

顶空进样 – 气相色谱法测定中药材中二氧化硫残留量

GC-053

摘要：本文采用稀盐酸与中药材反应，使二氧化硫逸出，使用顶空进样 – 气相色谱法测定其含量。结果表明，该方法在 0.5~10 mg/mL 范围内，二氧化硫相关系数 $R > 0.9997$ ，回收率结果良好。

关键词：顶空 – 气相色谱法 中药材 硫磺熏蒸 二氧化硫

硫磺熏蒸是一种古老的用于中药防虫的方法。中药材生产加工时有的品种因难干燥而大量腐烂，故在产地采用硫熏后干燥，以利收存。现代研究表明：二氧化硫不但具有一定毒性，且会破坏或改变方剂的功效，并破坏其化学成分。因而控制中药材中二氧化硫残留量成为提高中药材质量的关键因素。

《中国药典》2010 年版第二增补本收载了中药材及饮片的二氧化硫残留限量标准。除山药、牛膝、天冬等 10 种中药材及饮片中亚硫酸盐残留量（以二氧化硫计，

同下）不得超过 400 mg/kg 外，其余中药材及饮片中亚硫酸盐残留量均不得超过 150 mg/kg。

目前我国针对二氧化硫的检测方法主要有蒸馏 – 氧化还原滴定法及盐酸副玫瑰苯胺比色法，前者用于中药材测定时专属性差、二氧化硫易逃逸，且容易造成假阳性反应；后者则操作烦琐。在此基础上，本文以盐酸与中药材反应，使二氧化硫逸出后，采用顶空 – 气相色谱法直接进行分析，具有操作简单、精确度高、重现性好等特点，为中药材中二氧化硫残留的控制提供了参考。

实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪，配 TCD 检测器，AOC-5000 自动进样器

1.2 分析条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱：Rt-Q-Bond, 30 m × 0.53 mm × 20 μm
进样口温度：200°C
柱温程序：100°C (1 min)_20°C /min_220°C (2 min)
载气控制：恒线速度 48 cm/sec
载气：高纯氦气
分流比：3:1
检测器温度：250°C
尾吹气流量：8 mL/min
桥电流：80 mA

1.2.2 顶空条件

平衡温度：80°C
平衡时间：10 min
进样针温度：105°C
进样量：1 mL

1.3 样品制备

分别称取 1 g 氯化钠和 1 g 固体石蜡于 20 mL 顶空进样瓶中，精密加入 2 mol/L 盐酸溶液 2 mL，置于 60°C 水浴中，待固体石蜡全部溶解后取出，放冷至室温使固体石蜡重新凝固。

取中药样品细粉约 0.2 g，置于石蜡层上方，再精密量取含 0.5% 甘露醇和 0.1% 乙二胺四乙酸二钠的混合溶液 100 μL 于药材表面，密封，直接上机分析。

结果讨论

2.1 二氧化硫的色谱图

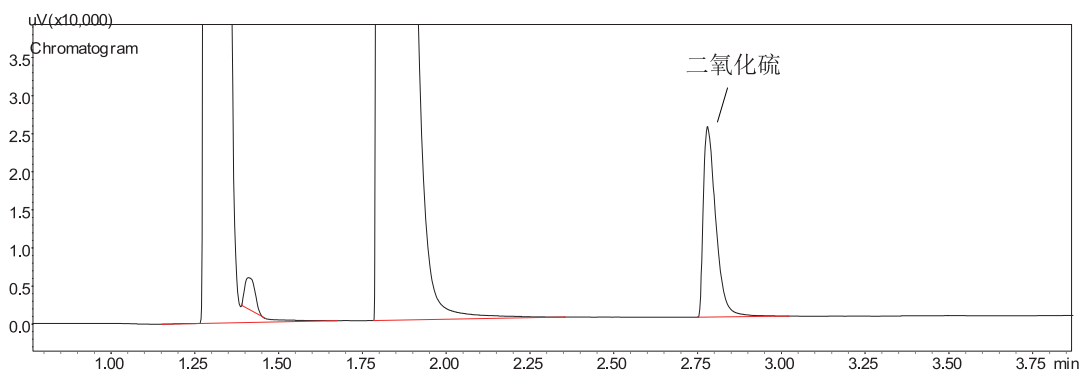


图1 二氧化硫的色谱图(浓度 80 mg/100 mL)

2.2 标准曲线

精密称取一定量的亚硫酸钠，加入含 0.5% 甘露醇和 0.1% 乙二胺四乙酸二钠的混合溶液溶解，配制成浓度为 500 mg/mL 的标准溶液。逐级稀释亚硫酸钠浓度为 0.5、1、2、5、10 mg/mL 的对照品溶液。参照 1.2 的条件进行采集，标准曲线如下：

2.3 回收率测试及检出限

称取三份中药样品于顶空瓶中，每份 0.2 g，加入含亚硫酸钠 1 mg/mL 的标准溶液 100 μ L，加标浓度为 253 mg/kg。按照上述前处理步骤进行处理，计算回收率测试，并以 3 倍信噪比计算检出限，结果见下表 1。

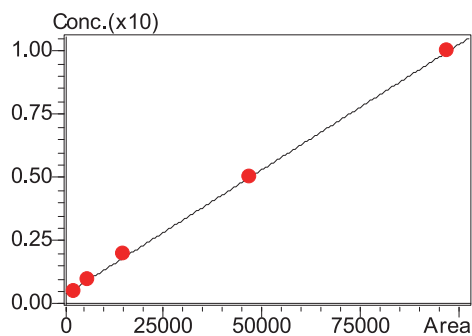


图2 二氧化硫标准曲线(R=0.9997)

表1 样品加标回收率及检出限

化合物名称	回收率(%)			平均值 (%)	RSD (%)	检出限 (mg/kg)
	1	2	3			
二氧化硫	96.43	91.62	86.53	91.53	5.41	10.12

2.4 实际样品的测定结果

参照以上步骤处理一系列市售中药材，测定其二氧化硫含量，结果如下：

表2 实际样品检测结果

样品名称	测定结果(mg/kg)
药材-1	269.30
药材-2	556.71
药材-3	371.61
药材-4	1149.26
药材-5	147.63
药材-6	179.12

结论

本文建立了顶空-气相色谱法分析中药材中二氧化硫残留量的方法，相对于常用的蒸馏-氧化还原滴定法及盐酸副玫瑰苯胺比色法，具有操作简单、精确度高、重现性好等特点。该方法可为中药材中二氧化硫残留量的控制提供了参考。