

Nitrogen distillation-iodine dosage method vs acid-base titration of SO₂ residue —— based on the comparative analysis of detection principle and applicable scenarios

Fei Luo

Xianyang Food and Drug Inspection and Testing Center Bin Long Regional Branch Center, Xianyang, Shaanxi, 713500, China

Abstract

This study investigates sulfur dioxide residues in sweet garlic by comparing two analytical methods: nitrogen - filled distillation - iodometry and acid - base titration. Through the analysis of 20 samples batches and spiking experiments, significant discrepancies were observed in the determination results between the two methods. The acid - base titration method is prone to interference from volatile acidic additives in sweet garlic, which may lead to inflated or false - positive readings. Although nitrogen - filled distillation - iodometry demonstrates better suitability for sulfur dioxide residue analysis in sweet garlic, its accuracy can be compromised by volatile oxidizing substances or endogenous sulfites present in the samples. For samples containing volatile acidic components, iodometry can serve as a viable alternative method. These findings offer valuable guidance for precise determination of sulfur dioxide residues in pickled vegetable products.

Keywords

Sweet garlic; Sulfur dioxide residue; iodometric method; Acid - base titration method; Volatile acidic additives

充氮蒸馏 - 碘量法 vs 酸碱滴定法测糖蒜 SO₂ 残留——基于检测原理与适用场景的对比分析

罗飞

咸阳市食品药品检验检测中心彬长旬区域分中心, 中国·陕西 咸阳 713500

摘要

本文以糖蒜为研究对象, 对比充氮蒸馏碘量法与酸碱滴定法测定其二氧化硫残留量的差异。通过 20 批次样品检测及加标实验, 发现两种方法测定结果存在明显差异。酸碱滴定法受糖蒜中挥发性酸性添加剂影响, 易导致测定值偏大或出现假阳性; 碘量法虽更适用于糖蒜二氧化硫残留量测定, 但样品中易挥发性氧化性物质或内源性亚硫酸盐等会影响其准确度。检测含酸性挥发性物质样品的二氧化硫残留量时, 碘量法可作为备选方案。研究结果为准确测定酱腌菜中二氧化硫残留量提供了方法参考。

关键词

糖蒜; 二氧化硫残留量; 碘量法; 酸碱滴定法; 挥发性酸性添加剂

1 引言

二氧化硫 (sulfur dioxide, SO₂), 是一种经国家批准可合规添加使用的食品添加剂, 其在食品领域多发挥着防腐剂、氧化剂和漂白剂的功效^[1]。依据 GB 2760-2024《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》, 该标准对食品中二氧化硫的使用范围以及最大使用限量均作出了明确且严格的规定。

在酱腌菜的生产工艺中, 焦亚硫酸钠、亚硫酸钠等含

硫化合物的添加具有重要意义。其既能有效地维持酱腌菜良好的色泽外观, 还具备杀菌、防腐、防虫以及延长保质期功效^[2]。但有研究表明, 如果人体长期且经常食用二氧化硫超标的食物, 会给人体众多器官带来不可逆的中毒风险^[3-5]。

食品中二氧化硫残留量的测定, 酸碱滴定法和离子色谱法时较为常见的方法。前者是样品先蒸馏再滴定, 其原理是在酸性条件下, 蒸馏出的 SO₂ 气体经过 H₂O₂ 溶液吸收固定进而反应生成 SO₄²⁻, 再用 NaOH 溶液滴定。而后者是样品经水蒸气蒸馏后 SO₂ 的与 H₂O₂ 生成的 SO₄²⁻, 经离子色谱仪测定, 此法灵敏度高, 准确度高。充氮蒸馏 - 酸碱滴定法因其简便、简易多作为实验室首选的检测方法, 但在日常检

【作者简介】罗飞 (1986-), 男, 中国陕西咸阳人, 硕士, 工程师, 从事食品检测研究。

测工作中, 酱腌菜尤其是糖蒜使用酸碱滴定法测定的结果多次出现假阳性或者检测值与真实值差距较大的情况。经研究分析和实验结果表明, 酱腌菜产品中含有较高含量的挥发性酸性添加剂影响了酸碱滴定法结果的真实性^[3]。本文根据 GB 5009.34-2022 第一法和王少伟^[6]等人研究所提及的充氮蒸馏-碘量法等内容, 以糖蒜作为基质对比分析酸碱滴定法和碘量法测定二氧化硫的差异, 旨在为准确测定酱腌菜中二氧化硫残留量提供新的参考方法选择。

2 实验部分

2.1 主要材料与试剂

无水亚硫酸钠、过氧化氢溶液(3%)、盐酸溶液(6 mol/L和0.3 mol/L)、甲基红乙醇指示剂(2.5 g/L)、碳酸钠溶液(3%)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na): 天津市科密欧化学试剂有限公司。

淀粉指示液(10 g/L): 天津河东区红岩试剂厂。

以上溶液配制方法参考 GB 5009.34-2022 与王少伟^[6]等人文章。

2.2 主要仪器与设备

ME204E/02 型电子天平: 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

ST109C 型二氧化硫测定仪: 济南盛泰电子科技有限公司。

Milli-Q IQ7000 型超纯水一体化智能系统: 德国默克公司。

10 mL 滴定管: 天津天玻玻璃仪器有限公司, A 级, 已检定。

2.3 样品处理与测试方法

2025 年 1 月从咸阳市地区的农贸市场、超市等流通领域购买的糖蒜 20 批次。

将购买的样品粉碎后充分混合均匀。碘量法的测定: 准确称取 20 g (精密度 0.1mg) 样品至 1000 mL 蒸馏瓶内, 加入 350 mL 一级水。接入 ST109C 型二氧化硫蒸馏测定仪中, 打开冷凝水循环, 将导管下端插入装有 50 mL Na₂CO₃ 吸收液的碘量瓶中。调节氮气流速至 2.0 L/min。启动设备预设程序, 自动添加 10 mL 的盐酸溶液, 预热 10 min, 微沸蒸馏 90 min 停止加热。取下的碘量瓶中依次加入 0.3 mol/L 盐酸溶液 50 mL, 1 mL 淀粉指示剂, 摇匀用 I₂ 标准溶液滴定至浅蓝色, 且 30 s 内不褪色, 记录消耗 I₂ 标准溶液的 V 。同时进行空白实验, 记录消耗 I₂ 标准溶液的 V_0

进行 I₂ 标准滴定溶液滴定。如式(1)

$$X=[(V-V_0) \times c \times 0.032 \times 1000] \times 1000/m \quad (1)$$

式中: X 为试样中的 SO₂ 的测定值, mg/kg; c 为 NaOH 标准滴定溶液的浓度, mol/L; 0.032 为 1 mL I₂ 标准溶液相当的二氧化硫的质量(g); m 为试样质量, g。

2.4 亚硫酸钠标准溶液的配制和标定

称取无水亚硫酸钠试剂 1.0158 g 用质量分数为 0.02% 的

乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)溶液溶解并定容至 500 mL, 溶液使用前应按下列方法标定^[7]。

标定方法: 取 2.00 mL、0.1006 mol/L 的碘(1/2 I₂) 标准滴定溶液于 250 mL 碘量瓶中, 加入 50 mL 纯水, 用待标定的亚硫酸钠溶液滴定至淡黄色, 加 0.5% 的淀粉溶液 2.00 mL, 滴定至蓝色刚好褪去, 记录滴定体积 V 。经 3 组平行测定得平均值为 1065.5 μg/mL。如式(2)

$$X=c \times 2.00 \times 32 \times 100/V \quad (2)$$

式中: X 为二氧化硫的当量浓度, μg/mL; c 为碘(1/2 I₂) 标准滴定溶液的浓度, mol/L; V 消耗亚硫酸钠溶液的体积, mL。

3 结果与分析

3.1 本实验方法的检出限与定量限

本文采用的充氮蒸馏-碘量法测定食品中二氧化硫残留量的方法的检出限和定量限分别为 1.5 mg/kg 与 5.0 mg/kg, 方法的准确度与精密度均依据王少伟等人研究成果^[6]且达到标准要求。而充氮蒸馏-酸碱滴定法则直接采用 GB 5009.34-2022 第一法规定。

3.2 两种方法测定二氧化硫残留量的结果

序号	酸碱滴定法		碘量法	
	样品质量(g)	测定结果(mg/kg)	样品质量(g)	测定结果(mg/kg)
1	20.0115	20.2	20.0095	11.1
2	20.0312	26.4	20.0049	13.7
3	20.0114	173.1	20.0105	167.3
4	20.0068	229.9	20.0114	196.8
5	20.0159	32.4	20.0204	8.0
6	20.0044	19.1	20.0074	16.1
7	20.0330	26.0	20.0067	21.7
8	20.0104	41.7	20.0099	30.4
9	20.0066	21.0	20.0165	12.9
10	20.0074	46.8	20.0119	32.0
11	20.0112	32.4	20.0241	22.5
12	20.0116	186.0	20.033	164.6
13	20.0079	161.7	20.0073	13.79
14	20.0115	176.7	20.0081	149.8
15	20.0044	69.6	20.0105	54.7
16	20.0300	81.6	20.0201	65.0
17	20.0209	33.5	20.0115	15.1
18	20.0227	52.4	20.0335	31.5
19	20.0196	64.4	20.0325	46.4
20	20.0019	54.2	20.0227	32.2

由图 1 结果表明: 同一样品经两种方法测定的二氧化硫残留量结果存在较为明显的差异, 但差异虽然普遍存在, 但不存在明显的倍数关系, 因此, 影响此中结果差异的因素可能单一有可能是多种因素复核的结果。

3.3 加标测定结果

选择未添加和添加冰乙酸、乳酸作为添加剂的糖蒜作为加标实验的基质(本底值如图 3 和图 4 所示, 同时采用两种测试方法作为对比, 分别进行 3 组 6 平行的加标实验, 本次加标实验的水平为 26.6mg/kg, 66.6mg/kg 和 266mg/kg,

结果如表3和表4所示。

序号	碘量法 (本底值为12.7mg/kg)				酸碱滴定法 (本底值为24.0mg/kg)			
	加标浓度 (mg/kg)	测得值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	测得值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	
1		35.3			36.1			
2		34.5			34.3			
3	26.6	35.2	81	3.1	40.1	52	6.0	
4		32.8			39.1			
5		33.6			39.3			
6		33.2			36.8			
7		75.8			65.0			
8		74.7			63.2			
9	66.6	74.5	94	0.7	67.6	62	2.7	
10		74.5			65.9			
11		75.2			63.4			
12		75.5			66.6			
13		258.7			260.7			
14		256.5			259.8			
15	266	261.8	95	1.1	262.7	89	1.3	
16		260.3			266.2			
17		258.2			256.0			
18		264.4			259.3			

图2为含有添加剂的样品

序号	碘量法 (本底值未检出)				酸碱滴定法 (本底值为10.5mg/kg)			
	加标浓度 (mg/kg)	测得值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	测得值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	
1		24.0			34.9			
2		24.3			34.4			
3	26.6	24.7	92	1.7	33.7	92	4.1	
4		24.1			32.7			
5		25.1			36.5			
6		24.6			36.0			
7		63.4			74.5			
8		62.0			70.1			
9	66.6	62.7	95	1.5	71.8	92	3.4	
10		62.9			70.5			
11		64.8			72.2			
12		63.6			71.6			
13		247.5			255.6			
14		250.8			251.2			
15	266	252.2	94	1	256.2	92	0.7	
16		247.9			253.8			
17		248.4			253.4			
18		253.6			255.6			

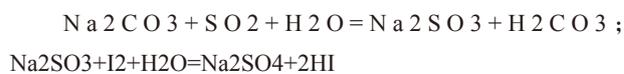
图3为不含有添加剂的样品

由图2和图3结果表明,采用酸碱滴定法测定两种样品的加标回收率存在明显差异,添加小浓度的亚硫酸钠标准溶液时加标回收率低于同等加标水平的碘量法加标回收率,但是,添加大浓度的亚硫酸钠标准溶液时,两种方法测定不同的样品的加标回收率则满足要求。同时,添加冰乙酸、乳酸作为添加的样品在酸碱滴定法测定是误差更大,无添加剂的样品的加标回收率则更高。

3.4 结果差异的分析

糖蒜中含有各种添加剂如冰乙酸、乳酸,或者在腌渍、自然发酵过程形成的未知有机酸成分,在充氮蒸馏的过程中随着氮气、易挥发性物质一并进入吸收瓶中,造成酸碱滴定法的测定值偏大甚至造成假阳性。宋金丽等^[3]对酱腌菜产品开展单因子变量实验发现,较高的冰乙酸等添加剂会影响酸碱滴定法测定的二氧化硫的含量。冯亮等^[8]对滴定法测定食品中二氧化硫的不适用性及原因分析中也验证食品含酸类添加剂对于酸碱滴定法的影响^[9-11]。

碘量法区别于酸碱滴定法,试样中的亚硫酸盐等物质酸化后在加热条件下释放出SO₂,SO₂随氮气进入Na₂CO₃吸收液中反应生成Na₂SO₃。吸收后的溶液用稀盐酸酸化后,与加入的淀粉指示剂。经过I₂标准溶液发生氧化还原反应,从而计算出SO₂残留量。



但是,若样品中含有易挥发性氧化性物质或者内源性亚硫酸盐等物质^[12]则碘量法的准确度也受到影响。

4 结论

本研究在参考国家标准和多位学者研究成果的基础上,选择酱腌菜中的糖蒜作为基质,针对酸碱滴定法测定二氧化硫残留量易出现结果偏大或者假阳性的症结,通过20批次样品测定和加标方式验证碘量法在测定糖蒜中SO₂残留量时更为适用,但是在样品中可能存在易挥发性氧化性物质或者内源性亚硫酸盐等物质也会影响结果的准确性^[12]。综上所述,检测含酸性挥发性物质的样品的二氧化硫残留量时,碘量法则可以作为一个备选方案。

参考文献

- [1] 吴莲英.建瓯市106份食品中二氧化硫残留量检测结果分析[J].海峡预防医学杂志,2006,(3):55.
- [2] 陈晓鹏,黄高琳,吴瑞岩自动充氮蒸馏-酸碱滴定法测定食品中二氧化硫[J]食品安全质量检测学报,2024,15卷9期
- [3] 宋金丽,高全利,冯亮,彭伟,黄玉英[J].酱腌菜中二氧化硫残留量的检测方法探讨.现代食品2023.6.060,189-192
- [4] 刘雨希.食品中二氧化硫残留量检测分析[J].农家参谋,2018(1):217.
- [5] 黄丽,陈思伊,庞洁,等.食品中二氧化硫残留量检测研究进展.中国食品添加剂,2020,31(8):123-128.
- [6] 王少伟,孙伟,陶飞,戚繁,颜春荣,徐春祥,充氮蒸馏-碘量法测定食品中二氧化硫残留量.[J].食品科技,2023年第48卷第09期,264-268
- [7] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.食品卫生检验方法:GB/T 5009.1—2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [8] 冯亮,高全利,宋金丽,江晓俊,陈代伟,滴定法测定食品中二氧化硫的不适用性及原因分析[J].食品安全导刊,2023年9月上,38-41
- [9] 鲁瑞丽.食用菌中二氧化硫残留量检测方法探索[J].农产品加工,2020(10):75-76.
- [10] 郭晓艳,罗晓,苏远科,等.快速蒸馏-离子色谱法测定干葡萄酒中的亚硫酸盐含量[J].中国酿造,2020,39(3):162-165.
- [11] 蒋越华,秦玉燕,时鹏涛,等.离子色谱法测定酱腌菜中的二氧化硫[J].化学分析计量,2019,28(3):9-12.
- [12] 曾莉雅,招原春,钟舒洁,食品中天然二氧化硫残留的溯源及本底值调查综述[J].现代食品,2021.09.037,130-133