滴定法作为标准值,与两种方法相对应的标准溶液消耗体积数进行比较,分析数据见表1。

由表1数据可以看出,蒸馏法的平均回收率为84.05%,而回流法的平均回收率为99.53%,回收率比蒸馏法提高了15%。

3.3 加标回收试验

为了进一步证明回流法能有效提高分析结果的准确性,对8个样品进行加标回收试验,并比较两种方法加标后的回收率,分析结果见表2。

表 1 两种方法对比试验一

		测定方法				回收率	
编号	样品体积	直接滴定法	蒸馏法	回流法		蒸馏法 $V_2/V_1\%$	回流法 $V_3 - V_4/V_1\%$
		消耗碘液 体积 V_1	消耗碘液 体积 V_2	加入碘液 体积 V_3	消耗硫代硫酸钠 体积 V_4		
1	0	0	0	40	40	—	—
2	10	8.40	7.06	40	31.67	84.0	99.2
3	20	16.80	14.10	40	23.27	84.0	99.6
4	30	25.20	21.17	40	14.89	84.0	99.6
5	40	33.60	28.30	40	6.51	84.2	99.7
平均值						84.05	99.53

表 2 两种方法加标回收率比较

样品名称	加标量		测定值		回收率/%	
	蒸馏法	回流法	蒸馏法	回流法	蒸馏法	回流法
葡萄酒	50	50	42.12	49.82	84.24	99.64
野山椒	50	50	42.14	49.78	84.28	99.56
白糖	50	50	41.97	49.87	83.94	99.74
粉条	50	50	41.99	49.86	83.98	99.72
竹笋	50	50	41.99	49.87	83.98	99.74
枸杞	50	50	42.21	49.84	84.42	99.66
饼干	50	50	42.04	49.79	84.08	99.58
蘑菇罐头	50	50	42.22	49.86	84.44	99.72
平均值					84.17	99.67

由表 2 数据可以看出,蒸馏法的平均回收率为 84.17%,而回流法的平均回收率为 99.67%。这主要是由于回流法中二氧化硫损失的要少得多,故其测定结果更接近真实值。

3.4 测定中的限检量、相对标准偏差

在选定的条件下,直接配制不同浓度的

Na₂SO₃ 标准溶液,Na₂SO₃ 溶液浓度控制在 0.10~0.70 mg/kg 范围内,其测定的数值关系见表 3。

表 3 不同浓度 Na₂SO₃ 标准溶液的测定值

Na ₂ SO ₃ 标准溶液浓度 (mg/kg)	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
测定值 (mg/kg)	0.087	0.186	0.299	0.398	0.498	0.598	0.697
回收率 (%)	87.0	93.0	99.7	99.5	99.6	99.7	99.6

对浓度为 0.30 mg/kg 的亚硝酸钠标准溶液

进行 10 次平行测定,所得该方法的相对偏差为

1.5% (标准规定 $\leq 10\%$),该方法在本本次实验中限检量为 0.30 mg/kg,其回收率在 99% 以上。

3.5 食品中其他物质对测定的影响

实验中研究了一些对二氧化硫残留量测定有影响的常见物质,在相对误差小于 5% 的条件下,对于 Na₂SO₃ 浓度为 0.30 mg/kg 的标准溶液进行实验,其中 Mg²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Cl⁻、Hg²⁺、Al³⁺、K⁺、NO₃⁻、Na⁺、Ca²⁺、Ni²⁺、SO₄²⁻、Mn²⁺、Co²⁺ 对结果没有任何影响;山梨酸钾、乳酸链球菌素、双乙酸钠、三聚磷酸钠、醋酸、柠檬酸、脱氢

乙酸钠、核苷酸二钠(I+G)、阿斯巴甜(含苯丙氨酸)、乳酸对结果也没有影响;VC、Fe³⁺、Fe²⁺、S₂O₃²⁻、NO₂⁻ 等具有氧化还原性的物质对测定结果存在影响,在测定前必须对样品进行处理,除去能与碘单质和碘离子起反应的物质。

3.6 样品二氧化硫残留量的测定

随机抽取 8 个样品,按照滴定法的方法进行二氧化硫残留量的测定(平行测定 10 次,取平均值),其结果见表 4。

表 4 样品的测定结果

测定方法	葡萄酒	野山椒	白糖	粉条	竹笋	枸杞	饼干	蘑菇罐头
蒸馏法(mg/kg)	115.2	48.8	75.1	68.5	34.8	207.7	67.2	22.9
RSD(%)	1.5	1.6	1.5	1.4	1.6	1.4	1.5	1.5

4 结 论

通过对蒸馏法测定二氧化硫残留量研究,并加以创新,采用回流法测定二氧化硫残留量,实验结果显示,其方法在测定食品中二氧化硫残留量时,回收率高,操作步骤简单,在应用上更为广泛。

参考文献

[1] 张文德,郭忠,孙仕萍. 食品中亚硫酸盐测定方法的改进[J]. 中国食品卫生杂志, 2004(6): 504-508.

[2] 何红梅,薛则尧,曹小彦. 碘吸收滴定法测定食品中二氧化硫残留量[J]. 食品与机械, 2006(03): 141-143.

[3] 李英,王成云. 食品中亚硫酸盐的检测[J]. 湘潭师范学院学报(自然科学版), 2001(01): 16-23.

[4] 吕华乙. 食品中二氧化硫测定方法的改进[J]. 实用预防医学, 2006(06): 1629-1629.

[5] 陈飞东,戴志远. 食品中亚硫酸盐测定方法的研

究进展[J]. 食品研究与开发, 2006(8): 139-142.

[6] 蔡璇,李达. 葡萄酒中二氧化硫含量的快速测定[J]. 化学分析计量 2007(6): 20-21.

[7] 周德庆,张双灵,辛胜昌. 亚硫酸盐在食品加工中的作用及其应用[J]. 食品科学, 2004, 25(12): 198-201.

[8] 黎永杰,赵美萍,常文保. 食品中亚硫酸盐的检测方法研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(5): 99-105.

[9] 王丽丽,纪淑娟,李顺,等. 食品中二氧化硫及亚硫酸盐的作用与检测方法[J]. 食品与药品, 2007, 9(2): 64-66.

[10] 芦晓芳,王颖莉,杜慧玲,等. 电导滴定法测定食品中二氧化硫残留量[J]. 现代食品科技, 2010(11): 1289-1292.

[11] 张双灵,赵奎浩,周德庆,等. 水产品中亚硫酸盐的安全性及残留状况检[J]. 现代食品科技, 2009(3): 60-62.

作者简介

周石洋,本科,主要研究方向为食品化学研究。
E-mail:zhoushiyang520@126.com