

离子色谱法测定当归中二氧化硫残留量*

刘海静 杨瑞瑞** 袁向辉 乔蓉霞

(陕西省食品药品检验所 西安 710061)

摘要 目的: 建立离子色谱法测定当归中二氧化硫残留量的检测方法。方法: 样品经水蒸气蒸馏 3% 双氧水氧化吸收后, 经 0.22 μm 滤膜滤过, 进样分析。用 Metrohm IC 761 型离子色谱仪, 选用 A - SUPP5 - 150 阴离子分析柱, 3.2 mmol · L⁻¹ 碳酸钠, 1.0 mmol · L⁻¹ 碳酸氢钠为淋洗液, 流速为 0.7 mL · min⁻¹; 进样量为 20 μL。结果: 线性范围为 3.3345 ~ 333.45 μg, 平均回收率为 92.7%。结论: 测定方法简便, 精密度、重复性良好, 准确度较高。

关键词: 当归; 二氧化硫; 离子色谱法

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254 - 1793(2011)04 - 0752 - 03

Ion chromatography method for the detection of residual sulfur dioxide in Chinese Angelica*

LIU Hai - jing, YANG Rui - rui**, YUAN Xiang - hui, QIAO Rong - xia

(Shaanxi Institute for Food and Drug Control, Xian 710061, China)

Abstract Objective: To establish an ion chromatography method for the detection of residual sulfur dioxide in Chinese Angelica. **Methods:** The samples were analyzed after distilled by steam, absorbed by 3% hydrogen peroxide and filtrated with a 0.22 m membrane. The Metrohm IC 761 and A - SUPP5 - 150 anion analytical column were selected with 3.2 mmol · L⁻¹ Na₂CO₃ and 1.0 mmol · L⁻¹ NaHCO₃ as eluent.; velocity of flow was 0.7 mL · min⁻¹; The injection volume was 20 μL. **Results:** Linear range was 3.3345 - 333.45 μg, the average recovery was 92.7%. **Conclusion:** The method is easy to operate and shows better reproducibility and accuracy.

Key words: Chinese Angelica; sulphur dioxide; ion chromatography

当归是我国常用的中药材之一, 具有补血活血, 调经止痛, 润肠通便的功效, 用于血虚萎黄, 眩晕心悸, 月经不调, 经闭痛经, 虚寒腹痛, 肠燥便秘, 风湿痹痛, 跌扑损伤, 痈疽疮疡。一些不法商人在加工当归的过程中, 用硫磺熏蒸以防虫防霉, 导致当归饮片残留有二氧化硫。残留的二氧化硫多以结合态的亚硫酸盐存在, 被人体过量摄入后, 可与蛋白质的巯基发生可逆反应, 刺激消化道黏膜, 出现过敏性症状, 进而导致免疫力下降。因此, 各国纷纷出台相关法规限定食品中二氧化硫和亚硫酸盐的残留量^[1]。目前我国对中药材中二氧化硫残留还没有统一的限量规定。本文研究建立了离子色谱法测定当归中二氧化硫残留的测定方法, 该方法简便、快速、灵敏度高、干扰少, 能较准确的测定当归中二氧化硫残留量。可为制定当归中二氧化硫残留的限量提供参

考。

1 仪器与试剂

Metrohm IC 761 型离子色谱仪(抑制型); 分离柱为 A - SUPP5 - 150 阴离子分析柱; 检测器为电导检测器; 粉碎机; 水蒸汽蒸馏仪; 超纯水系统(TTL - 10B)。碳酸钠(Na₂CO₃)、碳酸氢钠(NaHCO₃)为优级纯, 亚硫酸钠(Na₂SO₃)、甲醛(CH₂O)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、碘(I₂)、淀粉均为分析纯, 实验用水均为电阻率为 18.2MΩ · cm 的去离子水; 样品为硫磺熏制过的和未熏制过的二种当归; 硫酸盐标准溶液购自国家标准物质中心, 编号为 0942, 标示值为 1000 μg · mL⁻¹。

2 对照品溶液的配制

取硫酸盐标准溶液, 用去离子水逐级稀释成浓度分别为 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 75, 50,

* 国家十一五“重大新药创制”专题课题“中药中有害残留物检测技术标准平台”(2009X09308 - 006)

** 通讯作者 Tel: (029) 85239848; E - mail: 998300000@sina.com

30, 20, 10, 5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液, 作为对照品溶液。

3 样品溶液的制备

取当归样品粉碎成中粉, 取 5 g, 精密称定, 置水蒸气蒸馏装置(如图 1 所示)的样品瓶中, 加水 20 mL 混匀; 于 100 mL 量瓶中加入 3% 的双氧水 20 mL 作为接收液, 连接好水蒸气蒸馏装置, 快速于样品瓶中加入盐酸 5 mL, 立即密封, 进行水蒸气蒸馏。至接收瓶中液体接近 100 mL 时, 停止蒸馏, 取下接收瓶。用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 作为样品溶液。

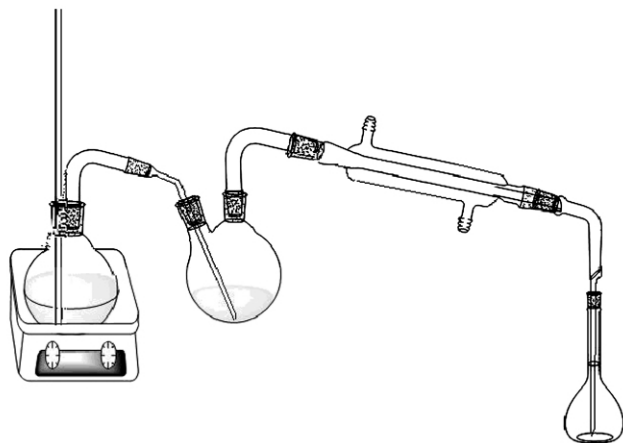


图 1 装置示意图
Fig 1 Schematic diagram of device

4 色谱条件

色谱柱: ASUPP5-150 阴离子柱(150 mm \times 4.0 mm, 5 μm); 淋洗液: 3.2 mmol $\cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 , 1.0 mmol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 , 等度淋洗; 流速: 0.7 mL $\cdot \text{min}^{-1}$; 进样量: 20 μL 。

5 线性范围

将上述不同浓度的对照品溶液, 分别进样 20 μL , 以峰面积和浓度绘制标准曲线, 得回归方程为 $Y = 1.376X + 215.4$ $r = 0.99949$ 。硫酸根在 5 ~ 500 μg (以 SO_2 计为 3.3345 ~ 333.45 μg) 之间线性良好(图 2)。

6 专属性试验

为考察是否有假阳性情况干扰测定, 用未经硫磺熏蒸的当归作阴性对照, 按“3”项下方法同法制成阴性对照溶液, 测定结果见图 3, 没有经过硫磺熏蒸的当归中未检出二氧化硫。

7 精密度试验 同“2”项下的对照溶液, 连续进样 6 次, 记录峰面积, 计算峰面积的 RSD 为 0.58%, 结果表明精密度良好。

8 稳定性试验 取“3”项下经蒸馏的同一份样品溶液, 在 24 h 内进样 6 次, 记录峰面积, 计算峰面积

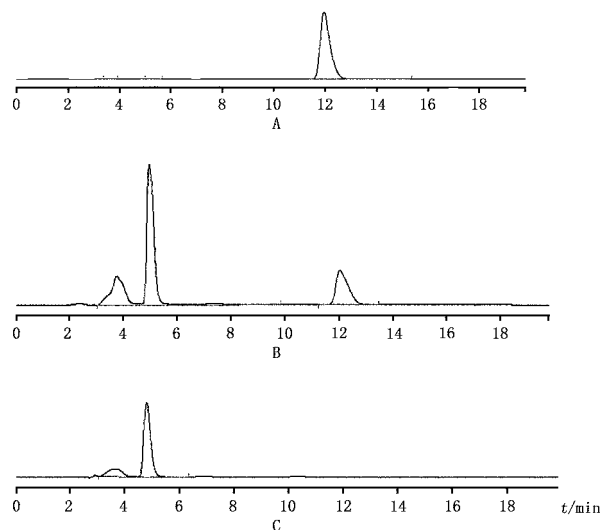


图 2 对照品(A)、样品(B)及空白(C)色谱图
Fig 2 Ion Chromatograms of Reference substances(A), sample(B) and blank sample(C)

的 RSD 为 0.52%。结果表明样品溶液 24 h 内稳定性良好。

9 重复性试验 取经粉碎的当归样品, 按“3”项下方法平行制备 6 份, 按上述测定方法, 依法测定, 结果以 $\text{SO}_2/\text{SO}_4 = 0.6669$ 计算二氧化硫残留量, 样品中 SO_2 平均含量为 657.18 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, RSD 为 1.8%。

10 回收率试验 分别取样 1.7, 2.5, 3.3 g, 每个浓度各制备 3 份进行测定, 分别精密加入亚硫酸钠对照品溶液 5.00, 3.80, 2.60 mL(以 SO_2 计, 浓度为 0.4758 mg $\cdot \text{mL}^{-1}$, 临用时用碘量法标定^[2], 用滴定管加入), 按“3”项下方法制备供试品溶液, 并进行测定, 计算回收率, 平均回收率为 92.7%, RSD 为 3.3%, 见表 2。

11 讨论与结论

11.1 当归中二氧化硫残留测定方法, 曾考虑用离子色谱法直接测定样品中的亚硫酸盐。经过调整淋洗液后, 在离子色谱上硫酸根和亚硫酸能完全分离, 但样品处理方法的可控性较难解决。曾试验 2 种方法, 一是将样品直接超声, 但提取液杂质太多, 二是将样品进行氮气保护下的水蒸气蒸馏, 而蒸馏时所用的氮气的气流量较难控制, 再者蒸馏液中虽以 EDTA 等稳定剂保护, 亚硫酸根仍然不稳定, 浓度不断降低, 测定结果不能达到分析要求。改样品处理方法为直接水蒸气蒸馏, 在接收液中加入双氧水将亚硫酸盐氧化为硫酸盐, 用离子色谱法测定溶液中的硫酸根离子, 方法的可控性、可操作性及测定结果均能达到分析要求。

表 2 回收率试验结果
Tab 2 Results of recovery experiment

序号 (No.)	取样量 (sample) /g	样品含量 (content of sample) /mg	对照品加入量 (addition) /mg	测得总量 (found) /mg	回收率 (recovery) /%	平均回收率 (average recovery) /%	RSD /%
1	1.7034	1.1194	2.3790	3.4133	96.4	93.7	2.5
2	1.6999	1.1171	2.3790	3.3103	92.2		
3	1.7014	1.1181	2.3790	3.3188	92.5		
4	2.5030	1.6449	1.8080	3.3837	96.2	91.0	5.1
5	2.5016	1.6440	1.8080	3.2183	87.1		
6	2.5026	1.6447	1.8080	3.2658	89.7		
7	3.3032	2.1708	1.2371	3.3467	95.1	93.6	1.4
8	3.3020	2.1700	1.2371	3.3157	92.6		
9	3.3021	2.1701	1.2371	3.3208	93.0		

11.2 样品粉碎后的细度对测定结果有一定的影响,经考察粗粉、中粉、细粉的测定结果,细粉比粗粉测定结果明显高(约5%),比中粉测定结果略高(约2%),实验中结果为中粉的测定值。样品粉碎后随放置时间的延长,含量测定结果有下降的趋势。

11.3 测定用标准溶液为硫酸盐溶液,即含 SO_4^{2-} ,回收率测定实验加入的对照品为分析纯的亚硫酸钠,即含 SO_3^{2-} ,计算时均折算成 SO_2 后统一计算。

11.4 本文建立了水蒸气蒸馏、离子色谱法测定当归中二氧化硫残留量,方法简便、快速、灵敏度高、干

扰少,可为制定药材中二氧化硫残留量的限量标准提供了参考。

参考文献

- 1 FENG Bin - chao(冯斌超),DAI Ru(代茹),LU Jia - jiong(卢家炯). Determination of sulfite content in tremellaby ion chromatography (离子色谱法检测银耳中亚硫酸盐含量的研究). *Food Drug(食品与药品)* 2008, 10(05): 50
- 2 ChP(中国药典). 2005. Vol II(二部): 894

(本文于2010年3月22日收到)