

## 附录 IX U 二氧化硫残留量测定法<sup>1</sup>

■本法系用酸碱滴定法、离子色谱法、气相色谱法分别作为第一法、第二法、第三法测定经硫磺熏蒸处理过的药材或饮片中二氧化硫的残留量。对于具体品种，可根据情况选择适宜方法进行二氧化硫残留量测定。

离子色谱法作为复试方法；检测结果为限度 150 ppm ( $\mu\text{g/g}$ )  $\pm 30\%$ （即 105~195 ppm）和限度 400 ppm ( $\mu\text{g/g}$ )  $\pm 20\%$ （即 320~480 ppm）时，应采用离子色谱法复试作为最终测定结果。

鉴于二氧化硫在样品中的不均匀性和随时间挥发的特点，二氧化硫残留量的检测结果不予复验。■[增订]

### ■第一法（酸碱滴定法）<sup>2</sup>

本方法系将中药材以水蒸汽蒸馏法进行处理，样品中的亚硫酸盐系列物质加酸处理后转化为二氧化硫，随水蒸气蒸馏，并被双氧水吸收、将其氧化为硫酸根离子，采用酸碱滴定法测定，最后折算二氧化硫计算结果。

**仪器装置** 如图 1。A 为 1000ml 两颈圆底烧瓶；B 为竖式回流冷凝管；C 为(带刻度)分液漏斗；D 为连接氮气流入口；E 为二氧化硫气体导出口。另配磁力搅拌器、电热套、氮气源及气体流量计。

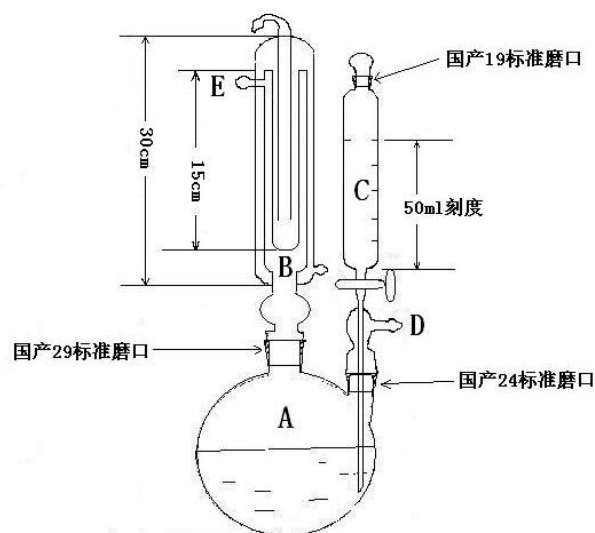


图 1 酸碱滴定法仪器装置

<sup>1</sup> 修订原蒸馏滴定法为酸碱滴定法，增订离子色谱法和气相色谱法。

<sup>2</sup> 原为蒸馏滴定法，见 2010 年版药典第一增补本修订稿，拟取消，由酸碱滴定法代替。

**测定法** 取药材或饮片细粉约 10g（如二氧化硫残留量较高，超过 1000 mg/kg，可适当减少取样量，但应不少于 5g），精密称定，置两颈圆底烧瓶中，加水 300~400ml。打开与自来水连接的回流冷凝管开关给水，将冷凝管的上端 E 口处连接一橡胶导气管置于 250 ml 锥形瓶底部。锥形瓶内加入 20 ml 的 3%过氧化氢溶液作为吸收液（橡胶导气管的末端应在吸收液液面以下），并置于磁力搅拌器上不断搅拌。开通氮气，使用流量计调节气体流量至约 0.2 L/min。打开分液漏斗 C 的活塞，使盐酸溶液（6 mol/L）10 ml 流入蒸馏瓶，立即加热两颈烧瓶内的溶液至沸，并保持微沸。烧瓶内的水沸腾 1.5h 后，停止加热，放冷，转移至 100 ml 容量瓶中，定容，摇匀，放置 1 小时后，亚硫酸盐生成的硫酸用标准氢氧化钠溶液（0.01 mol/L）滴定。在吸收液中加入甲基红指示剂（2.5 mg/ml）3 滴，用 0.01 mol/L NaOH 滴定，至黄色持续时间 20 秒不褪，并将滴定的结果用空白实验校正。

照下式计算：

$$\text{供试品中二氧化硫残留量 } (\mu\text{g/g}) = \frac{(32.03 \times VB \times M \times 1000)}{m}$$

式中，32.03 为二氧化硫的毫克当量重量；

VB 为摩尔浓度中达到终点所需氢氧化钠的体积，ml；

M 为氢氧化钠溶液摩尔浓度，mol/L；

1000 为单位转化，毫克当量转为微克当量；

m 为药材称样量，g。■[修订]

#### ■第二法（离子色谱法）<sup>3</sup>

本方法将中药材以水蒸汽蒸馏法进行处理，样品中的亚硫酸盐系列物质加酸处理后转化为二氧化硫，随水蒸气蒸馏，并被双氧水吸收、氧化为硫酸根离子，采用离子色谱仪检测，最后折算二氧化硫计算结果。

**仪器装置** 水蒸气蒸馏装置如图 2。蒸馏部分装置需订做，另配磁力搅拌器及电热套。

---

<sup>3</sup> 增订离子色谱法作为第二法。

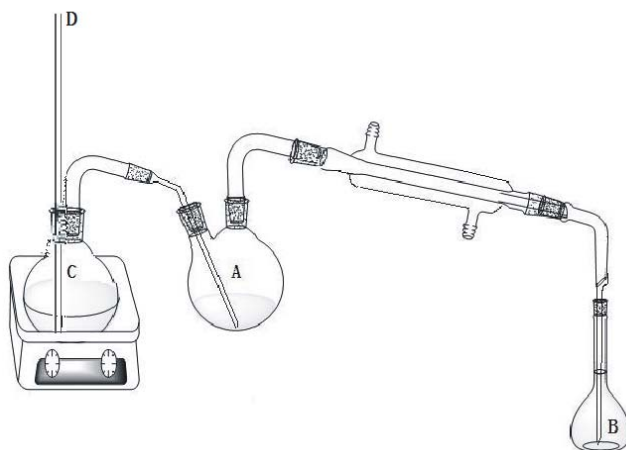


图2 水蒸气蒸馏装置

A 为两颈烧瓶；B 为接收瓶；C 为圆底烧瓶；D 为直形长玻璃管。

**色谱条件与系统适用性试验** 采用离子色谱法。色谱柱为阴离子分析柱[推荐色谱柱为 AS-11-HC (250mm×4mm)，保护柱为 AG-11-HC (50mm×4mm)]，淋洗液为 20mmol/L 氢氧化钾溶液（若无自动淋洗液发生器，淋洗液可用 3.2mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、1.0mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ ）；流速为 1mL/min，柱温为 30℃。阴离子抑制器，电导检测器检测。

**对照品溶液的制备** 取硫酸根标准溶液，加水制成每 1mL 分别含硫酸根 1、5、20、50、100、200 $\mu\text{g/mL}$  的溶液，各进样 10 $\mu\text{L}$ ，绘制标准曲线。

**供试品溶液的制备** 取供试品粗粉 5~10g（不少于 5g），置瓶 A（两颈烧瓶）中，加水 50mL，振摇，使分散均匀，接通水蒸气蒸馏瓶 C。吸收瓶 B（100mL 纳氏比色管或量瓶）中加入 3%过氧化氢溶液 20mL 作为吸收液，吸收管下端插入吸收液液面以下。A 瓶中沿瓶壁加入 5mL 盐酸，迅速密塞，开始蒸馏，保持 C 瓶沸腾并调整蒸馏火力，使吸收管端的馏出液的流出速率约为 2mL/min。蒸馏至瓶 B 中溶液总体积约为 95mL（时间约 30~40 分钟），用水稀释至刻度，摇匀，放置 1 小时后，以微孔滤膜滤过，即得。

**测定法** 分别精密吸取相应的对照品溶液和供试品溶液各 10 $\mu\text{L}$ ，进样，测定，计算样品中硫酸根含量，按照 ( $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2+}=0.6669$ ) 折算成样品中二氧化硫的含量。

### 第三法（气相色谱法）<sup>4</sup>

本法系用气相色谱法（附录 VI E）测定药材及饮片中的二氧化硫残留量。

**色谱条件与系统适用性试验** 以 Agilent GS-GASPRO 为固定相的毛细管柱（柱长 30m，

<sup>4</sup> 增订气相色谱法作为第三法。

柱内径 0.32mm) 或等效柱, 热导检测器, 检测器温度为 250℃。程序升温: 初始 50℃, 保持 2 分钟, 以每分钟 20℃升至 200℃, 保持 2 分钟。进样口温度为 200℃, 载气为氦气, 流速为每分钟 2.0ml。顶空进样, 采用气密针模式(气密针温度为 105℃)的顶空进样, 顶空瓶的平衡温度为 80℃(其中白芍的平衡温度设为 100℃), 平衡时间均为 10 分钟。

**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 氯化钠和 1g 固体石蜡(熔点 52~56℃)于 20ml 顶空进样瓶中, 精密加入 2mol/L 盐酸溶液 2mL, 将顶空瓶置于 60℃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凝固密封于酸液层之上(必要时用空气吹去瓶壁上冷凝的酸雾, 分别精密量取上述 0.5, 1, 2, 5, 10mg/ml 的对照品工作溶液各 100μl 置于石蜡层上方, 密封, 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℃)于 20ml 顶空进样瓶中, 精密加入 2mol/L 盐酸溶液 2mL, 将顶空瓶置于 60℃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, 取样品细粉约 0.2g, 精密称定, 置于石蜡层上方, 密封, 即得。

**测定法** 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。■[增订]