

# 酸碱滴定法测定食品中二氧化硫的方法验证及应用实例分析

邓雄鹰

(广西河池市疾病预防控制中心, 广西 547000)

**摘要:** 为验证在本实验室条件下采用充氮蒸馏-酸碱滴定法测定食品中二氧化硫含量的准确性与可靠性, 本文对《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》(GB 5009.34-2022) 第一法酸碱滴定法进样方法验证, 通过优化充氮流量、加热条件, 以及简化冷却循环水装置的方式, 分别对试剂空白、检出限、精密度和准确度等参数进行验证。实验结果证实在此条件下, 能够达到标准方法的各项技术指标要求, 具备开展此项检测的能力。再对 30 份食药同源物进行实测分析, 超标样品经第三方比对, 结果均满意。该方法操作较为简便, 对设备环境要求不高, 性价比适宜, 适合在基层检验机构推广; 同时也建立了一个食品新国标检测方法验证的案例模板, 供读者参考。

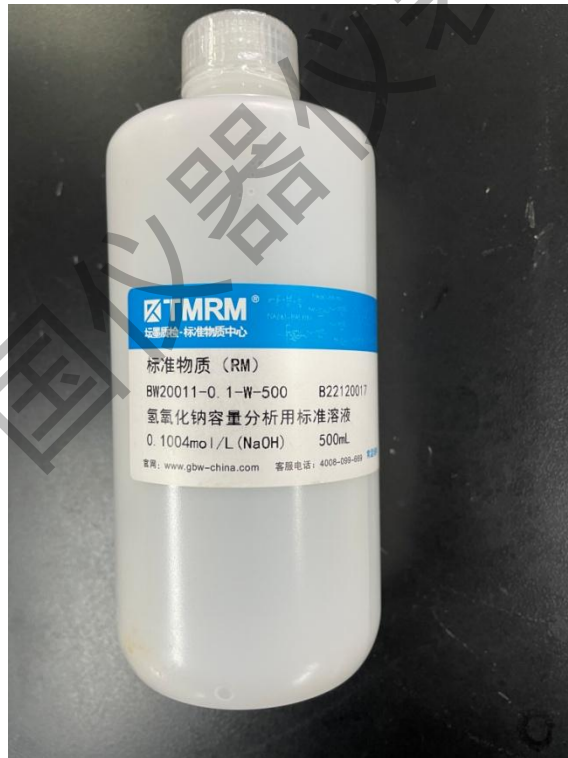
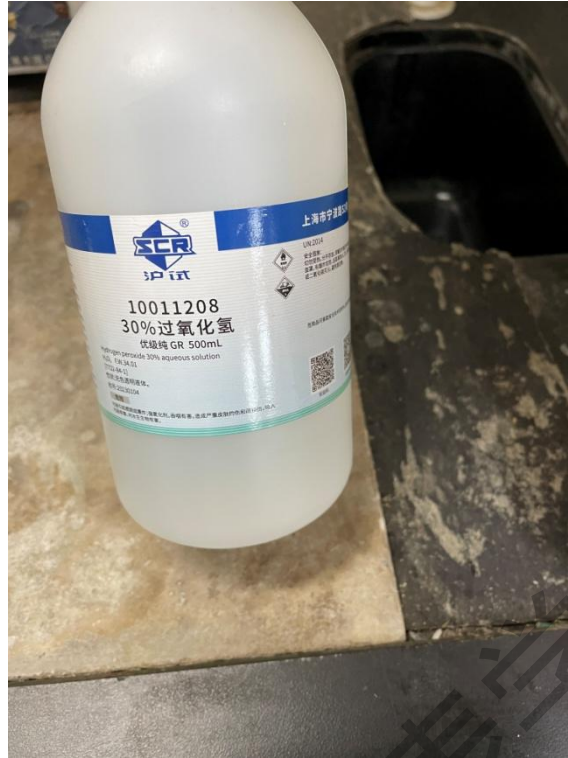
**关键词:** 方法验证; 二氧化硫; 检出限; 精密度; 准确度; 实例分析

## 1 材料与方

**1.1 原理:** 试样在酸性条件下, 通过加热充氮气蒸馏使样品中的亚硫酸盐等物质释放二氧化硫, 用过氧化氢溶液吸收蒸馏物, 氧化生成硫酸, 以氢氧化钠标准溶液滴定, 根据氢氧化钠的消耗量计算试样中二氧化硫的含量。

**1.2 适用范围:** 适用于液态、固态和半流体食品中二氧化硫的测定。

**1.3 试剂与标准品:** 按照 GB5009.34-2022 第一法配制, 氢氧化钠标准滴定溶液为采购的有证标准物质 (部分试剂及标液见下图)



**1.4 仪器和设备：** 玻璃充氮蒸馏装置（包括 1000ml 双开口的圆底烧瓶 1 个、竖式回流冷凝器 1 个、带刻度具塞分液漏斗 1 个、100 锥形瓶 30 个、控温电热套 1 个，氮气源、气体流量器），电子天平，25ml、50ml 滴定管，粉碎机。

**1.5 实验方法：** 充氮蒸馏装置的组装（见下图）；图一为标准方法里提供的蒸馏装置示

意图；图二为改进后的简易蒸馏装置图，氮气源采用高纯氮气（99.999%），分压调至 0.1-0.2MPa，通过分压阀转换连接透明载气软管，接入气体流量器，进一步调低氮气压力至 1.5L/min，最后接入刻度分液漏斗下部连体的氮气流入口，通过连体的玻璃管插入圆底烧瓶中的液面下；从分液漏斗上部加入 10 毫升盐酸溶液后，密闭活塞旋钮，同时打开电热套加热装有样品水溶液的圆底烧瓶至沸，保持微沸 1.5 小时，氮气即可在液面下吹扫出生成的二氧化硫，通过二氧化硫导气管进入吸收液瓶内液面下反应生成硫酸。吸收瓶内预先装好 50 毫升 3%过氧化氢，且用 0.01mol/L 氢氧化钠调成黄色。蒸馏结束，将吸收液放冷后摇匀，用 0.01mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至黄色 20 秒不褪色。试样中二氧化硫含量的计算公式如下：

试样中二氧化硫的含量按式(1)计算：

$$X = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.032 \times 1\,000 \times 1\,000}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

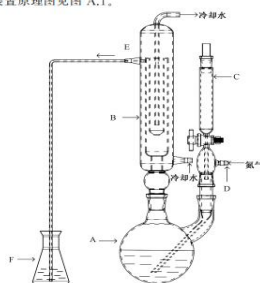
- X —— 试样中二氧化硫含量(以 SO<sub>2</sub> 计),单位为毫克每千克(mg/kg)或毫克每升(mg/L)；
- V —— 试样溶液消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL)；
- V<sub>0</sub> —— 空白溶液消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL)；
- c —— 氢氧化钠滴定液的摩尔浓度,单位为摩尔每升(mol/L)；
- 0.032 —— 1 mL 氢氧化钠标准溶液(1 mol/L)相当的二氧化硫的质量(g),单位为克每毫摩尔(g/mmol)；
- m —— 试样的质量或体积,单位为克(g)或毫升(mL)。

计算结果保留三位有效数字。

GB 5009.34—2022

附录 A  
酸碱滴定法蒸馏仪器装置原理图

酸碱滴定法蒸馏仪器装置原理图见图 A.1。



说明：  
A —— 圆底烧瓶；  
B —— 立式回流冷凝管；  
C —— (带刻度)分液漏斗；  
D —— 连接氮气流入口；  
E —— SO<sub>2</sub> 导气口；  
F —— 接收瓶。

图 A.1 酸碱滴定法蒸馏仪器装置原理图

图一 标准方法中的蒸馏装置示意图



图二 本法改进后的蒸馏装置示意图

## 1.6 方法改进及优化

1.6.1 冷凝水温度优化：标准方法要求通入冷凝水温度 $<15^{\circ}\text{C}$ ，本法采用冷却水管直接接入自来水，通过加长接入水管的长度，缠绕多圈后置于水盆中，在水盆中加入大量的冰块制成

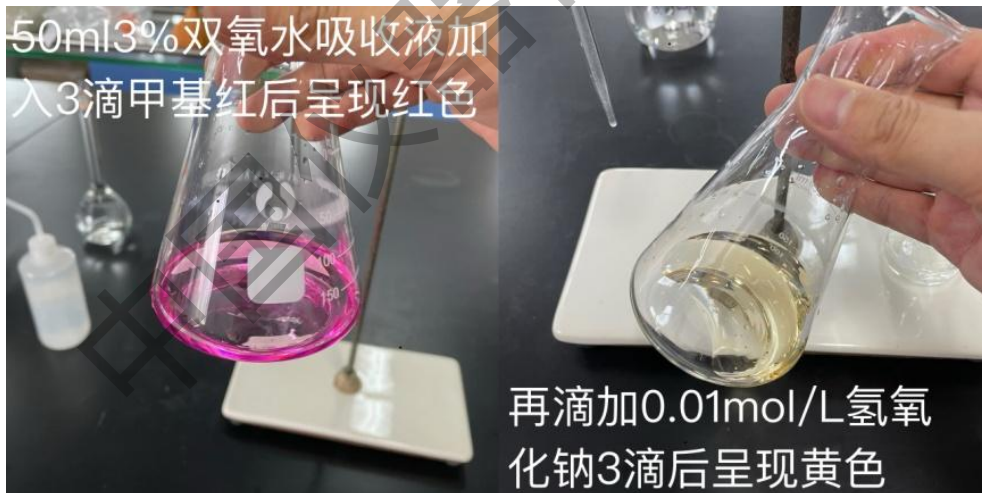
低温冰水浴环境，以长距离冷却水管泡于冰水浴的方式对接入循环的管内自来水进行降温，水温能达到 20℃ 以下，经过加标回收验证，测试结果能够达到要求。

**1.6.2 加热条件优化：**根据标准方法要求，蒸馏时应尽快加热至沸，并保持微沸 1.5 小时。由于同时通入氮气，液面一直会有气泡产生，无法判断是通氮气还是加热至沸造成。通过先不通氮气加热至沸调节电热套温度控制设置，并保持此设置，在相同条件下加热蒸馏进行样品测定可达到最佳回收率。

**1.6.3 氮气流量优化：**标准方法给出氮气流量为 1-2 L/min，实际操作过程中发现，流量过低会影响二氧化硫吹出，使回收率偏低，流量过大又会使圆底烧瓶的溶液沸泡剧烈，样品溶液飞溅粘于内壁上，也会造成回收率不稳定。通过多次试验发现流量适宜时（本法最宜流量为 1.5 L/min），上述两种情况影响最小，能够达到最佳回收率。

## 2 方法验证结果

**2.1 空白及检出限：**量取 35 毫升纯水于 1000ml 圆底烧瓶中，加入纯水 250 毫升，水样酸化后按上述方法操作 6 次，空白消化氢氧化钠标准溶液均为 0 毫升。检出限以滴定管最小刻度体积计算，样品称样量为 35 g，氢氧化钠标准溶液浓度为 0.01 mol/L 时，检出限为 1 mg/kg，定量限以 10 倍检出限计算，定量限为 10 mg/kg。（滴定色见下图）



### 2.2 准确度（空白加标回收率）

2.2.1 临用时按如下方法配制 1000 mg/L 二氧化硫标准溶液，称取 2.0 g 亚硫酸氢钠溶于 200 mL 四氯汞钠吸收液中放置过夜，上清液用滤纸过滤后，用硫代硫酸钠标准溶液标定其准确浓度。标定后用四氯汞钠吸收液将该二氧化硫标准稀释至 1000 mg/L 待用。

2.2.2 按照低中高三个浓度组，分别在空白中加入二氧化硫标准溶液 50mg/L，500mg/L，1000mg/L 同方法条件下蒸馏测定 6 次，计算其回收率。

2.3 精密度：按照低中高三个浓度组，测量空白加标回收率 6 次，计算其相对标准偏差（RSD%）。结果见下表：

### 食品类检验原始记录

样品受理编号：验证-2023-4.		样品名称：模拟样品.						
检验项目：二氧化硫.		检测地点：样品处理室、理化室2.						
检验及完成日期： 年 月 日.		检测环境： ℃ %RH.						
使用仪器：电子天平.		使用仪器：酸式滴定管.						
仪器编号：07.09.059.		仪器编号：2.						
检测依据：GB 5009.34-2022.		检验方法：酸碱滴定法.						
标准物质溶液.	一、氢氧化钠容量分析用标准溶液 BW20011-0.1-π-500 研制单位：标准质检. 产品编号：B22120017 浓度：0.1004mol/L 规格：500ml/瓶 效期：20221223-20240622.							
	二、0.01mol/L氢氧化钠标准滴定使用液：准确吸取标准原液50.00ml，用无二氧化碳纯水定容至500ml，混匀.							
样品处理.	按照标准方法要求操作，采用粉碎机均质样品，准确称取均质样 m (35ml 纯水) g，通氮气蒸馏 1.5 小时，滴定，同时做试剂空白试验。分别记录试样和空白消耗的标准滴定使用液体积 V <sub>mL</sub> 和 V <sub>0</sub> mL.							
计算公式.	二氧化硫含量 X (mg/kg 或 mg/L) = $\frac{(V - V_0) \times C \times 0.032 \times 1000 \times 1000}{m}$ .							
空白测试与样品加标回收.	试验名称/测定次数 (mL).	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
	空白试验 V <sub>0</sub> (mL).	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
	低浓度加标-50mg/L.	V (mL).	5.15.	5.20.	5.40.	5.20.	5.30.	5.15.
		X (mg/L).	46.2.	46.6.	48.5.	46.6.	48.5.	46.2.
	中浓度加标-500 mg/L.	V (mL).	52.20.	51.90.	52.10.	52.30.	52.00.	52.15.
		X (mg/L).	476.3.	473.6.	475.4.	478.2.	475.4.	476.8.
	高浓度加标-1000mg/L.	V (mL).	105.20.	104.95.	105.31.	106.00.	105.50.	105.30.
		X (mg/L).	960.9.	958.6.	961.9.	969.1.	964.6.	962.8.
	检出限(mg/kg 或 mg/L).	<1.						
	定量限(mg/kg 或 mg/L).	<10.						
	低浓度回收率(%).	94.2%.						
	中浓度回收率(%).	95.0%.						
高浓度回收率(%).	96.0%.							
重复测定相对标准偏差 (SRD) .	0.56%-1.21%.							

## 3 食药同源物实测验证

### 3.1 样品来源及前处理

采购自各农贸市场等流通环节的草果、八角、桂皮、党参、黄芪等食药同源物共

30 份，每份采集 500 克；样品前处理，采取四分法缩分或多点各部位取样方式，将样品放入粉碎机中粉碎，制备均质粉状待测样。（见下图）



**3.2 样品检测：**称取 35.0 克均质样品，按照上述方法进行蒸馏测定。当样品二氧化硫含量较高，重新取样复检时可减少取样量至 10.0 克。（见下图）



**3.3 检测结果：**对含量较高的超标样品另外送至第三方检测实验室进行比对，结果相对误差均符合要求。（见下表）



样品名称	检测份数	含量范围		检出率/%	超标率/%
		/mg/kg			
草果	5	4.57~16.4	12.8	100	0
八角	10	5.67~75.8	20.3	100	0
桂皮	5	3.20~7.39	5.05	100	0
党参	5	354~2736	1557	100	80
黄芪	5	6.39~14.6	10.9	100	0

## 4 结果与分析

### 4.1 方法验证的结果分析

4.1.1 试剂配制过程中,所用水均为无氧水,可用氮气吹脱去氧;试验前检查整个管理的气密性,在玻璃磨砂口处可用水进行液封或是涂抹凡士林,以免漏气;加热前,应先打开氮气,加热完毕后,取走吸收液之后再关闭氮气。实验过程中,保证氮气流速均匀。

4.1.2 在未进行样品测试前进行空白试验时,测得滴定液体积均为0,而在蒸馏过样品后,再进行空白蒸馏,测得空白滴定液在0.2~0.5毫升,提示蒸馏器内有二氧化硫残留,尤其高浓度样品蒸馏后残留更多,应注意蒸馏样品间的器皿清洗,或者蒸馏清除残留后再进行下一份样品测试。

4.1.3 本方法验证的准确度采用空白加标回收率来表示,结果回收率比较满意,但未考虑样品基质影响问题,可能存在一些缺陷。一些文献资料显示,在样品中比如八角,加入二氧化硫标准溶液后进行蒸馏做加标回收测试,结果回收率都有不同程度的偏低,分析原因为八角样品中可能存在氧化性物质,与加入的二氧化硫发生反应,导致测定的回收率偏低。

4.1.4 本方法验证采用的蒸馏器套装价格比较低廉,性价比高,缺点是每次只能对一份样品进行测试,而蒸馏时间又长,大约需要两个小时才能完成一份样品测试。本标准是2022年新国标,不少仪器厂家也跟进研发了很多针对此方法的专门的二氧化硫测定仪,有很多通道选择,原理都是一致,实现了蒸馏自动化,但都价格不菲。若是专门为此采购,对一些样品量少且不经常开展此项目检测的实验室可能不太适宜。

4.1.5 国家食品标准 GB 5009.34 二氧化硫的测定标准几经更新,说明该方法存在不同程度的缺陷,探寻一种更稳定更灵敏更准确更广谱的测量方法就成为了标准不断更新的推力。如2003版的盐酸副玫瑰苯胺比色法虽然具有灵敏度高、再线性好、操作简单的优点,但也存在线性范围窄、试剂污染环境、二氧化硫标准不稳定、结果受颜色干扰等缺点;2016

版删除盐酸副玫瑰苯胺法，保留直接滴定法，限制了适用范围，但该方法又存在乙酸铅吸收液滴定时终点颜色突变不明显等缺点。2022 版更好的解决了上述的一些问题，效果如何，还需要大量的实测数据来验证。

## 4.2 样品实测的结果分析

4.2.1 食品中二氧化硫的来源分为内源性生成和外源性添加。内源性生成主要来自食品加工过程或环境因素。目前，人们广泛关注食品中的二氧化硫主要来自食品添加剂的外源性添加。二氧化硫是国内外允许添加的一种食品添加剂，具有漂白、防腐、抗氧化的作用，常用在蜜饯、凉果、米粉、白糖、干货等食品中，达到改善外观和延长保质期的目的。二氧化硫随食品进入人体后形成的硫酸盐产物最终随尿排出。一般情况下，少量的二氧化硫使用量对人体是安全无害的，但在食品中过度添加二氧化硫其残留量会对人体造成一定的损害。

4.2.2 食疗滋补在我国具有广泛的群众基础，党参是一种家庭常用的炖汤滋补中药材。硫磺法是传统的中药材加工方法，一方面可以加快药材的干燥，另一方面可以达到杀菌、防腐防蛀、增白护色等目的，但过度用硫磺熏蒸会造成二氧化硫残留量超标。现代科学研究发现硫磺熏蒸后的主要残留物亚硫酸盐具有一定的毒性，可与蛋白质的巯基发生可逆反应，刺激消化道黏膜，破坏 B 族维生素，长期摄入会对肝脏造成损害。我国药典规定党参中二氧化硫残留量限值为 400mg/kg，本次抽查 5 份党参样品，其中有 4 份超标，含量都超过一千毫克每公斤，最高一份含量达到 2736 mg/kg，另一份不超标但含量也有 354mg/kg 接近临界状态，反映党参中二氧化硫超限使用比较严重，应引起关注；其他四类食药同源物二氧化硫含量都比较低，未发现超标现象。由于本次抽样量比较少，缺乏广泛代表性，应加强这方面的监督抽检。

## 5 结论

《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》2022 年更新于 2022 年 12 月 30 日实施，本实验室通过优化实验条件后对新方法进行验证，建立了方法验证程序，证实了具备该检测能力。通过检测 30 份食药同源物二氧化硫残留量，结果发现党参中二氧化硫残留量较高，最高值超出限值 6 倍，从食品安全风险评估考虑存在暴露风险，尤其一些膳食摄入党参较多的特殊人群更应引起关注。