

食品药品中二氧化硫检测（蒸馏）仪 酸碱滴定法

编制说明

（征求意见稿）

一、工作简况

1. 任务来源

本文件由上海赫冠仪器有限公司提出，经中国仪器仪表行业协会组织专家组评审，于2023年8月24日评审通过团体标准立项。

项目名称：食品药品二氧化硫检测（蒸馏）仪 酸碱滴定法

批准文号：中仪协[2023] 22号

团体标准编号：T/CIMA 0119

主要起草单位：上海赫冠仪器有限公司

归口管理：中国仪器仪表行业协会

计划应完成时间：2024年。

2. 主要工作过程

2.1 起草阶段

2023年5月上海赫冠仪器有限公司开始起草，2023年8月25日经仪器仪表协会组织专家组审议并批准立项，2023年11月2日中国仪器仪表行业协会组织成立了《食品药品二氧化硫检测仪》团体标准起草工作组，在2023年12月19日在北京召开起草工作组会议。会议中主要将标准名称由“食品药品中二氧化硫检测仪”修改为“食品药品中二氧化硫检测（蒸馏）仪 酸碱滴定法”。将主要性能指标确定为“测量范围、检出限、回收率、重复性、线性”等，并确定由四川省食品检验研究院、鉴甄检测技术（上海）有限公司、中国计量科学院、河北欧润科学仪器股份有限公司等共同参与试验验证。

2.2 征求意见阶段

上海赫冠仪器有限公司于2024年1月30日前给出了试验方案，由四川省食品检验研究院、鉴甄检测技术（上海）有限公司、中国计量科学院、河北欧润科学仪器股份有

限公司等共同参与试验验证。并于 2024 年 3 月底完成试验验证，经过整理 2024 年 4 月提交至中国仪器仪表行业协会。

3. 主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

本文件主要起草单位为上海赫冠仪器有限公司，参与起草单位为：鉴甄检测技术（上海）有限公司、上海市食品研究所有限公司、中国农业科学院农产品加工研究所、四川省食品检验研究院、中国计量科学研究院、河北欧润科学仪器股份有限公司、上海市计量测试技术研究院等。

本文件主要起草人：罗明、艾涛波、向昕、李春红、吴轶、李潇、沙祎炜、王贵杰、龚蒸、赵文建。

二、标准编制原则和主要内容

1. 标准编制原则

此标准编制遵循“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，尽可能与国际通行标准接轨，注重标准的可操作性，本标准严格按照《GB/T 1.1—2020 标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》。

适用 GB5009.34-2022 标准第一法和药典第一法示意图的产品。

2. 标准的主要内容

在标准中列明了重复性（平行样）、回收率、空白范围的指标、验证方法和条件。这主要是为了满足 GB5009.34-2022 标准要求的平行样要求而制定。由于国标要求的检出限手工滴定误差较大，原因是按国标检出限要求，含量为 1mg/kg 质量为 35g 样品，折算 0.01mol/L 标准碱消耗 109 μL ，转化到滴定管也就 2 滴。所以手工滴定的检出限在 100 μL 内，而全自动二氧化硫检测仪靠仪器分辨终点颜色，对颜色的重现性良好，克服了肉眼分辨的误差。检出限控制稳定，分辨率做到 50 μL 。并经中国计量科学研究院、上海赫冠仪器有限公司、上海计量测试技术研究院验证指标，全自动二氧化硫检测仪检出限 50 μL 可行。（见上海计量测试技术研究院检测报告、中国计量科学研究院、上海赫冠仪器有限公司数据）。

2.1 测量范围：GB5009.34-2022 要求氮气 1~2 L/min、药典氮气流量 0.2 L/min。二个标准氮气量相差 5~10 倍。由于氮气量与蒸馏玻璃装置、冷凝管等结构相关，所以二者氮气量都没有问题。但同一套蒸馏装置满足了 1~2 L/min 氮气量，就满足不了 0.2 L/min 氮气量。所以相同蒸馏装置，采用不同氮气量数据会出现很大的不可控。

测量范围：此处取 GB5009.34-2022 最小检出限。

2.2 回收率和重复性采用亚硫酸钠溶液原因：由于现在没有标准物质，为此二个指标设定增加了难度。相对来说亚硫酸钠溶液二氧化硫含量短时间内较稳定且均匀，所以由此物作为衡量此二个指标的标准物质。

100% > 回收率 ≥ 80% 在此范围依据在于：亚硫酸钠溶液在配置过程中二氧化硫会挥发且挥发量且与当时环境温度有影响，亚硫酸钠与空气接触也会挥发，所以长时间开瓶含量也会降低，二氧化硫蒸馏过程不可避免有不定量的二氧化硫气体没有被推送到双氧水内，残存在蒸馏管道内。检测二氧化硫回收率都是低的因素，没有增高的因素。从 5 个实验室数据认证回收率均在 81%~98% 范围内。如果回收率大于 100%，可以确定有较多外部干扰进入到双氧水或交叉污染对数据影响所造成。这与实验室普遍反应的回收率低的实际情况相符。而回收率与蒸馏时间相关性不大也与含量高低相关性不大（见上海计量测试技术研究院检测报告）。所以在此回收率范围设定 80%~100%。这可以考察外部干扰进入到双氧水造成数据的情况。由于亚硫酸钠溶液在配置时也随温度而挥发量的变化，在夏天实际的含量会下降。此时如回收率低于 80%，可以再蒸馏一次看消耗碱体积小于前一次的 5% 或低于 0.25mL。达到这范围内就说明样品中二氧化硫已经被蒸馏完全，认为回收率达标。以防止检测物变化导致对设备的误判。

2.2.1 回收率与重复性指标对检测二氧化硫必要性，根据实验室反映：国标第一法数据不稳定。分析原因在于：如果蒸馏装置设计不合理就很难控制盐酸进入双氧水，这与蒸馏烈度、冷凝管效率、氮气量及整个氮气管道的结构相关。

2.2.2 假设蒸馏装置结构设计不合理，就不能保证二氧化硫气体完全进入双氧水。国标的示意图到产品之间有很大差距。根据示意图设计的产品如果产生问题只能说明产品

设计有问题。比如：示意图中冷凝管长短粗细、管壁的厚薄、气体管道的内径、大肚子蒸馏瓶的最大内径、体积、如何遏制盐酸进入双氧水、氮气流量、蒸馏烈度...等都影响数据稳定性。这些都需要做大量实验才能设计出合适的结构、规格蒸馏装置。国标或药典根据此示意图装置做了大量的实验并能保证达到要求，这确定无疑。也就是图示的结构图是能满足国标指标要求。不少实验室反映：“蒸馏装置蒸馏完必须要管道清洗，否则有很大误差。”。这种情况是：二氧化硫气体没有最大量地进入到双氧水，洗掉的是蒸馏后残留管道的二氧化硫气体。这也是样品回收率低的原因之一。另残在留管道内的量并不稳定，这种现象也是重复性变差的原因。而实验室无法控制这种情况的发生，也就无法准确检测。有种说法：“蒸馏装置不出数据可以没有回收率和重复性指标要求”，这说法是值得商榷：因为酸碱滴定、蒸馏装置、氮气量、蒸馏烈度等同个系统内不同的参数，而酸碱滴定误差都是可控的，氮气流量和蒸馏烈度可以控制合适状态，而恰恰蒸馏装置在实验室就是固化的，实验室不能调整。所以蒸馏装置产生的误差就不能忽略不计且可能是最大的误差源。另从同类的蒸馏装置来看：半自动定氮仪也是蒸馏装置但有国标重复性和回收率的制约，有 JJF1321-2011 元素分析仪校准规范限制。那么同为蒸馏装置检测二氧化硫也应该有重复性和回收率的约束，切合 GB5009.34-2022 和药典要求。

2.2.3 满足此二个指标可以说明：设备具备检测稳定二氧化硫样品能力。由于食品药品二氧化硫检测是个复杂的过程，由于样品的复杂性，现有检测技术还不能覆盖检测所有样品准确性。即便满足此回收率和重复性的设备，实验室也需要按国标要求或药典要求达到蒸馏 90min。当然样品本身的因素而产生的数据差异不是设备供应商能解决的。实际检测中发现有些样品取样量的有变化也会使得数据明显变化，比如菠萝蜜干、焦糖色。那么此类样品仅仅依靠回收率重复性指标也不能保证实际样品的准确性。反过来蒸馏设备不能保证稳定样品的重复性和回收率，说明设备本身有缺陷，不建议实验室检测实际样品。

2.3 检出限：蒸馏时间为不超过 90min（由参照此标准仪器厂商自己确定蒸馏时间）：此时间为蒸馏亚硫酸钠时间，目的仅仅考察蒸馏设备具有这样的蒸馏效率和能力并考核盐

酸进入双氧水的情况，并不代表实际样品应该蒸馏的时间，与国标蒸馏 1.5h（90min）并无冲突。

2.4 空白范围：0mL<空白消耗标准碱体积<1mL（稀释后 100mL）：双氧水空白值的判别是检验双氧水的质量。双氧水质量与检测数据有较大的相关性。双氧水有酸度指标：

（mmol/100mL<0.1）且双氧水酸度并不稳定，所以此指标高了，数据的不可控因素就大。如果双氧水超过这指标说明双氧水本身不合格，具体表现在空白时标准碱消耗越多，数据稳定性越差。由于各实验室双氧水质量不同、稀释双氧水水质 pH 值不同。部分地方稀释后双氧水呈黄色或蒸馏后呈黄色，此时双氧水已呈碱性，有可能已经过了平衡点。如果把空白为零来处理，实际上终点平衡点被转移。对消耗标准碱体积小的样品有较大影响。此时双氧水加点盐酸确保空白能滴定出来，所以在此设定空白范畴与设备无关而与检测数据准确性有关。

三、主要试验情况

本文件经过工作组会议确定了空白稳定性、检出限、重复性、线性、回收率、测量范围上限等作为仪器的关键性能指标，由上海赫冠仪器有限公司、鉴甄检测技术（上海）有限公司、四川省食品检验研究院、中国计量科学研究院、河北欧润科学仪器股份有限公司五家单位参与试验验证。

数据记录将以附件的形式进行记录。

单位 1 试验数据记录表

仪器参数		
仪器型号	HGK-86	
试验数据结果		
1	空白稳定性	极差 0.047mL
2	检出限	极差 0.055mL
3	重复性、回收率	RSD=1.69%，回收率=86.0%
4	线性、回收率	RSD=1.70%，回收率=83.4%

5	测量范围上限	回收率=87.5%
---	--------	-----------

单位 2 试验数据记录表

仪器参数		
仪器型号		
试验数据结果		
1	空白稳定性	均为 0
2	检出限	均为 0
3	重复性、回收率	RSD=1.42%，回收率=86.0%
4	线性、回收率	RSD=3.61%，回收率=86.2%
5	测量范围上限	回收率=84.6%

单位 3 试验数据记录表

仪器参数		
仪器型号		
试验数据结果		
1	空白稳定性	均为 0
2	检出限	极差 0.101mL
3	重复性、回收率	RSD=3.76%，回收率=93.4%
4	线性、回收率	RSD=4.63%，回收率 92.2%
5	测量范围上限	回收率=93.2%

单位 4 试验数据记录表

仪器参数	
仪器型号	HGK-86

试验数据结果		
1	空白稳定性	极差 0.047mL
2	检出限	极差 0.024mL
3	重复性、回收率	RSD=0.020, 回收率=87.7%
4	线性、回收率	RSD=0.017, 回收率=88.0%
5	测量范围上限	回收率=84.6%

单位 5 试验数据记录表

仪器参数		
仪器型号	Optima-M6	
试验数据结果		
1	空白稳定性	均为 0
2	检出限	-----
3	重复性、回收率	RSD=0.90%, 回收率=93.32%
4	线性、回收率	RSD=2.6%, 回收率=88.82%
5	测量范围上限	回收率=91.22%

分析以上五家仪器的参数对比：

——空白稳定性两家有具体数据外（仪器自动滴定），其他三家都为零（手工滴定消耗体积为零）。分析：三家空白蒸馏后有可能双氧水呈碱性而没有显色。

——检出限，一家未检出（消耗体积为零），一家未符合检测测试条件（无法比较）。

其他三家在 0.2mL 以下。这一指标的确有难度，靠手工滴定，肉眼辨识颜色的确勉为其难，如果蒸馏后双氧水呈碱性，检出限无法检出也算是正常状态。但此四家检出限数据至少说明盐酸进入双氧水可控。

——5 个实验室常量检测 A 样 1mL~4mL 的回收率都在 81%~98%范围内，重复性 RSD 值也都在 5%范围内，所以草案中回收率和重复性在自动滴定和手工滴定都能满足，且最大值 50mg

检测数据都在范围内。

四、标准中涉及专利问题

本文件不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益、对产业发展的作用等情况

由于食品药品二氧化硫检测是常规且样品量巨大，这些检测项目关系到所有国人食品安全。但目前技术限制、设备的无标准可依导致实验室不太敢接受较多样品检测。此标准的推广可以促进实验室检测能力的提高，使得社会食品安全更有保障。实验室有更多积极性接受更多样品的检测。也对国内厂商技术进步提出了新要求。对社会有较大的经济利益和实现了更多的社会效益。可以有效的减少数据不准确而产生的社会争议。

由于 GB5009.34-2022 从 2023 年开始执行，那么检测设备的研究设计滞后于国标的要求，导致部分向市场销售的产品不能承诺国标要求的平行样指标。给实验室检测造成了一定的困扰。通过回收率、重复性、空白范围、检出限等指标限制，这一标准可以让实验室采购时有据可循，各实验室数据可比性增大。并在国标基础上增加了回收率、空白范围等指标使国标更具可操作性。另一方面可以促进生产企业的研发力度为市场提供更优质产品。

六、与国际、国外对比情况

没有查询到国内外有此类标准的执行情况。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本文件与现行相关法律、法规、规章并无冲突。在不违背相关国标与药典的前提下作了些补充指标和条件，使得国标和药典更据可操作性。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

现在没有遇到重大分歧意见。

九、贯彻标准的要求和措施建议

十、废止现行相关标准的建议

无。

十一、其它应予说明的事项

在 2023 年 12 月 19 日在北京召开起草工作组会议。会议中专家一致认为将标准名称由《食品药品中二氧化硫检测仪》修改为《食品药品中二氧化硫检测（蒸馏）仪 酸碱滴定法》。