

文章编号 :1009-038X(2003)05-0072-04

示波极谱法测定食品中的二氧化硫

张 添 , 周心怡 , 于 涛

(江南大学 食品学院 江苏 无锡 214036)

摘 要 :研究了 SO_2 在示波极谱滴汞电极上的电极行为 ,结果表明 ,在磷酸酸性介质中 SO_2 在滴汞电极上于 $-0.44 \sim -0.46 \text{ V}$ 处有一吸附波 ,其波高与底液中的 SO_2 质量分数在 $5.0 \sim 100 \text{ mg/kg}$ 范围内有良好的线性关系 .采用在底液中添加铁离子的方法抑制氧波干扰 ,并对 10 个试样中的 SO_2 进行了测定 ,RSD 为 1.11% ,样品回收率为 $93.2\% \sim 101.2\%$.

关键词 :示波极谱 ;滴汞电极 ; SO_2 ;氧波

中图分类号 :O 657.14

文献标识码 :A

Determination of Sulfur Dioxide in Food by Oscilloscopic Polarography

ZHANG Tian , ZHOU Xin-yi , YU Tao

(School of Food Science and Technology , Southern Yangtze University , Wuxi 214036 , China)

Abstract : Electrochemical behavior of sulfur dioxide in pH 4.5 phosphate solution containing Fe^{3+} ion was investigated by oscilloscopic polarography. Sulfur dioxide had an irreversible wave with peak potential at -0.45 V (vs. SCE). A linear relationship between the peak height and sulfur dioxide concentration exists in the range of $5 \sim 100 \mu\text{g/mL}$. Fe^{3+} ion was added into the detecting solution to eliminate the disturbance from oxygen polarization. The SO_2 concentrations in ten samples were detected by this method. RSD is 1.11% , the recovery yield is $93.2\% \sim 101.2\%$, and the detection limit is $7.81 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Key words : oscilloscopic polarography ; dropping mercury electrode ; sulfur dioxide ; oxygen polarization

二氧化硫及亚硫酸盐类具有漂白、抗氧化、防腐等作用 ,作为食品添加剂 ,在食品工业中的应用十分广泛 ,但过量使用会对人类健康造成危害 .FAO/WHO 规定人体每日允许的 SO_2 摄入量为 $0.35 \sim 1.50 \text{ mg/kg}$ (以 SO_2 计)^[1] ,建立一种快速、灵敏、简便的测试方法十分重要 .目前 ,国内广泛使用四氯汞钠-副玫瑰苯胺比色法测定食品中 SO_2 的残留量^[2] ,但测定过程中需使用剧毒的氯化高汞且操作步骤复杂 .作者依据 SO_2 在滴汞电极上的特性^[4,5] ,采用示波极谱法测定了蘑菇罐头、白葡萄

酒、奶糖、果葡糖浆等 10 个样品中的 SO_2 质量分数 ,取得了较好的效果 .结果表明 RSD 为 1.11% ,回收率在 $93.2\% \sim 101.2\%$.与副玫瑰苯胺比色法进行对照试验 ,结果显示无显著性差异 .

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

1.1.1 试剂 0.1 mol/L NaOH 溶液 ; 100 g/L EDTA 溶液 ; 0.1 mol/L 碘溶液 ; 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 ; SO_2 吸收液($478 \text{ mL } 0.1 \text{ mol/L}$ 的

收稿日期 2003-03-07 ; 修回日期 2003-04-14.

作者简介 :张 添 (1959-)男 ,江苏无锡人 ,工程师 .

万方数据

NaOH 溶液中加入 100 g/L 的 EDTA 2 mL 和甘油 20 mL 混匀);10 mg/L SO₂ 标准储备液(称取 16.10 g NaHSO₃, 用 200 mL 水溶解并用 0.1 mol/L NaOH 溶液稀释至 1 L, 用碘量法标定);10 mg/mL 的 Fe³⁺ 溶液(准确称取三氯化铁 4.841 g, 滴加适量盐酸, 用水溶解并定容至 100 mL);pH 4.5 缓冲液(称取磷酸氢二钠 15.71 g, 柠檬酸 11.74 g, 溶于 1 L 水中摇匀, 用磷酸调至 pH 4.5);硅油、甘油、磷酸等试剂均为分析纯, 水为蒸馏水。

1.1.2 仪器 JP-1A 示波极谱仪(三电极系统:工作电极为滴汞电极, 参比电极为饱和甘汞电极、辅助电极为铂片电极);成都分析仪器厂产品;pHs-3 型精密酸度计:上海雷磁分析仪器厂产品;二氧化硫蒸馏装置:无锡红光玻璃仪器厂产品。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理 对于固体样品, 因试样中存在干扰测定的蛋白质并且部分 SO₂ 以结合态存在, 必须进行蒸馏。处理方法如下:称取一定量样品(含 SO₂ 50 μg 以上)粉碎或溶解后转入 250 mL 蒸馏瓶中, 加 50 mL 水, 连接蒸馏装置各部件, 加 SO₂ 吸收液 40 mL;从蒸馏器加液口加入 5.0 mL 磷酸, 关闭加液口, 通氮气, 控制 N₂ 流量在 0.5 L/min, 加热蒸馏瓶并控制温度在 40~45 °C, 温度到达 40 °C 时开始计时, 20 min 以后, 停止加热, 关闭氮气源, 取下吸收管, 将吸收管内吸收液全部转入 50 mL 容量瓶中, 并用少量水冲洗吸收管, 合并, 加入 2 滴甲基橙指示剂, 用磷酸调至橙红色, 加入 5 mL 含 Fe³⁺ 的 pH 4.5 缓冲液, 并用水定容, 摇匀。对于液体样品, 如蛋白质含量低(葡萄酒、果酒、糖浆等)可直接取样加入 pH 4.5 缓冲液定容后测定;如蛋白质含量高, 则须蒸馏后方可测定。

1.2.2 测定方法 SO₂ 的定量采用一次标准加入法, 可避免标准测定和样品测定时底液组成不同造成的偏差。具体操作如下:取已处理好的样品液 10.0 mL, 用拟定方法测定波高 h , 根据波高准确加入对应的 SO₂ 标准液 V_s 。用同样的方法测定加入标准液后的波高 H , 用以下计算公式计算出样品中 SO₂ 的质量分数:

$$C_x = \frac{V_s \times C_s \times h \times V_{\text{样}} \times 1000}{(H - h) \times V_0 \times m_{\text{样}} \times 1000}$$

式中, C_x 为被测试样中 SO₂ 的质量分数(mg/kg);

V_s 为添加的 SO₂ 标准溶液的体积(μL);

C_s 为添加的 SO₂ 标准溶液的质量分数(mg/kg);

h 为未添加 SO₂ 标准溶液时测得的试样 SO₂

的波高(mm);

H 为添加 SO₂ 标准溶液后测得的 SO₂ 波高(mm);

$V_{\text{样}}$ 为蒸馏吸收液或液体样品定容的体积(mL);

V_0 为极谱扫描时底液的体积(mL);

$m_{\text{样}}$ 为样品蒸馏或直接取样时的取样质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 实验条件选择

2.1.1 底液最佳 pH 值选择 吸取 10 mg/mL 标准 SO₂ 溶液 0.1 mL, 含 Fe³⁺ 的 pH 值 4.5 缓冲液 10 mL, 加入 30 mL 水混合, 用磷酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值, 分别配成 pH 值为 2.5~5.0 的系列溶液, 然后将溶液转入 50 mL 容量瓶中, 以水定容。将各溶液分别在示波极谱仪上于 0~-0.65 V 范围内记录 SO₂ 的波值和波电位, 结果见图 1。说明在 pH 值为 4.0~5.0 范围内, 波高和波电位基本稳定, 故底液的 pH 值为 4.5。

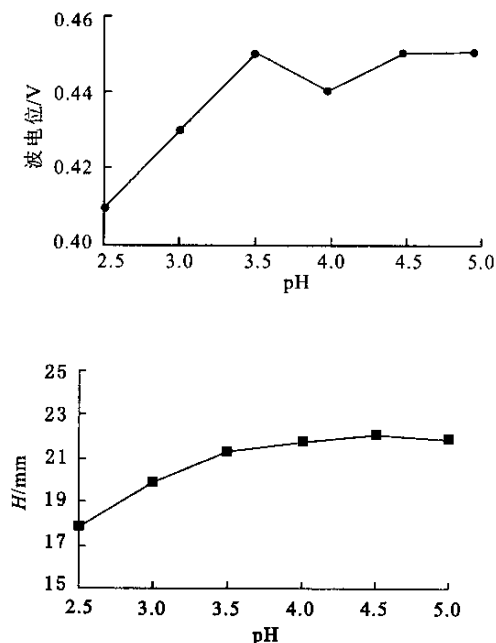


图1 底液酸度和 SO₂ 波高及波电位的关系

Fig.1 Relationship between substrate acidity and peak height peak potential

2.1.2 氧波的干扰与抑制 测试液中的溶解氧对 SO₂ 的测定有干扰。一般极谱分析除氧的方式为通氮气或添加亚硫酸盐, 这两种方式对测定 SO₂ 都不适合。作者在测试液中添加少量 Fe³⁺ 抑制氧波的产生, 结果见图 2。当 SO₂ 质量分数低于 5 mg/kg 时, 氧波对 SO₂ 的测定有明显的干扰, 添加 50 μg/mL

的 Fe^{3+} 可抑制氧波的产生 ,保证 SO_2 测定的精度.

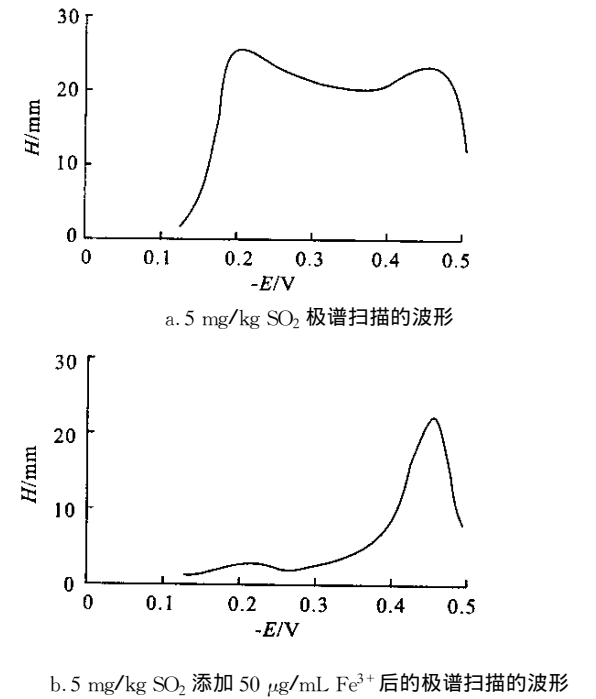


图 2 氧波对 SO_2 测定的干扰及干扰的抑制

Fig. 2 Oxygen disturbance the elimination of oxygen disturbance

2.1.3 蒸馏条件的选择 在 50 mL 蒸馏液中分别添加 2,4,6,8,10 mL 磷酸,测定磷酸加入量与蒸馏回收率的关系,结果表明在 20 mL 蒸馏液中加入 5.0 mL 磷酸已能保证 SO_2 与试样分离,故确定磷酸的加入量为 5.0 mL;蒸馏温度在 30~60 $^{\circ}\text{C}$ 范围内蘑菇罐头的 SO_2 回收率实验表明,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 以上,蒸馏 20 min,试样中 SO_2 已可全部逸出;在 N_2 流量为 0.2~1.0 L/min 范围内测定蘑菇罐头试样的回收率,结果表明,通入 N_2 流量达到 0.5 L/min 以上时,样品回收率达到了稳定状态,故选择通 N_2 流量为 0.5 L/min.

2.1.4 线性范围的选择 分别用 100 μL 微量进样器吸取 5.0,20.0,40.0,60.0,80.0,100.0 μL 10 mg/mL 的 SO_2 标准液置于 10 mL 容量瓶中,用 pH 4.5 的磷酸盐缓冲液定容,摇匀.于选定条件下在 0~-0.6 V 进行扫描,测定 -0.45 V 处的 SO_2 波高值,结果见图 3,显示 SO_2 质量分数在 5~100 mg/kg 范围内具有良好的线性关系.

2.2 样品测定结果

采用示波极谱法测定了蘑菇罐头、奶糖、果葡糖浆、白葡萄酒、竹笋罐头等 5 种样品 10 组数据.每个数据均为 6 次测试结果的平均值.与副玫瑰苯胺比色法进行了对照,测试了回收率并进行了重复性试验,结果见表 2.

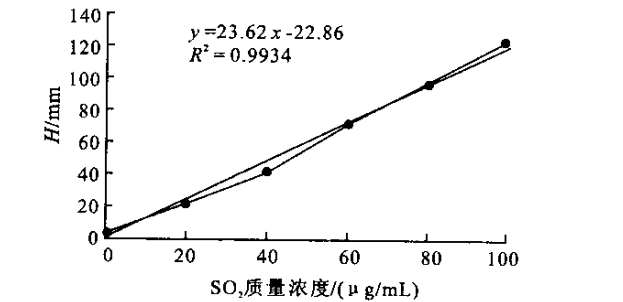


图 3 SO_2 质量分数与波高的关系

Fig. 3 Relationship between the SO_2 concentration and peak height

表 1 样品测定结果		
Tab.1 Result of sample detecting		
样品名称	SO_2 质量分数/(mg/kg)	
	示波极谱法	苯胺比色法
蘑菇罐头 1	54.40	53.21
蘑菇罐头 2	87.55	85.69
大白兔奶糖	46.34	43.28
乳脂糖	54.44	52.53
果葡糖浆	331.5	—
麦芽糖浆	458.2	—
通化白葡萄酒	37.91	—
芦笋罐头	37.62	—
竹笋罐头	33.66	32.81
长城白葡萄酒	39.27	36.90

表 2 样品平行测定结果		
Tab.2 Results of recovery experiments and detecting repeatability		
测定次数	回收率/%	SO_2 质量分数/(mg/kg)
1	93.2	54.40
2	94.1	54.81
3	94.3	53.95
4	95.0	55.10
5	94.7	54.87
6	101.2	53.54

检测结果说明两个蘑菇罐头含量都有超标现象.果葡糖浆和麦芽糖浆中 SO_2 的残留量严重超标,应引起有关部门的重视.重复性试验结果说明测定结果的重现性良好,对照试验结果显示两方法无显著性差异($\alpha = 0.05$).副玫瑰苯胺比色法测定

结果总体稍低,可能是部分结合 SO₂ 未检出所致.回收率试验显示本方法的回收水平符合仪器分析的要求.

2.3 讨 论

- 1)采用本方法测定样品中 SO₂ 质量分数时,为确保准确度以及操作方便,其取样量应使底液中 SO₂ 质量分数尽量在 20~50 mg/kg 为好.
- 2)在夏季平均气温超过 28 ℃ 时,为防止样品蒸馏时吸收液中 SO₂ 逸出,吸收装置应置入冰水浴或循环自来水浴中,其它季节则无必要.
- 3)测定含气液体样品中 SO₂ 质量分数时,可先将样品液调成碱性后再除气,以防 SO₂ 损失.
- 4)在测定高糖食品中 SO₂ 时,蒸馏瓶中的加水

量可增加至 100 mL 并滴加硅油,以防糖炭化或泡沫逸出.

3 结 论

SO₂ 在 pH 4.5 的磷酸酸性介质中在滴汞电极上有良好的吸附波,SO₂ 质量分数在 5.0~100 mg/kg 范围内,与波高有良好的线性关系.添加 50 μg/mL 的 Fe³⁺ 可抑制氧波对 SO₂ 测定的干扰.用此法测定了 10 个试样中的 SO₂ 质量分数,RSD 为 1.11%,回收率在 93.2%~101.2%.与国家标准分析方法副玫瑰苯胺比色法进行了对照,结果显示无显著性差异($\alpha=0.05$).该方法操作简便,测定速度快,结果重现性好.

参考文献：

[1]凌关庭,王亦芸,唐述潮,等.食品添加剂手册[M].北京:化学工业出版社,1998.311-316.
[2]中国预防医学科学院标准处.食品卫生国家标准汇编(4)[M].北京:中国标准出版社,1997.342-343.
[3]中国预防医学科学院标准处.食品卫生国家标准汇编(5)[M].北京:中国标准出版社,1999.19-21.
[4]孙成均,刘纪艳,王崧,等.示波极谱法测定血清和组织中的亚硝酸盐[J].华西医科大学学报,1999,30(2):945-946.
[5]张军,黎拒难.单扫描示波极谱法测定安乃近含量[J].分析科学学报,2000,16(1):234-236.

(责任编辑 朱 明)

(上接第 65 页)

参考文献：

[1]绪方邦安.水果蔬菜贮藏概论[M].陈祖绒,李克志,高燕,等译.北京:农业出版社,1982.
[2]赵大生,吴全龙,郭树滋.食品感官检查方法浅探[J].食品科学,1984(3):35-37.
[3]杨寿清,陈舜祖.苹果香精回收技术[J].无锡轻工业学院学报,1987,1(4):28-37.
[4]Walker L H, Nimmo C C, Patterson D C. Preparation of a frozen apple juice concentrate[J]. Food Technol, 1951(5):148-150.
[5]Mannheim C H, Passy N. Aroma recovery and retention in fruit juice[J]. Int Flavors Food Additives, 1975(6):323-327.
[6]Herz K O, Chang S S. An apparatus for the isolation of volatile compounds from food[J]. J Food Sci, 1966(31):397-402.
[7]Williams A A, Lewis M J, Tucknott O G. The neutral volatile components of cider apple juice[J]. Food Chem, 1980(6):139-141.
[8]Hachenbery H, Schmidt A P. Gas Chromatographic Headspace Analysis[M]. London:Heyden, 1977.
[9]Tressler D J, Joslyn M J. Fruit and Vegetable Juice Processing Technology. 3rd ed[M]. Westport, Connecticut:AVI Publishing Company, 1980.
[10]Bennet G B, Spahr M, Dodds M L. The value of training a sensory test panel[J]. Food Technol, 1956(10):205-208.
[11]Tigner D J. Dilution test for odor and flavor analysis[J]. Food Technol, 1962(2):26-29.

(责任编辑 杨 勇)