

RSH 顶空结合 Trace1310 气相检测中药材中的 SO₂

苏利进 余翀天

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

中药材；SO₂；RSH；TCD；Trace1310

目标

采用赛默飞气相色谱仪，建立高效的气相色谱检测方法，灵敏、快速、准确测定中药材中残留的 SO₂，符合 2015 版中国药典中药材中二氧化硫的检测（第三法）要求

引言

使用硫黄熏蒸是一些中药材产地粗加工过程中的一种习用方法，目的在于防霉、防腐和干燥等。目前尚无简便易行且有效的替代方法。由于二氧化硫是一种较强的还原剂，在导致中药药材本身有效成分发生改变的同时，也有可能影响中药材的质量和疗效。再者，药材中若二氧化硫含量过高，会引致服用者产生咽喉疼痛，胃部不适等症状^[1,2]。

为防止中药材粗加工过程中滥用或者过度使用硫黄熏蒸的问题，保证中药质量和安全有效，国家药典委员会在 2003 年就已立项对中药材及饮片中的二氧化硫残留量测定方法和限量进行研究，其测定方法在 2005 年版《中国药典》增补本中开始收载。在已实施的 2015 版药典中对二氧化硫的检测方法亦给出指导，并首次将气相色谱仪检测法作为二氧化硫检测的第三法。

本方法旨在采用赛默飞气相色谱仪重现 2015 版药典的方法，为用户提供参考。

仪器与耗材

仪器

- Thermo Scientific™ Xcalibur
- Thermo Scientific™ Trace 1310，SSL 进样口，TCD 检测器。



- Thermo Scientific™ RSH 带顶空的三合一自动进样器
- 色谱柱：TG-WAXMS-A 30m × 0.25mm × 0.25um
P/N: 26087-1420；S/N: 1193516
- 进样针：10 μL

试剂与标准品耗材

色谱纯甘露醇、乙二胺四乙酸钠、亚硫酸钠、氯化钠、固体石蜡、HCl、去离子水。

仪器方法

顶空 RSH 条件：

顶空瓶平衡温度：80°C；气密针温度：105°C；平衡时间：10min

GC 条件：

进样口温度：200°C；进样模式：split；进样体积：1 mL
柱温程序：50°C (2min) _20°C /min_ 200°C (2min)
进样方式：分流，分流比：20 : 1
载气：氦气，恒流，柱流速：2mL/min
TCD 检测器温度：250°C

对照品溶液的制备和供试品溶液的制备^[3]

对照品溶液的制备

精密称取亚硫酸钠对照品 500mg，置 10 ml 量瓶中，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，并稀释至刻度，摇匀，制成每 1ml 含亚硫酸钠 50.0mg 的对照品储备液。分别精密量取对照品储备液 0.1、0.2、0.4、1、2ml，置 10 ml 量瓶中，用含 0.5% 甘露醇和 0.1% 乙二胺四乙酸二钠的溶液分别稀释成每 1ml 含亚硫酸钠 0.5，1，2，5，10mg 的对照品工作溶液。

分别准确称取 1g 氯化钠于 20ml 顶空进样瓶中，精密加入 2mol/L 盐酸溶液 2mL，并加入约 1g 融化状的液体石蜡将顶空瓶中酸液密封（融化状石蜡遇水溶液立马凝固），分别精密量取上述 0.5，1，2，5，10mg/ml 的对照品工作溶液各 100 μ l 置于石蜡层上方，压盖，即得。

供试品溶液的制备

分别准确称取 1g 氯化钠和 1g 固体石蜡（熔点 52 ~ 56 $^{\circ}$ C）于 20ml 顶空进样瓶中，精密加入 2mol/L 盐酸溶液 2mL，并加入约 1g 融化状的液体石蜡将顶空瓶中酸液密封，取样品细粉约 0.2g，精密称定，置于石蜡层上方，密封，即得。

测定分别精密吸取经平衡后的对照品和供试品顶空瓶气体 1ml，注入气相色谱仪，记录色谱图，按外标标准曲线法定量，测得结果乘以 0.5079，即为二氧化硫含量。

结果与讨论

1. 空白样品与对照品色谱图

分别精密吸取经平衡后的对照品和供试品顶空瓶气体 1ml，注入气相色谱仪，记录色谱图，得到标样的谱图，其中 25mg/L 标样色谱图如图 1 所示：

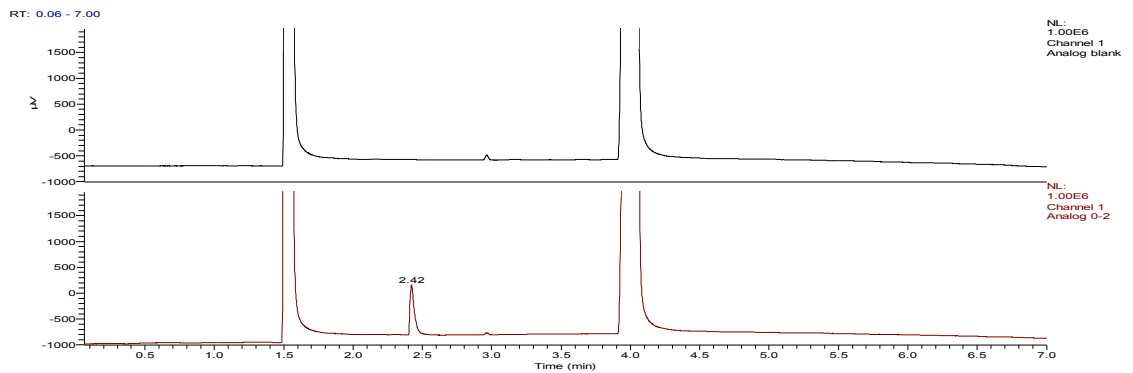


图 1. 空白溶液与对照品溶液色谱图

2. 线性、检出限及 RSD

分别精密量取上述 0.5，1，2，5，10mg/mL 的对照品工作溶液，作为校正液，考察此范围内的线性。实验结果表

明 SO₂ 在 0.5-10.0 mg/mL 浓度范围内线性关系良好，线性相关系数为 0.9969（见图 13）。

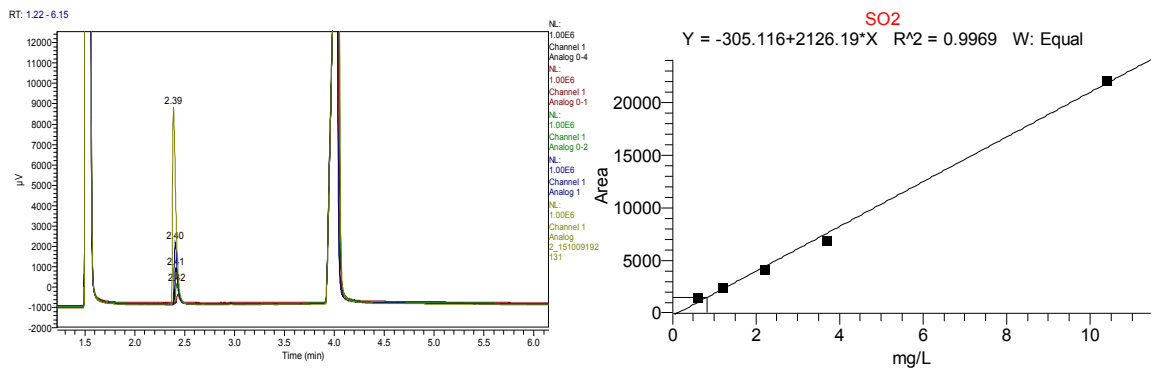


图 2. 不同浓度对照液色谱图叠加和 SO₂ 的标准曲线

对药材样品添加标准溶液（加标浓度为 0.5 mg/mL、1.0 mg/mL），SO₂ 的加标回收情况。实验结果表明加标回收率在 89%-95%，符合日常分析检测的要求。对 0.5、1.0 mg/mL 加标水平平行测定 5 次，平均 RSD 值为 5.5%，符合稳定性要求。（见表 3）。

表 3. 线性、检出限及 RSD 数据 (n=3)

化合物	线性方程	R ²	加标 (μg/kg) 回收率 /%		方法检出限 /mg/mL
			0.5	1	
SO ₂	Y=126.19X-305.116	0.9969	89.3	95.2	0.1

总结

本方法采用赛默飞世尔新一代气相色谱仪（带 TCD 检测器）Trace1300 和测定中药材中 SO₂ 含量，结合 RSH 顶空自动进样器和 TG-WAXMS-A 型色谱柱，灵敏度高，线性良好，结果准确，符合 2015 版中国药典中的二氧化硫残留量测定法（第三法）规定，可供广大用户参考。

参考文献

- [1] Branch AF, et al. Antimicrobials in Foods. Marcel Dekker Inc, 1985:191
- [2] 王兆基, 关锡耀, 汪洁, 陈坚行。中药材中二氧化硫的含量测定 中草药, 2000, 31 (2) : 97-99
- [3] 2015 版中国药典

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC