

面粉中连二亚硫酸钠的分析与检测

周大卫¹, 杨彦丽², 林立², 周谔非², 孙继红¹

(1. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022) (2. 北京市海淀区产品质量监督检验所, 北京 100083)

摘要: 对面粉中连二亚硫酸钠的检测方法进行研究。使用高锰酸钾对连二亚硫酸钠进行氧化, 并用离子色谱进行分析, 在扣除了面粉中的本底硫含量后, 测定出了面粉中连二亚硫酸钠的添加量。结果表明, 连二亚硫酸钠在面粉中的含量为 500~2000 mg/kg 时, 其回收率在 93.04%~117.42%, 相对标准偏差在 0.57%~2.25%, 方法可行。

关键词: 连二亚硫酸钠; 检测; 面粉; KMnO_4

中图分类号: TS211.7; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2008)02-0177-04

Analysis and Detection of Sodium Hydrosulphite in Flour

ZHOU David¹, YANG Yan-li², LIN Li², ZHOU Yin-fei², SUN Ji-hong¹

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China) (2. Beijing Haidian District Product Quality Supervision and Testing Institute, Beijing 100083, China)

Abstract: The content of sodium hydrosulphite, an illegal chemical additive in flour, was detected by Ion Chromatography after oxidized by KMnO_4 . Results showed that the content of sodium hydrosulphite in flour was 500~2000 mg/kg. The ranges of recovery rate and RSD were 93.04%~117.42% and 0.57%~2.25%, respectively. This simple and accurate method was suitable for the sodium hydrosulphite determination in flour.

Key words: sodium hydrosulphite; determination; flour; KMnO_4

连二亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 俗称保险粉, 是一种工业用还原性漂白剂, 大部分用于印染行业, 有很强的致癌性。国家明令禁止将其用作食品添加剂。

目前主要从食品中二氧化硫的含量来判断是否添加了连二亚硫酸钠^[5]。但是, 鉴于食品中含有不同水平的硫元素本底值, 个别食品甚至含有较高本底水平的二氧化硫, 是否添加连二亚硫酸钠, 不能简单地根据二氧化硫的定性实验以及定量结果来判定^[6]。要得出可靠的结论还必须根据所测样品中的硫元素的本底水平进行综合评判。因此, 若仅凭食品中二氧化硫的定性、定量分析结果, 简单地做出食品中掺有“保险粉”的结论, 有可能导致误判, 甚至可能引起行政诉讼^[7]。所以, 在检测食品中是否含有连二亚硫酸钠时, 首先要扣除其本底含量^[8]。本实验根据有关资料^[9,10], 用高锰酸钾氧化法, 通过加标回收法, 对添加了连二亚硫酸钠的面粉进行测定, 在去除面粉中的本底硫含量后, 确定了本方法的检测范围。其准确度较好, 有利于促

收稿日期: 2007-11-02

基金项目: 国家质量技术监督局资助项目

作者简介: 周大卫 (1984-), 男, 生物化学

通讯作者: 孙继红, 教授

进对面粉中添加剂进行有效的检测和监管。

1 实验

1.1 主要仪器及试剂

仪器: 恒温水浴锅, 电动搅拌器, 500 mL 三口烧瓶, 分析天平, 移液管, 温度计 (0~100 °C), 布氏漏斗, 抽滤瓶, DIONEX ICS-1500 型离子色谱仪。

试剂: 连二亚硫酸钠, 分析纯, 北京化学试剂公司; KMnO_4 , 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; HNO_3 , 分析纯, 北京兴青红化工厂; 0.13 mol/L KMnO_4 溶液; 6 mol/L HNO_3 溶液。

1.2 离子色谱检测条件

前置柱: AG-14; 分析柱: AS-14; 抑制器: 阴离子抑制器; 淋洗液: 0.35 mol/L Na_2CO_3 ; 0.1 mol/L NaHCO_3 ; 流速: 1.2 mL/min。

1.3 实验方法

本实验采用加标回收的方法, 利用 KMnO_4 的强氧化性, 将面粉中的添加剂连二亚硫酸钠氧化, 使其转化为 SO_4^{2-} , 溶液中的 SO_4^{2-} 可用离子色谱法。以 SO_4^{2-} 的相对保留时间定性, 峰面积或峰高定量。通过测定溶液中 SO_4^{2-} 的浓度, 计算出面粉中添加剂连二亚硫酸

钠的含量。

1.3.1 操作步骤

分别取 8 份 1000 g 烘干面粉，分别加入 100 mg、300 mg、500 mg、800 mg、1 g、1.5 g、2 g、2.3 g、2.5 g 的连二亚硫酸钠，搅拌并研磨均匀。取 10 g 上述面粉，用 50 mL 去离子水溶解后加入 12 mL 0.13 mol/L KMnO₄ 溶液和 5 mL 6 mol/L HNO₃ 溶液氧化面粉乳液，并在 50 °C 下加热 50 min，加热时断搅拌。将生成的氧化乳液转移至布氏漏斗抽滤，并用去离子水洗 3 次，每次 10 mL。收集滤液，用离子色谱仪检测 SO₄²⁻ 浓度。

1.3.2 计算公式

$$Na_2S_2O_4 \text{ 含量} = \left(\frac{C \times V_{\text{滤}} \times P - C_{\text{剂}} \times V_{\text{滤}} - C_{\text{H}} \times V_{\text{H}} - C_{\text{K}} \times V_{\text{K}}}{3 \times 10} - B \right) \times 2.71 \dots\dots\dots(1)$$

公式中个字母含义：C-SO₄²⁻浓度 μg/mL；P-稀释倍数；V_滤-滤液体积/mL；V_H-硝酸体积/mL；V_K-高锰酸钾体积 mL；C_剂-溶剂中 SO₄²⁻的本底浓度 μg/mL；C_H-HNO₃ 中 SO₄²⁻的本底浓度 μg/mL；C_K-KMnO₄ 中 SO₄²⁻的本底浓度 μg/mL；3-由 SO₄²⁻含量换算为 S 含量的系数；10-由 S 含量换算为 mg/kg 时的系数；B-面粉中的本底硫含量 mg/kg；2.71-由 S 含量换算为 Na₂S₂O₄ 含量的系数。

2 结果与讨论

2.1 所用化学试剂、溶剂及样品本底的空白：

表 1 所用化学试剂、溶剂及样品的 SO₄²⁻或 S 的本底空白

Table 1 The background of SO₄²⁻ or S amount in chemicals and sample

	SO ₄ ²⁻ 浓度 (μg/mL)	S 含量 (mg/kg)
H ₂ O	0.464	/
KMnO ₄	未检测出	/
HNO ₃	未检测出	/
面粉	/	187.28 ^[7]

如表 1 所示，所使用的化学试剂及溶剂中，去离子水的 SO₄²⁻含量为 0.464 μg/mL，KMnO₄ 和 HNO₃ 均未检测出 SO₄²⁻。所以对于本实验的硫含量计算公式中（公式 1）C_剂=0.464 μg/mL，C_H=0 μg/mL，C_K=0 μg/mL。表 1 中面粉的本底硫含量，主要来自于面粉中含硫氨基酸和羧化酶等物质^[11]。KMnO₄ 在氧化 Na₂S₂O₄ 的同时，也会将面粉中的本底硫元素氧化为 SO₄²⁻，为了计算简便，我们将面粉中的本底硫含量以

S 计算，所以在计算连二亚硫酸钠含量时，首先要将本底中含有的 187.28 mg/kg^[8]的 S 含量扣除。因此，公式 1 中 B=187.28 mg/kg。

2.2 KMnO₄氧化Na₂S₂O₄的反应机理

2.2.1 Na₂S₂O₄的分解

连二亚硫酸钠在遇水或受热的情况下会分解出硫代硫酸钠、亚硫酸根和二氧化硫，反应式为^[1]：



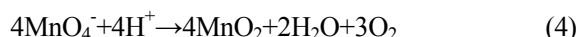
分解后的产物 Na₂S₂O₃ 会进一步分解为硫和亚硫酸根，反应式为^[1]：



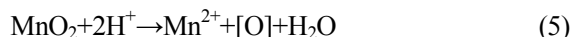
2.2.2 KMnO₄氧化Na₂S₂O₄的分解产物

因为 KMnO₄ 在酸性条件下的氧化能力最强，为了将面粉中的连二亚硫酸钠全部氧化为 SO₄²⁻，本实验选择在酸性条件下进行。

KMnO₄ 加入到面粉乳液后首先生成活性 MnO₂，溶液由紫红色变成棕色，这个过程进行得较快，反应式为^[12]：

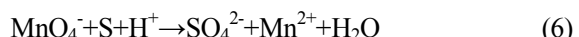


在酸性条件下活性 MnO₂ 氧化面粉乳液和连二亚硫酸钠，自身被还原为 Mn²⁺，溶液由棕色变为纯白色，这个过程进行得较慢，反应式为^[9]：



综上所述，KMnO₄ 在酸性条件下氧化连二亚硫酸钠的分解产物的机理为：

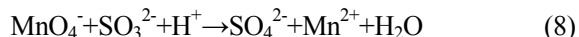
（1）KMnO₄ 在酸性条件氧化由连二亚硫酸钠分解出来的硫，反应式为^[1]：



同时溶液中由于 HNO₃ 的存在，对 S 也会产生氧化作用，反应式如下：



（2）KMnO₄ 在酸性条件氧化由连二亚硫酸钠分解出来的亚硫酸根，反应式为：



KMnO₄ 在酸性条件下将连二亚硫酸钠分解出来的 S 和 SO₃²⁻氧化为 SO₄²⁻如公式 6，7，8 所示。

所以本实验选定以 KMnO₄ 为氧化剂，在酸性（HNO₃）介质中氧化面粉中的添加剂连二亚硫酸钠，并最终将其氧化为 SO₄²⁻。

2.3 加标回收实验结果

表2 加标回收实验结果

Table 2 The Experimental Results of recovery by the standard additive method

实验编组	样品编号	连二亚硫酸钠添加量	SO ₄ ²⁻ 浓度(μg/mL)	回收率/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
1	100 mg/kg-1	100 mg/kg	1.506	-3.32	-3.45	-5.04
	100 mg/kg-2		1.506	-3.65		
	100 mg/kg-3		1.501	-3.39		
2	300 mg/kg-1	300 mg/kg	1.761	4.91	3.18	3.72
	300 mg/kg-2		1.711	4.87		
	300 mg/kg-3		1.699	5.27		
3	500 mg/kg-1	500 mg/kg	5.922	93.34	93.95	0.57
	500 mg/kg-2		5.959	94.13		
	500 mg/kg-3		6.053	94.37		
4	800 mg/kg-1	800 mg/kg	8.824	95.72	97.87	2.25
	800 mg/kg-2		9.487	97.78		
	800 mg/kg-3		9.542	100.12		
5	1000 mg/kg-1	1000 mg/kg	11.033	95.35	94.43	1.06
	1000 mg/kg-2		10.258	93.36		
	1000 mg/kg-3		10.372	94.58		
6	1200 mg/kg-1	1200 mg/kg	14.280	93.72	93.04	0.73
	1200 mg/kg-2		14.288	92.36		
	1200 mg/kg-3		14.188	93.05		
7	1500 mg/kg-1	1500 mg/kg	15.728	114.60	112.95	1.35
	1500 mg/kg-2		15.272	112.63		
	1500 mg/kg-3		15.359	111.61		
8	2000 mg/kg-1	2000 mg/kg	19.623	116.34	117.62	0.99
	2000 mg/kg-2		19.869	117.93		
	2000 mg/kg-3		19.696	118.60		
9	2500 mg/kg-1	2500 mg/kg	30.442	130.10	127.93	3.67
	2500 mg/kg-2		30.547	132.49		
	2500 mg/kg-3		30.022	128.21		

加标回收实验结果如表2所示,当添加剂连二亚硫酸钠加入量在500~2000 mg/kg时回收率在93.04%~117.42%之间,相对标准偏差在0.57%~2.25%之间(均小于3%)说明该检测方法可行。

由此可以确定,本方法检测添加剂连二亚硫酸钠添加量的范围是500~2000 mg/kg。

3 结论

根据上述实验结果,得出以下结论:

3.1 确定了面粉中添加剂连二亚硫酸钠的检测方法:

(1)用50 mL去离子水溶解10 g干燥后的面粉;

(2)用12 mL 2% KMnO₄溶液和5 mL 6 mol/L HNO₃溶液氧化面粉乳液;

(3)水浴50℃条件下加热50 min并不断搅拌;

(4)将生成的氧化乳液转移至布氏漏斗抽滤,并用去离子水洗涤3次,每次10 mL;

(5)收集滤液,用离子色谱仪检测SO₄²⁻浓度;

(6)通过SO₄²⁻浓度,利用公式计算出面粉中添加剂连二亚硫酸钠的量。

通过上述方法,当面粉中添加剂连二亚硫酸钠的添加量在500~2000 mg/kg时准确性较好。经加标回收实验证明,本方法回收率在93.04%~117.42%之间,相对标准偏差在0.57%~2.25%之间(均小于3%)。

3.2 方法的优点

本实验所使用的KMnO₄氧化测定法是一种检测

(下转第190页)