

甘肃省陇药产业协会文件

甘陇药协文（2026）18 号

关于《中药材及饮片（天花粉、粉葛）中二氧化硫残留量的快速检测——探针检测法》 团体标准征求意见的公告

各有关单位、会员企业及行业专家：

为促进陇药产业高质量发展，完善行业标准体系，根据《中华人民共和国标准化法》《团体标准管理规定》及《甘肃省陇药产业协会标准制定程序》等要求，由甘肃省药品检验研究院等单位起草的《中药材及饮片（天花粉、粉葛）中二氧化硫残留量的快速检测——探针检测法》团体标准已完成征求意见稿编制工作。现面向社会公开征求意见，诚邀各相关单位及专家提出宝贵建议，以进一步提升标准的科学性、规范性和实用性。

一、征求意见时间

本次公开征求意见时间为 2026 年 7 月 31 日起至 2026 年 8 月 29 日，征求意见期限为 30 日。请各有关单位和个人于截止日

期前将修改意见反馈至联系人，逾期未反馈视为无意见。

二、意见反馈方式

请将填写完整的《征求意见稿》，通过以下任一方式送达：

电子邮箱：7675397@qq.com

邮寄地址：甘肃省兰州市七里河区瓜州路4800号国投大厦
(邮编：730050)

联系人及电话：任丽 13919026381（微信同号）

联系单位：甘肃省陇药产业协会秘书处

附件：

1. 《中药材及饮片（天花粉、粉葛）中二氧化硫残留量的快速检测—探针检测法》征求意见稿

2. 《中药材及饮片（天花粉、粉葛）中二氧化硫残留量的快速检测—探针检测法》编制说明

3. 征求意见稿表



团 体 标 准

T/GLIAXXX-2026

中药材及饮片（天花粉、粉葛）中二氧化硫残留量的快速检测—探针检测法

Rapid Determination of Sulfur Dioxide Residues in Chinese Medicinal
Materials and Processed Slices (Trichosanthis Radix, Puerariae
Thomsonii Radix) — Probe Detection Method

（征求意见稿）

2026-xx-xx 发布

2026-xx-xx 实施

甘肃省陇药产业协会 发 布

目录

前 言	3
1 范围	4
2 规范性引用文件	4
3 术语和定义	4
4 原理	4
5 试剂和材料	4
6 仪器及设备	5
7 分析步骤	5
8 结果判断	6
附录A（资料性附录） 二氧化硫探针合成	7
参考文献	9

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。

本文件由甘肃省陇药产业协会标准化技术委员会提出并监督实施。

本文件由甘肃省陇药产业协会归口。

本文件起草单位：甘肃省药品检验研究院、中国食品药品检定研究院、四川省药品检验研究院、深圳市药品检验研究院、北京市药品包装材料检验所、甘南百草生物科技开发有限公司、甘肃九州天润中药产业有限公司、甘肃奇正藏药有限公司。

本文件主要起草人：张明童、马潇、靳婉君、蔺瑞丽、张生杰、王莹、苟琰、赖晶、史小亚、马莉雅、毛耀杰、王丽梅、谷丽菲、李君瑶、苏畅、范妙璇。

本文件由甘肃省陇药产业协会负责解释。

中药材及饮片（天花粉、粉葛）中二氧化硫残留量的 快速检测—探针检测法

1 范围

本文件规定了中药材及饮片（天花粉、粉葛）中二氧化硫残留的探针快速检测方法的试剂和材料、分析步骤、结果判断。

本文件适用于中药材及饮片（天花粉、粉葛）中二氧化硫残留的快速检测，检出限为19 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

3.1 二氧化硫残留 sulfur dioxide residues 中药材、饮片中以亚硫酸盐、亚硫酸氢盐等形式存在的二氧化硫相关残留物（本方法以二氧化硫计）。

3.2 二氧化硫探针 sulfur dioxide probe 可特异性识别亚硫酸根离子、产生荧光响应的荧光识别分子（合成方法见附录 A）。

3.3 检出限 limit of detection 按照本文件规定步骤测定，能够区分样品空白与目标物的最低浓度（19 mg/kg）。

4 原理

二氧化硫探针在荧光光谱710 nm处有一明显荧光发射，样品中的残留的二氧化硫经碱液提取后在水中形成亚硫酸氢根离子（ SO_3^{2-} ），二氧化硫探针在水溶液中的 SO_3^{2-} 有特异性响应，随水溶液中亚硫酸根离子浓度升高，荧光强度降低。本方法采用荧光发射法对样品中二氧化硫残留进行定量测定。

5 试剂和材料

5.1 除非另有规定，所有试剂均为分析纯，实验室用水应符合GB/T 6682—2008中二级水的要求。

5.2 三羟甲基氨基甲烷（Tris）：分析纯。

5.3 二甲基亚砷（DMSO）：分析纯。

5.4 磷酸：分析纯。

5.5 氢氧化钠：分析纯。

- 5.6 二氧化硫探针：见附录A。
- 5.7 探针液配制：取探针10mg，加DMSO溶解，定容至1000mL，放置于4℃密闭避光保存，备用。
- 5.8 氢氧化钠试剂：分析纯。
- 5.9 亚硫酸钠：标准物质，中文名称、英文名称、CAS号、分子式、相对分子质量见表1，纯度≥98%。

表 1 亚硫酸钠对照品的中文名称、英文名称、CAS号、分子式、相对分子质量

中文名称	英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量
亚硫酸钠	sodium sulfite	7757-83-7	Na ₂ SO ₃	126.04

6 仪器及设备

- 6.1 万分之一分析天平
- 6.2 十万分之一分析天平
- 6.3 粉碎机
- 6.4 涡旋振荡器
- 6.5 水浴锅
- 6.6 离心机。
- 6.7 移液器：100 μL~1000 μL和0.5 mL~5 mL
- 6.8 离心管：聚丙烯材质，50 mL
- 6.9 离心管：聚丙烯材质，1.5 mL
- 6.10 荧光分光光度计

7 分析步骤

7.1 试样准备

按照《中华人民共和国药典》（2025年版 四部）通则0211 药材和饮片取样法取样。取样操作过程中，应避免样品受到污染，取代表性样品500g，粉碎，过3号筛，混匀，密闭，于干燥阴凉处保存。

7.2 亚硫酸钠对照品溶液的制备

精密称取亚硫酸钠对照品10mg，置100mL量瓶中，加Tris缓冲液（1mol/L，pH7.5）溶解，并稀释至刻度，摇匀，制成每1mL含亚硫酸钠0.1mg的对照品贮备溶液。

7.3 标准曲线的制备

使用待测中药材的无硫样品作为基质配制标准溶液，具体步骤如下：精密称定0.2g样品，置于50mL离心管中，精密加入0.1%氢氧化钠溶液15mL（料液比1:75，质量体积比g/mL），称重，浸泡提取10min，经高速离心（10min）处理后，将上清液和Tris缓冲液（1mol/L，pH7.5）按体积比1:1混合均匀作为基质溶液。按照表2配制不同浓度的标准溶液：

表2 标准曲线溶液配制

Na ₂ SO ₃ 浓度(mg/L)	基质溶液(μL)	Na ₂ SO ₃ 标准溶液母液(μL)	荧光探针溶液(μL)
1	490	10	500
2	480	20	500
5	450	50	500
10	400	100	500
15	350	150	500
20	300	200	500
25	250	250	500

7.4 试样提取

精密称定0.2 g试样，置于50 mL离心管中，精密加入0.1%氢氧化钠溶液15 mL（料液比1:75），称重，浸泡提取10 min，经高速离心（10 min）处理后，取上清液250 μL，移入1.5 mL离心管中，再加入250 μL的Tris缓冲液（1mol/L，pH7.5）。加入500 μL的探针溶液，60℃水浴10 min，迅速冷却至室温。

7.5 荧光分光光度法测定

按照《中华人民共和国药典》2025 年版四部通则 0405 荧光分光光度法测定；测定其710 nm处的荧光值变化（激发波长：680 nm，发射波长：710 nm）。从标准曲线上读取供试品溶液中亚硫酸根的浓度，计算样品中亚硫酸钠含量，测得结果乘以换算系数 0.5079（亚硫酸钠换算为二氧化硫），得到二氧化硫含量。

8 结果判断

8.1 检出限

本方法检出限为19 mg/kg。

8.2 检测结果判断

样品限量要求：天花粉、粉葛二氧化硫残留量不得超过 400 mg/kg；判定依据优先参照《中华人民共和国药典》2025 年版一部各品种项下规定，无专项规定时参照《中华人民共和国药典》2025 年版四部 0212 药材和饮片检定通则。

附录A（资料性附录）
二氧化硫探针合成

A.1 探针的合成

A.1.1 实验试剂与材料

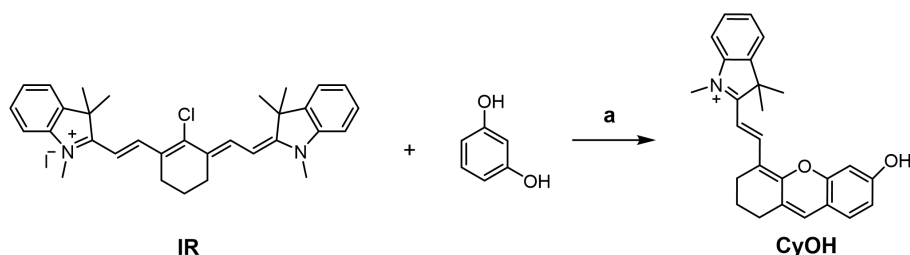
表A.1 实验试剂及材料

试剂名称	规格	提供单位
IR	分析纯	天津希恩思生化科技有限公司
间苯二酚	分析纯	天津希恩思生化科技有限公司
乙腈	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钾	分析纯	北京百灵威科技有限公司
二氯甲烷	分析纯	利安隆博华（天津）医药化学有限公司

A.1.2 实验仪器

超导核磁共振谱仪（Bruker AVANCE III-400，布鲁克，瑞士）；高分辨四级杆—飞行时间质谱仪（Bruker microTOF-Q II，布鲁克，美国）；紫外可见分光光度计（Lambda35，珀金埃尔默，美国）；荧光分光光度计（Fluoromax-4，HORIBA，美国）。

A.2 探针的合成



图A.1 探针的合成：（a）MeCN，K₂CO₃

探针的合成：探针的合成路线如图A.1所示。将无水碳酸钾（4.0 mmol）加入化合物IR（1.0 mmol）和间苯二酚（2.0 mmol）的乙腈（5.0 mL）溶液中，通入氮气进行保护，搅拌5分钟后升温至60 °C反应4小时。反应液冷却至室温后过滤，滤液减压浓缩后用二氯甲烷进行溶解，依次用0.1 mol·L⁻¹盐酸溶液、饱和碳酸氢钠溶液、饱和食盐水洗涤，收集有机相，用无水硫酸钠进行干燥，减压浓缩除去二氯甲烷溶液，过滤，有机相减压浓缩后柱层析分离，得到探针CyOH。 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.26 (d, *J*=14.0 Hz, 1H), 7.58 (d, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.39-7.41 (m, 3H), 7.24 (t, *J*=7.2 Hz, 2H), 6.66 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.14 (d, *J*=14.4 Hz, 1H), 3.64 (s, 3H), 2.63-2.67 (m, 4H), 1.80-1.81 (m, 2H), 1.68 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO *d*₆): δ 159.6, 156.0, 143.0, 140.6, 138.3, 136.7, 129.6, 128.4, 124.5,

122.2, 121.2, 120.1, 115.0, 114.6, 110.9, 102.1, 99.8, 48.5, 38.9, 31.3, 27.8, 27.6, 23.8, 20.4.高分
辨质谱, 理论值为: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{NO}_2$: 384.1958 $[\text{M-I}]^+$; 检测值为: 384.1939 $[\text{M-I}]^+$ 。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：一部[M]. 北京：中国医药科技出版社，2025.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：四部[M]. 北京：中国医药科技出版社，2025.

中药材及饮片（天花粉、粉葛）中二氧化硫残留量的快速检测 探针检测法

Rapid Determination of Sulfur Dioxide Residues in Chinese Medicinal
Materials and Processed Slices (Trichosanthis Radix, Puerariae
Thomsonii Radix) — Probe Detection Method

（编制说明）

目录

引言	2
第一章 探针的合成	2
第二章 探针用于中药中二氧化硫测定方法的建立	11
第三章 样品二氧化硫含量测定	24
第四章 结论	25
参考文献	26

引言

研究背景：硫黄熏蒸法是一种传统的加工方法，被长期应用于如党参、天麻、天花粉、枸杞、粉葛、半夏及白术等中药材的处理，其主要目的是干燥和增色，以及实现防腐、防霉、漂白、防虫蛀等^[1-3]。硫黄熏蒸是中药材二氧化硫残留的主要来源，产生的二氧化硫以亚硫酸（氢）盐的形式残留。残留的二氧化硫在水中形成亚硫酸盐与硫酸氢盐（ $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ ）^[4,5]，会导致人体内钾、钠离子通道异常以及破坏细胞内的氧化还原平衡，引起一系列不良反应如哮喘、肺癌、线粒体功能紊乱、荨麻疹、阿尔茨海默综合征^[6]等。中药材二氧化硫残留超标不仅会使药材失去其原本的形貌和味道，改变其药性，还会改变中药材各主要化学成分含量和药理作用，影响中药道地性发展，导致中药产品的稳定性无法保障、质量控制不精确，甚至危害人体生命健康，阻碍了中药现代化和国际化的进程。

《中华人民共和国药典》2025 年版（四部）检测二氧化硫的方法有酸碱滴定法、气相色谱法及离子色谱法三种。三种方法在现场快速检测二氧化硫的过程中适用性不强。因此，本项目意在构建新型二氧化硫荧光探针检测体系，为现场快速检验提供新的方法，丰富目前现有的中药材二氧化硫残留检测的荧光探针家族种类，为中药材二氧化硫含量检测提供新的方法，为中药材的稳定性和质量控制提供重要依据。

荧光探针检测技术以其高灵敏性、非侵害性、实时监测以及体内荧光成像能力成为细胞及生物体内二氧化硫的含量测定的研究热点^[7-9]。因此，本项目拟合成新型荧光探针，考察探针与中药材中残留的二氧化硫量发生特异性反应后，荧光发射光谱及颜色的变化与二氧化硫残留量的相关性。基于荧光探针与二氧化硫的特异性响应，建立检测中药中二氧化硫残留量的荧光吸收光谱定量测定方法。

本项目以天花粉和粉葛为代表药材进行方法学研究，其他品种的适用性需另行验证。

第一章 探针的合成

1 实验试剂与材料

1.1 实验试剂与材料

表 1 实验试剂及材料

试剂名称	规格	提供单位
2,3,3-三甲基吲哚	分析纯	天津希恩思生化科技有限公司
碘甲烷	分析纯	安徽泽升科技有限公司
环己酮	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
间苯二酚	分析纯	天津希恩思生化科技有限公司
碳酸氢钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
四氢呋喃	分析纯	北京百灵威科技有限公司
冰醋酸	分析纯	利安隆博华（天津）医药化学有限公司
醋酸酐	分析纯	利安隆博华（天津）医药化学有限公司

1.2 实验仪器

超导核磁共振谱仪（Bruker AVANCE III-400，布鲁克，瑞士）；高分辨四级杆—飞行时间质谱仪（Bruker microTOF-Q II，布鲁克，美国）；紫外可见分光光度计（Lambda35，珀金埃尔默，美国）；荧光分光光度计（Fluoromax-4，HORIBA，美国）；小动物活体成像仪（VISQUETM InVivo Smart，Vieworks，韩国）。

2 探针的合成

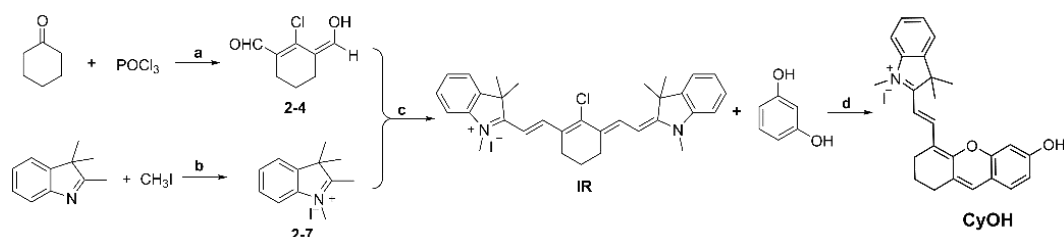


图 1 探针的合成：（a）DMF；（b）乙腈；（c）CH₃COONa，醋酸酐；（d）MeCN，K₂CO₃

2.1 化合物 2-4 的合成

将三氯氧磷（20.0 mmol）的二氯甲烷（5.0 mL）溶液在 0 °C 下逐滴加入二甲基甲酰胺（26.0 mmol）和环己酮（5.0 mmol）的二氯甲烷溶液（10.0 mL）中。上述反应液在 0 °C 下搅拌 30 分钟后回流 4 小时。冷却后倒入 200 mL 冰水中，有大量沉淀析出，过滤，将所得沉淀干燥即得化合物 2-4。

2.2 化合物 2-7 的合成

将 2, 3, 3-三甲基吡啶 (10.0 mmol) 和碘甲烷 (15.0 mmol) 的乙腈 (10.0 mL) 溶液在 65 °C 下回流 4 小时后冷却。反应液有大量浅紫色固体析出, 过滤并用无水乙醚洗涤滤渣后干燥, 得到化合物 **2-7**。

2.3 化合物 IR 的合成

将化合物 **2-4** (3.0 mmol)、醋酸钠 (6.0 mmol) 和化合物 **2-7** (6.0 mmol) 混合到乙酸酐 (20.0 mL) 中, 通入氮气进行保护, 搅拌 5 分钟后将上述反应液在 70 °C 下加热 2 小时。冷却至室温后加入无水乙醚, 有大量墨绿色固体析出, 过滤并用无水乙醚洗涤滤渣, 柱层析分离 (二氯甲烷: 甲醇=20:1, 体积比) 得化合物 IR。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.23 (d, *J*=14.0 Hz, 2H), 7.63 (d, *J*=7.2 Hz, 2H), 7.40-7.44 (m, 4H), 7.26-7.29 (m, 2H), 6.30 (d, *J*=14.0 Hz, 2H), 3.69 (s, 6H), 2.70-2.72 (m, 4H), 1.83-1.86 (m, 2H), 1.66 (s, 12H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 172.5, 147.6, 142.8, 142.6, 140.9, 128.5, 126.0, 125.1, 122.3, 111.4, 101.9, 48.8, 31.6, 27.3, 25.9, 20.4. 高分辨质谱, 理论值为: C₃₂H₃₆N₂Cl: 483.2562 [M-I]⁺; 检测值为: 483.2539 [M-I]⁺。

2.4 探针的合成

探针的合成路线如图 1 所示。将无水碳酸钾 (4.0 mmol) 加入化合物 IR (1.0 mmol) 和间苯二酚 (2.0 mmol) 的乙腈 (5.0 mL) 溶液中, 通入氮气进行保护, 搅拌 5 分钟后升温至 60 °C 反应 4 小时。反应液冷却至室温后过滤, 滤液减压浓缩后用二氯甲烷进行溶解, 依次用 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸溶液、饱和碳酸氢钠溶液和饱和食盐水洗涤, 收集有机相, 用无水硫酸钠进行干燥, 减压浓缩除去二氯甲烷溶液, 过滤, 有机相减压浓缩后柱层析分离, 得到探针 CyOH。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.26 (d, *J*=14.0 Hz, 1H), 7.58 (d, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.39-7.41 (m, 3H), 7.24 (t, *J*=7.2 Hz, 2H), 6.66 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.14 (d, *J*=14.4 Hz, 1H), 3.64 (s, 3H), 2.63-2.67 (m, 4H), 1.80-1.81 (m, 2H), 1.68 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO *d*₆): δ 159.6, 156.0, 143.0, 140.6, 138.3, 136.7, 129.6, 128.4, 124.5, 122.2, 121.2, 120.1, 115.0, 114.6, 110.9, 102.1, 99.8, 48.5, 38.9, 31.3, 27.8, 27.6, 23.8, 20.4. 高分辨质谱, 理论值为: C₂₆H₂₆NO₂: 384.1958 [M-I]⁺; 检测值为: 384.1939 [M-I]⁺。

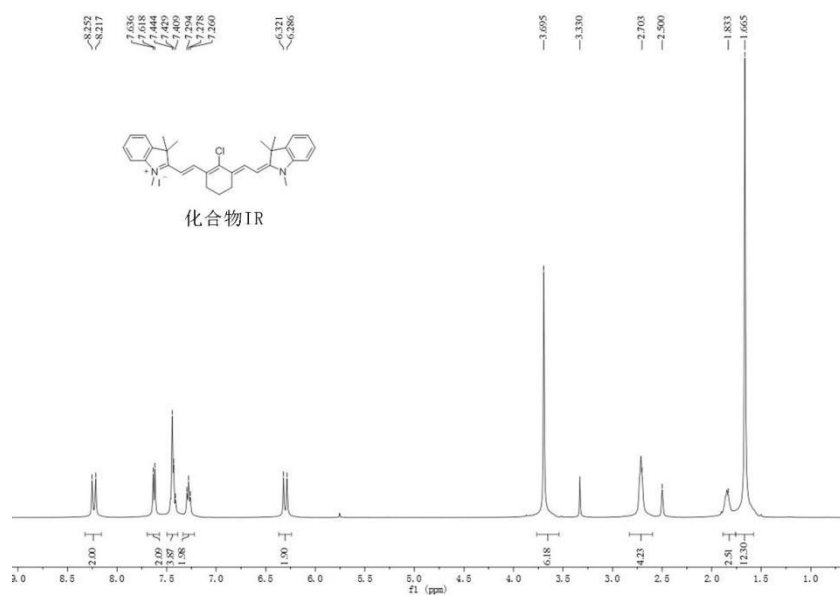


图2 化合物 IR 的 ¹H NMR 谱

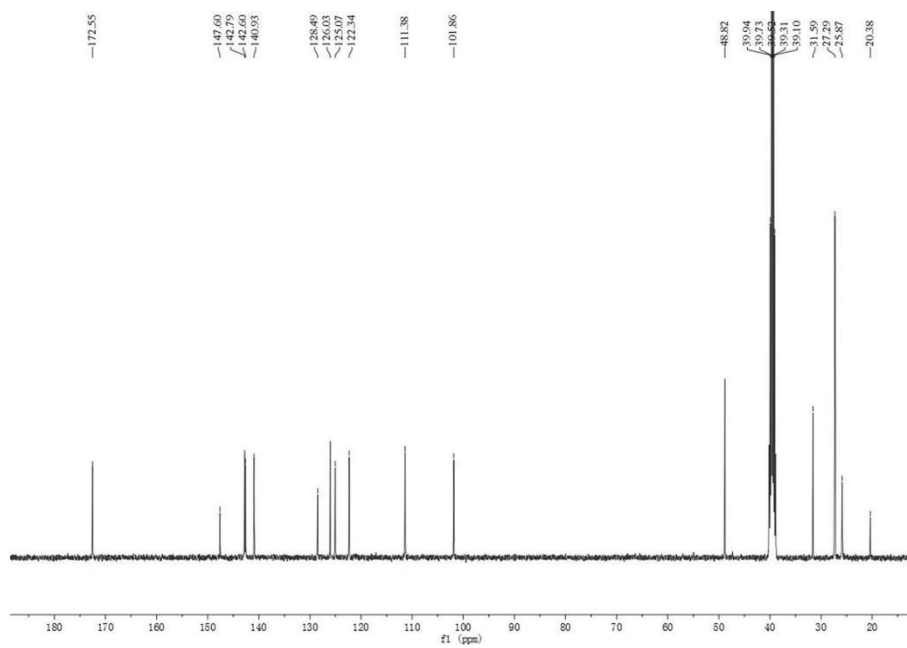


图3 化合物 IR 的 ¹³C NMR 谱

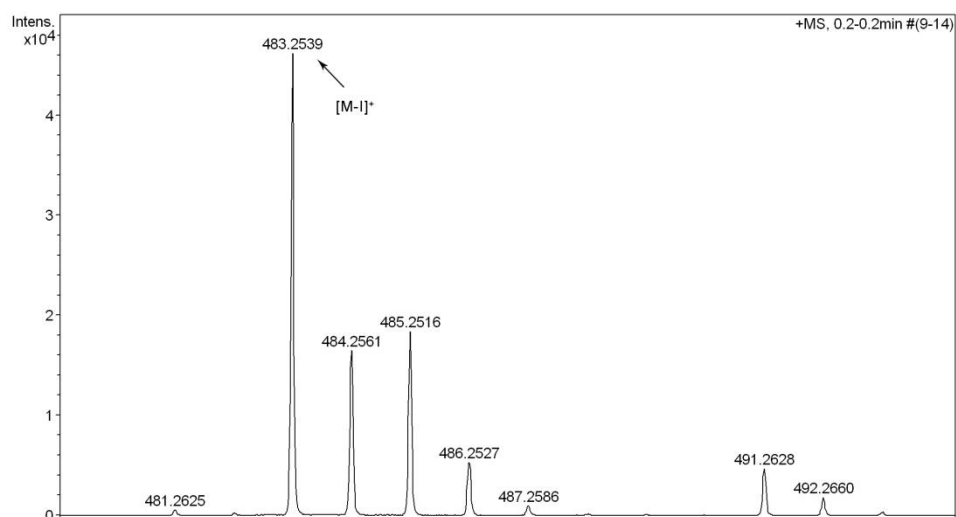


图 4 化合物 IR 的高分辨质谱

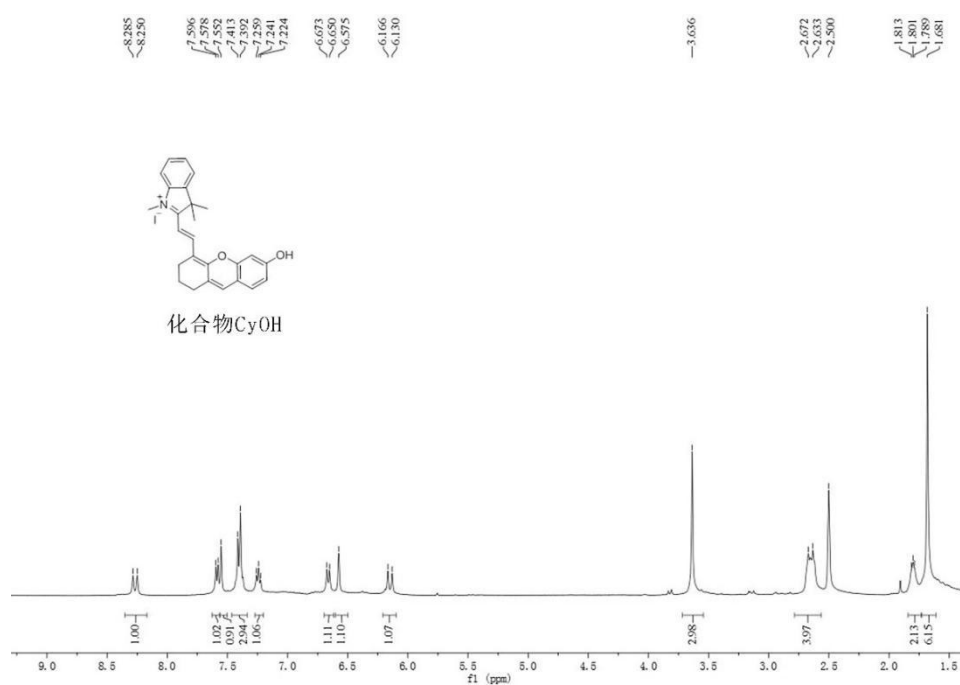


图 5 探针的 ¹H NMR 谱

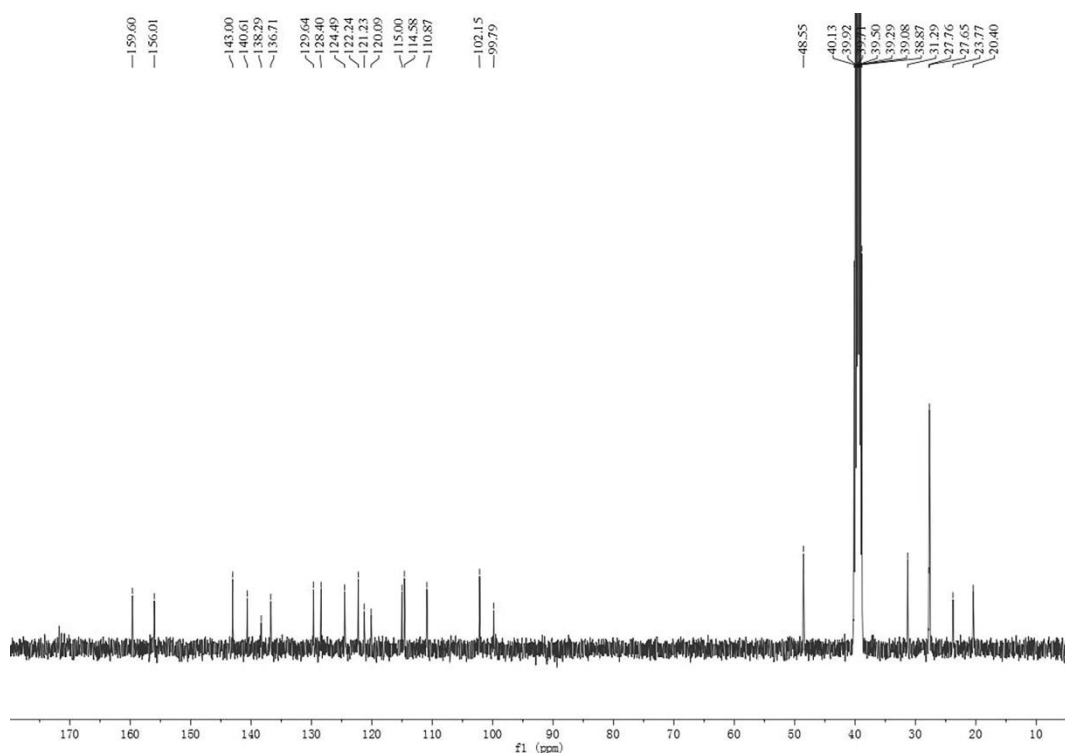


图 6 探针的 ^{13}C NMR 谱

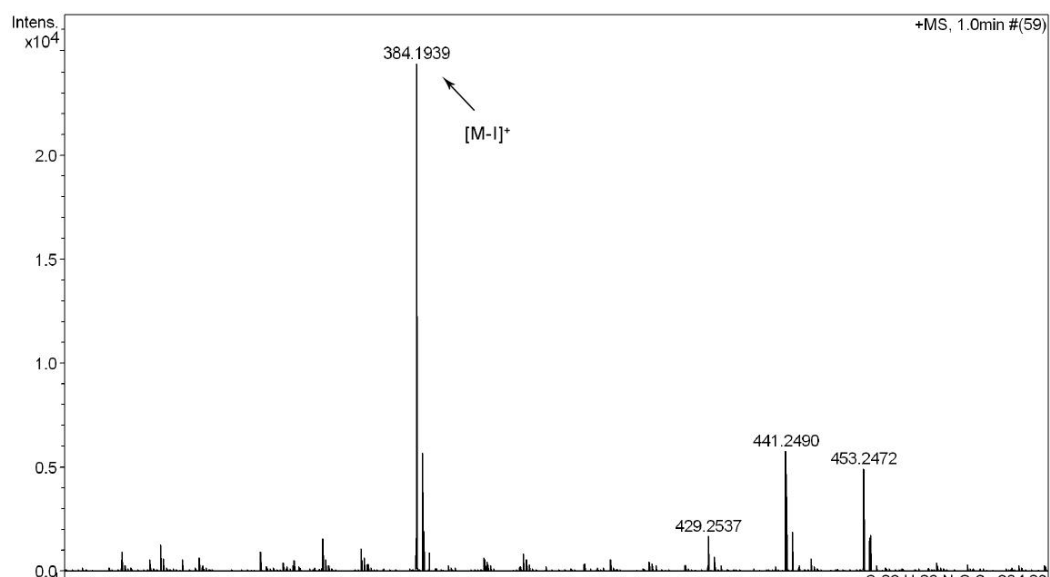


图 7 探针的高分辨质谱

3 荧光探针荧光发射性能研究

为考察探针与二氧化硫反应后产生荧光发射光谱变化，在检测体系（PBS，pH 7.4）中对空载探针（ $5\mu\text{mol/L}$ ）以及探针加不同浓度 SO_3^{2-} （0、50、100、200、400、 $500\mu\text{mol/L}$ ）后反应 30 min 后的荧光发射进行测定。结果如图 8 所示，在荧光发射光谱中，荧光探针在 710 nm 处有一明显荧光发射（荧光量子产

率=0.14)随着 SO_3^{2-} 浓度的增加 (0~500 $\mu\text{mol/L}$) 探针在 710nm 下的发射光强度逐渐减弱, 表明该探针可通过荧光发射光谱用于二氧化硫衍生物的测定。

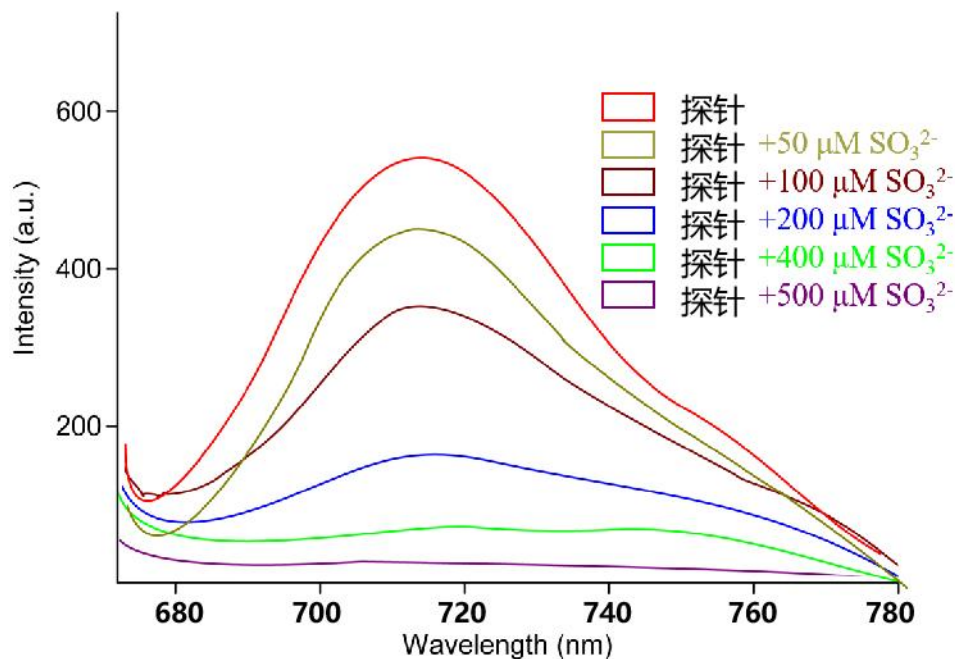


图 8 空载探针 (5 $\mu\text{mol/L}$) 与探针中加入不同浓度的 SO_3^{2-} (0~500 $\mu\text{mol/L}$) 后的荧光光谱图。激发波长: 650 nm; 发射波长范围: 650~780 nm

3.1 荧光探针对于亚硫酸盐识别选择性性能研究

由于自然界和生物体内复杂的环境, 荧光探针的选择性是决定探针识别性能的重要参数之一。为证明探针对于二氧化硫响应的专一性, 我们进一步考察了常见离子和生物硫醇对检测的干扰。通过将荧光探针 (5 $\mu\text{mol/L}$) 与氯化钠, 氯化钾, 硫酸钠, 硫酸钾, 叠氮化钠, 硫化钠, 硫酸钠, 碘化钠, 溴化钠, 氟化钠, 碳酸钠, 碳酸氢钠, 硝酸钠, 磷酸钠, 硫酸氢钠, 磷酸二氢钠, 醋酸钠, 谷胱甘肽, 半胱氨酸, 亚硫酸钠进行混合, 反应 30 分钟后, 检测反应溶液的荧光变化。结果如附图 9 所示, 荧光探针对于其余阴离子没有响应。该结果表明荧光探针对于 SO_3^{2-} 具有很好的选择性, 证明该探针有望实现在复杂体系如细胞, 生物体内以及中药材中对二氧化硫的检测。

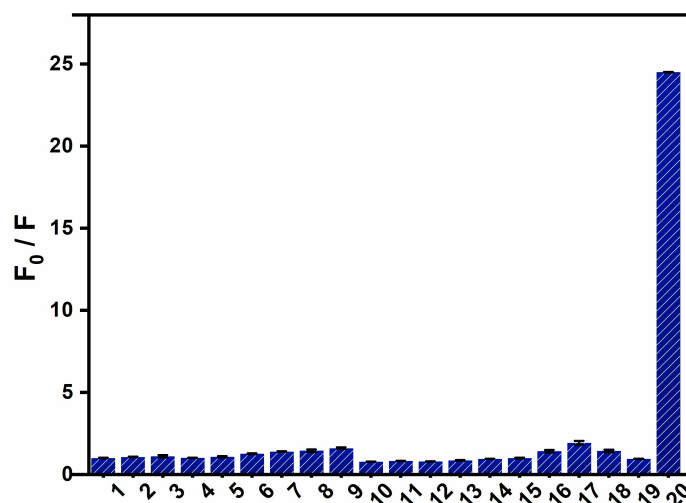


图 9 荧光探针 ($5\ \mu\text{mol/L}$) 对不同种类的生物硫醇以及阴离子 ($500\ \mu\text{mol/L}$) 的响应 (1 氯化钠, 2 氯化钾, 3 硫酸钠, 4 硫酸钾, 5 叠氮化钠, 6 硫化钠, 7 硫酸钠, 8 碘化钠, 9 溴化钠, 10 氟化钠, 11 碳酸钠, 12 碳酸氢钠, 13 硝酸钠, 14 磷酸钠, 15 硫酸氢钠, 16 磷酸二氢钠, 17 醋酸钠, 18 谷胱甘肽, 19 半胱氨酸, 20 亚硫酸钠)

3.2 时间与 pH 对荧光探针 I 检测的影响

为了进一步研究荧光探针在复杂体系中的应用, 考察了探针与 SO_3^{2-} 的反应时间以及 pH 值对探针识别性能的影响。如附图 10a, 在荧光探针 I ($5\ \mu\text{mol/L}$) 与 SO_3^{2-} ($500\ \mu\text{mol/L}$) 反应 30 分钟后, 荧光强度达到稳定。另外, 通过调整 PBS 溶液的 pH 值, 检测不同 pH 下的荧光强度。结果如附图 10b 所示, 荧光探针 I ($5\ \mu\text{mol/L}$) 在 pH 6~9 下均能保持稳定, 在 pH 值 7.4 时, 反应效果最好, 并且在其与 SO_3^{2-} ($500\ \mu\text{mol/L}$) 反应后, 于不同 pH 之间均能产生明显的荧光值下降, 能适应中性或弱碱性溶液中的检测。

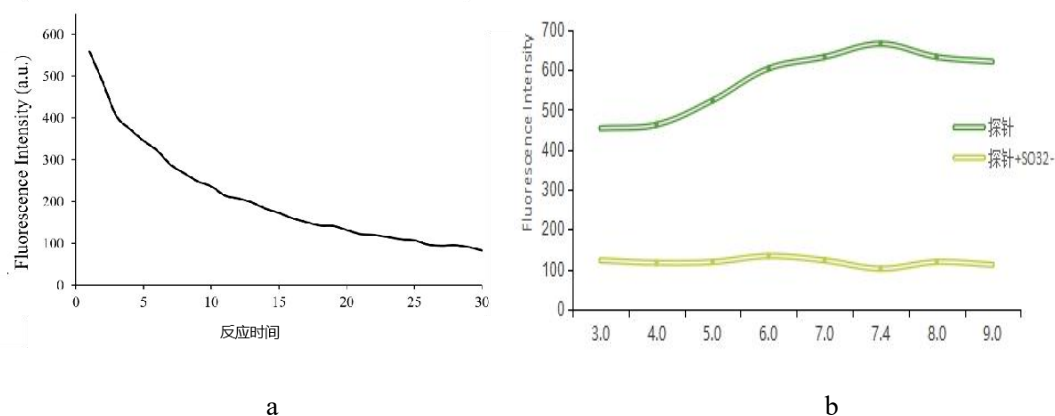


图 10 a 荧光探针与 SO_3^{2-} 反应后荧光强度随时间变化图 ; b 不同 pH 条件下探针与 SO_3^{2-} 反应后荧光强度与 pH 值相关图

3.3 探针对亚硫酸盐的定量测定

确定荧光探针与二氧化硫的适宜反应条件后，考察荧光探针与不同浓度的 SO_3^{2-} (50, 100, 150, 200, 300, 400 $\mu\text{mol/L}$) 反应后，在 SO_3^{2-} 浓度 50~400 $\mu\text{mol/L}$ 范围内，荧光探针于 710nm 处的荧光发射强度变化值 ($F-F_0$) 与 SO_3^{2-} 浓度 X 的相关性进行定量，得标准曲线: $y = -0.00206x + 1.099$ ($R^2 = 0.998$)，结果见图 11。以上结果表明可通过荧光探针在 710 nm 处的荧光值强度，通过荧光分光光度计准确地定量 SO_3^{2-} 的浓度。

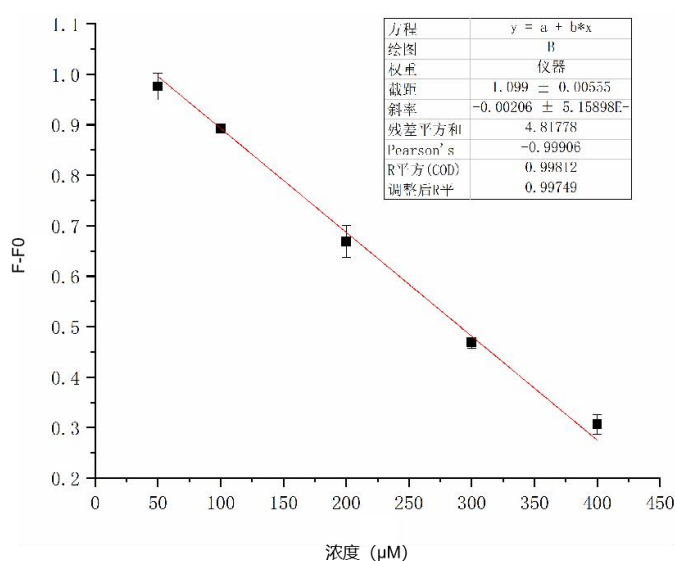


图 11 荧光探针与不同浓度 SO_3^{2-} 反应后于 710 nm 处荧光值变化与 SO_3^{2-} 浓度线性关系

第二章 探针用于中药中二氧化硫测定方法的建立

1 实验原理

样品中的残留的二氧化硫经提取后在水中形成亚硫酸和亚硫酸氢根，在 pH 为 8~10 的条件下，二氧化硫在水中以亚硫酸的形式存在，亚硫酸根 (SO_3^{2-}) 可以和二氧化硫探针的 α, β -不饱和双键进行快速、定量亲核加成反应，导致连接半花菁与苯环间的共轭键被破坏，两基团之间的 ICT 效应消失，导致 710 nm 处的荧光发射降低，随着水溶液中 SO_3^{2-} 浓度增强荧光发射和紫外吸收减弱，该探针可采用荧光发射法对样品中二氧化硫残留进行定量测定。

2 实验仪器与材料

2.1 实验仪器

同第一章 1.1 项下。

2.2 实验试剂与药材

三羟甲基氨基甲烷（北京索莱宝、分析纯），N, N-二甲基甲酰胺（北京索莱宝、分析纯），磷酸（国药集团化学试剂有限公司）， Na_2SO_3 （中检院，批号：190224-201901），DMSO（北京索莱宝），无水乙醇（国药集团化学试剂有限公司），PBS（北京索莱宝），水中二氧化硫溶液标准物质（北方伟业计量集团有限公司），氢氧化钠试剂（国药）。本研究所用含二氧化硫药材样品均为自制，依据《中华人民共和国药典》2025 年版（四部）二氧化硫项下酸碱滴定法测定，结果见表 2 所示。

表 2 二氧化硫含量测定结果

样品名称	二氧化硫含量 (mg/kg)	样品名称	二氧化硫含量 (mg/kg)
天花粉 1	1555	粉葛 1	1831
天花粉 2	3296	粉葛 2	3893
天花粉 3	2105	粉葛 3	2285
天花粉 4	4937	粉葛 4	1756
天花粉 5	3283	粉葛 5	2182
天花粉 6	未检出	粉葛 6	未检出

3 探针在样品中的测定

为考察该探针是否可以用于检测样药材中的二氧化硫,采取的前处理方法对实验结果产生的影响,进行初步探索,对含二氧化硫残留样品的处理包括是否研磨、基质效应等方面进行考察。

3.1 实验试剂的配置

准确称量探针溶于 DMSO 配置成 1 mM 的储备液,放置于 4 °C 密闭避光保存。吸取不同体积储备液至 10 mL 容量瓶中,用 PBS 缓冲液 (10 mM, pH 7.4) 稀释定容后,摇匀、取样进行荧光发射光谱测定。

3.2 探针在含二氧化硫样品中的应用

将天花粉、粉葛及白芍饮片含硫与不含硫的样品研磨成细粉,精密称定 1 g,置于 50 mL 离心管中,精密加入蒸馏水 25 mL,称重,浸泡提取 30 min,经高速离心 (15000 rpm, 10 min) 处理后,取上清液 0.9mL。将不含硫的样品加入亚硫酸钠溶液,使其 SO_3^{2-} 浓度为 400mmol/L,以上 9 个样品加入荧光探针 (5 $\mu\text{mol/L}$),反应 10 min,测定其 710 nm 处的荧光值变化 (激发波长: 680 nm, 发射波长: 710 nm)。结果发现含二氧化硫的样品荧光强度降低。说明该探针可以用于中药二氧化硫的检测中。

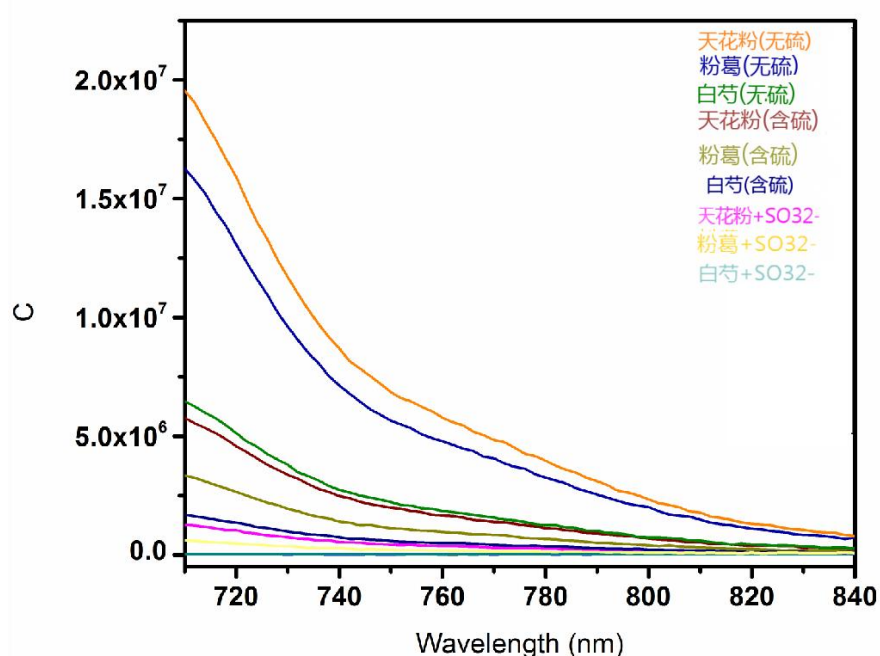


图 12 山药、葛根与白芍与探针反应的荧光强度关系

3.3 中药样品前处理方法考察

样品研磨考察: 将按照《中华人民共和国药典》(2025 年版 四部) 通则 0211

药材和饮片取样法取样。在取样操作过程中，应避免样品受到污染，取粉葛代表性样品 500 g，粉碎，过 3 号筛，混匀，密闭，于干燥阴凉处保存。精密称定 1 g，置于 50 mL 离心管中，精密加入蒸馏水 25 mL，称重，浸泡提取 30 min，收集提取液。另取不研磨的粉葛饮片 1 g，精密称定，后续处理方法同上。经高速离心（15000 rpm，10 min）处理后，加入荧光探针（5 $\mu\text{mol/L}$ ）后反应 10 min，随后测定其 710 nm 处的荧光值变化。为了便于观测结果，直接在荧光成像系统下观测，结果发现样品粉碎后，荧光强度降低明显，结果见图 13。

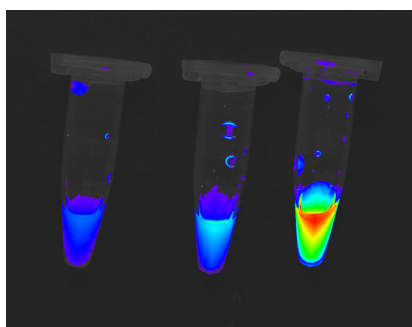


图 13 不同研磨粉葛样品方式荧光成像结果（样品依次为粉碎、不研磨及不含硫样品）

样品基质考察：精密称定天花粉、粉葛及白芍含硫及不含硫细粉各 1 g，置于 50 mL 离心管中，精密加入蒸馏水 25 mL，称重，常温浸泡 30 min，将提取液高速离心（15000 rpm，10 min）处理后，取上清液备用。以及不加样品的阴性溶液，在上述溶液中加入荧光探针（5 $\mu\text{mol/L}$ ）后反应 10 min，随后测定其 710 nm 处的荧光值变化。为了便于观测结果，直接在荧光成像系统下观测，结果发现三种样品含硫的荧光强度与不含硫样品比较均降低，但不含硫样品与阴性样品比较发现其荧光强度均降低，说明基质对检测结果有较大影响。

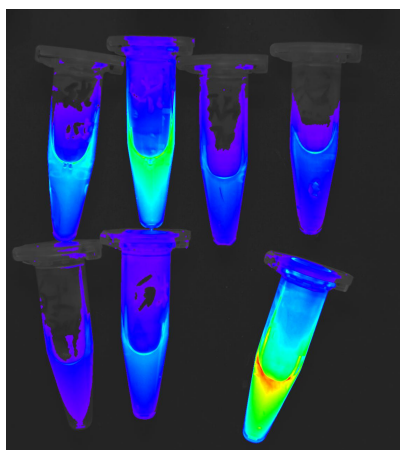


图 14 不同样品荧光成像结果（样品依次：第一层天花粉含硫、天花粉不含硫、粉葛含硫、

粉葛不含硫，第二层白芍含硫、白芍不含硫、阴性样品）

3.4 结论

合成的新型探针对水溶液中的 SO_3^{2-} 有特异性响应，包括其抗干扰能力强，检测二氧化硫专属性高，操作简便、时间短等优点。应用荧光探针用于检测中药中二氧化硫残留量，发现具有较好的响应，但目前试验发现不同样品基质干扰较大，后续将对样品进行处理，降低基质干扰。

4 实验条件探索

前期实验考察了该探针可以检测药材中的二氧化硫，并对前处理方法进行初步探索，发现该反应体系不稳定，所以对样品提取时间，提取方式，提取液的 pH，探针浓度进行探索研究。

4.1 实验试剂的配置

Tris 缓冲液：称取三羟甲基氨基甲烷 121g、加水溶解后，定容至 1000mL。溶解后用磷酸调节 pH 为 7.0、8.8、10.0。探针液配制：取探针 10mg，加 DMF 溶解，定容至 1000mL，作为探针母液，备用。

4.2 亚硫酸钠对照品溶液的制备

亚硫酸钠对照品溶液：精密称取亚硫酸钠对照品 10.01mg，置 100 mL 量瓶中，加 Tris 缓冲液溶解，并稀释至刻度，摇匀，制成每 1 mL 含亚硫酸钠 0.1 mg 的对照品贮备溶液。

4.3 提取液的 pH 探索

将天花粉样品 1 研磨成细粉，精密称定 1 g，置于 50 mL 离心管中，精密加入 pH 值为 10.0、8.8、7.5 的 Tris 缓冲液为 25 mL，称重，浸泡提取 30 min，经高速离心（15000 rpm，10 min）处理后，取上清液 1.0mL。加入荧光探针 1.0mL（ $5 \mu\text{mol/L}$ ），反应 10 min，分别在 10min、20min、30min、60min 测定其 710 nm 处的荧光值（激发波长：680 nm；发射波长：710 nm）。测定结果见表 3，发现在 pH 为 8.8 时其荧光值最低，且荧光强度在 60min 内变化较小，说明其在 Tris 缓冲液（pH=8.8）体系中最完全稳定。

表 3 不同提取液 pH 值荧光强度变化

Tris 缓冲液 pH	荧光强度 (10min)	荧光强度(20min)	荧光强度 (30min)	荧光强度 (60min)
7.5	64069600	64534900	59523900	62009100
8.8	54012700	54835300	53856300	53885000
10.0	66625600	64144500	65867100	62454500

4.4 探针浓度探索

取探针母液分别配制为 5、2、1 μ g/mL 的探针溶液，分别精密量取亚硫酸钠对照品贮备溶液 0.2 mL、0.4 mL、0.8 mL、1.0 mL、2.0 mL、2.5mL，置 50 mL 量瓶中，用 Tris 缓冲液（pH=8.8）定容至刻度，精密量取对照品溶液 1 mL，加入 1 mL 探针液，最终浓度为 1 mL 含亚硫酸钠 2 μ g、4 μ g、8 μ g、10 μ g、20 μ g、25 μ g 的对照品溶液。60 $^{\circ}$ C 孵育 10 min，迅速冷却至室温，测定。以荧光值变化（或吸光度）为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。结果发现当探针浓度为 2 μ g/mL 时，与探针的反应完全，其线性关系较好，所以探针浓度选用 2 μ g/mL，结果见图 15。

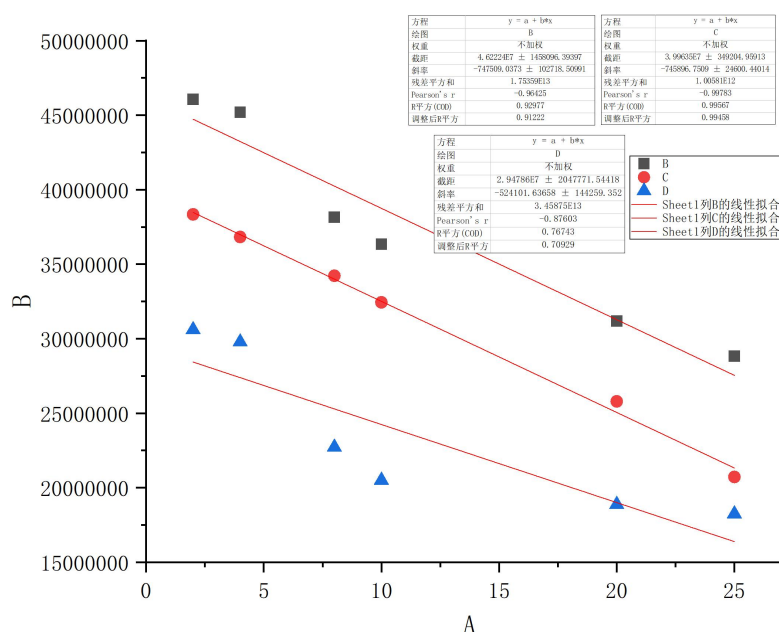


图 15 不同探针浓度标准曲线

4.5 提取方式及提取时间探索

将天花粉样品 1 研磨成细粉，精密称定 1 g，置于 50 mL 离心管中，精密加入 Tris 缓冲液（pH=8.8）为 25 mL，采取不同提取方式和提取时间，测定其 710 nm 处的荧光值（激发波长：680 nm；发射波长：710 nm）。测定结果见表 4，结果发现加热 5min 的荧光强度最低，说明其反应最完全。

表 4 提取方式及提取时间强度变化

处理方式	荧光强度	处理方式	荧光强度
超声 30min	60069600	60℃加热 30min	60009100
超声 20min	58012700	60℃加热 20min	59185000
超声 10min	60625600	60℃加热 10min	42454500
超声 5min	60534900	60℃加热 5min	37794100
浸泡 30 分钟	54835300	震荡 30min	55867100
浸泡 20min	57144500	震荡 20min	57724300
浸泡 10min	59523900	震荡 10min	54762500
浸泡 5min	58056300	震荡 5min	54184600

4.6 结论

通过对样品提取时间，提取方式，提取液的 pH，探针浓度进行探索研究，最终确定样品测定条件为：样品粉碎过 3 号筛，使用 Tris 缓冲液（pH=8.8）提取，60℃孵育 5 min，摇匀，用微孔滤膜过滤，即得。取滤液 1 mL，加入 1 mL 探针液，60℃孵育 10 min，迅速冷却至室温，测定。

5 样品测定

5.1 溶液制备

对照品溶液的制备：精密称取亚硫酸钠对照品 10 mg，置 100 mL 量瓶中，加 Tris 缓冲液（1M，pH7.5）溶解，并稀释至刻度，摇匀，制成每 1 mL 含亚硫酸钠 0.1 mg 的对照品贮备溶液。

供试品溶液的制备 取样品 0.4 g，精密称定，加 Tris 缓冲液 10 mL，60℃孵育 5 min，摇匀，用微孔滤膜过滤，即得。取滤液 1 mL，加入 1 mL 探针液，60℃孵育 10 min，迅速冷却至室温，测定。

5.2 荧光分光光度法测定

按荧光分光光度法（中国药典四部通则）测定，测定其 710 nm 处的荧光值变化（激发波长：680 nm，发射波长：710 nm）。从标准曲线上读出供试品溶液中含亚硫酸根的浓度，计算样品中亚硫酸根含量，测得结果乘以 0.5079，即为二氧化硫含量。

5.3 方法学考察

5.3.1 线性关系考察

分别精密量取对照品贮备溶液 0.2 mL、0.4 mL、0.8 mL、1.0 mL、2.0 mL、2.5mL，置 50 mL 量瓶中，用 Tris 缓冲液定容至刻度，精密量取对照品溶液 1 mL，

加入 1 mL 探针液，最终浓度为 1 mL 含亚硫酸钠 2 μg、4 μg、8 μg、10 μg、20 μg、25 μg 的对照品溶液。60 °C 孵育 10 min，迅速冷却至室温，按“5.2”项下条件测定。以荧光值变化（或吸光度）为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。结果见图 16。

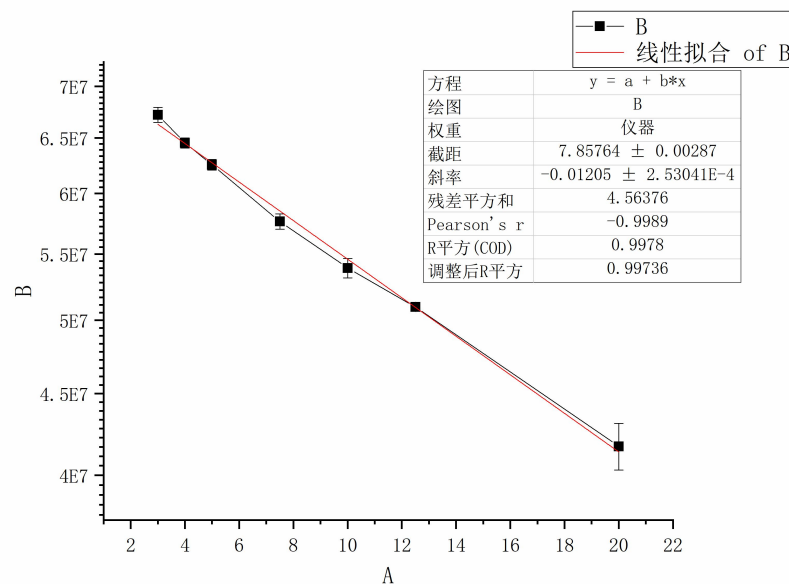


图 16 标准曲线线性关系图

5.3.2 精密度试验

取天花粉样品 1 的供试品溶液，精密量取 1.0 mL，加入 1 mL 探针液。60 °C 孵育 10 min，迅速冷却至室温，按“3.2”项下条件连续测定 6 次，天花粉样品的荧光强度 RSD 为 0.22%，表明仪器精密度良好。

5.3.3 稳定性试验

取天花粉样品 1 的供试品溶液，精密量取 1.0 mL，加入 1 mL 探针液。60 °C 孵育 10 min，迅速冷却至室温，分别于 0、0.5、1、1.5、2 h，按“5.2”项下条件测定，天花粉荧光强度 RSD 为 1.88%，表明供试品溶液 2h 内稳定性良好。

5.3.4 加样回收率试验

取已知二氧化硫含量的天花粉样品 1（样品二氧化硫含量为 $1555 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）6 份，每份约 0.2g，精密称定，置 10 mL 离心管中，加 Tris 缓冲液 9.016 mL，加入二氧化硫标准溶液 84 μL，60 °C 孵育 5 min，摇匀，用微孔滤膜过滤，即得。取滤液 1 mL，加入 1 mL 探针液，60 °C 孵育 10 min，迅速冷却至室温，按“5.2”项

下条件测定，计算天花粉样品中二氧化硫含量，其平均回收率为 68.6%，RSD 为 RSD 为 2.66%，表明该方法回收率较差。该方法需进一步优化。

5.4 结论

使用该方法发现样品提取不充分，需要对提取方法进一步优化。

6 提取方法优化

6.1 提取溶液浓度探索

以熏硫天花粉中 SO_2 含量为考察指标，对 0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1% 五种不同的 NaOH 浓度进行选择。测得结果和药典滴定法比对，以百分比表示。结果显示采用 0.1%NaOH 浓度测得熏硫天花粉中 SO_2 的残留量最高，故选择用 0.1% NaOH 浓度的提取液提取熏硫药材中的 SO_2 ，见图 17。

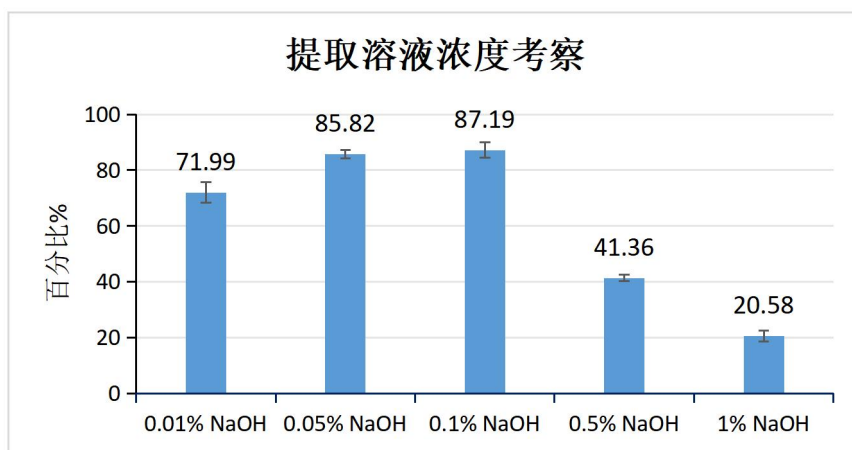


图 17 提取溶液浓度探索

6.2 提取方式探索

以熏硫天花粉中 SO_2 含量为考察指标，探索不同的提取方式（加热、浸泡、超声、震荡）下的提取效率，结果显示采用室温浸泡时测得熏硫天花粉中 SO_2 的残留量最高，故选择用室温浸泡的方式提取熏硫药材中的 SO_2 ，见图 18。

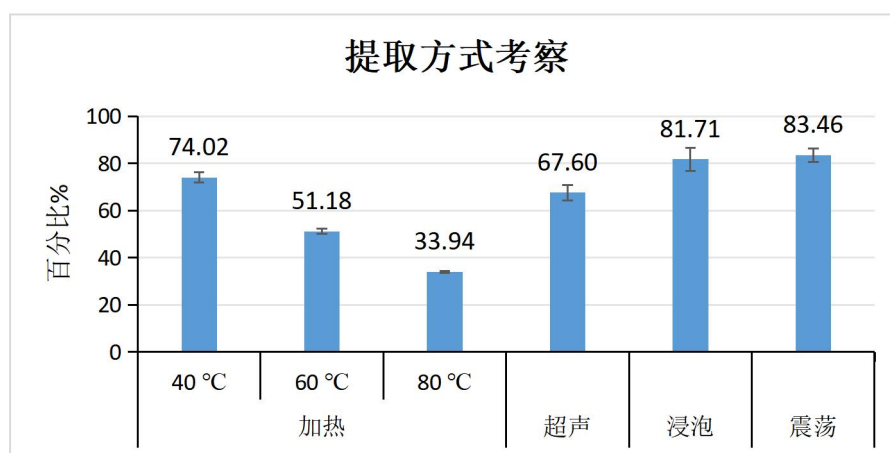


图 18 提取方式探索

6.3 提取时间探索

以熏硫天花粉中 SO_2 含量为考察指标，探索不同的提取时间（5min、10min、20min、30min）下的提取效率，结果显示不同提取时间测得熏硫天花粉中 SO_2 的残留量差异不大，故选择提取时间 5—10min 提取熏硫药材中的 SO_2 ，见图 19。

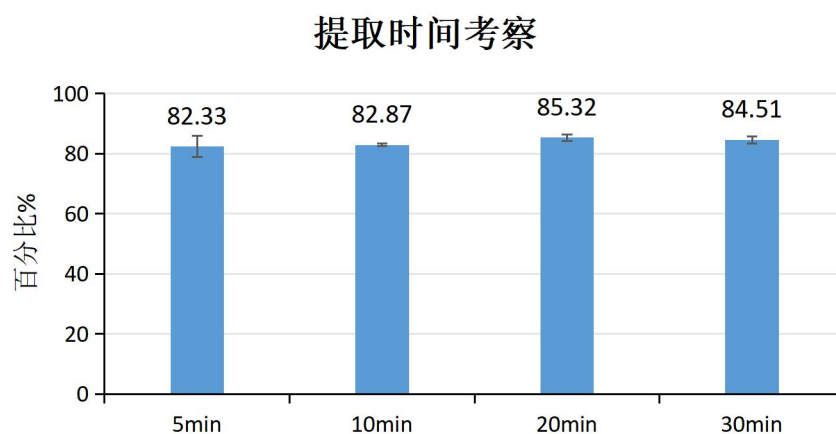


图 19 提取时间探索

6.4 料液比探索

以熏硫天花粉中 SO_2 含量为考察指标，对 1/25，1/50，1/75，1/100，1/125，1/150，1/200 七种不同的料液比进行探索，结果显示采用料液比为 1/75 时测得熏硫天花粉中 SO_2 的残留量最高，故选择料液比为 1/75 提取熏硫药材中的 SO_2 ，见图 20。

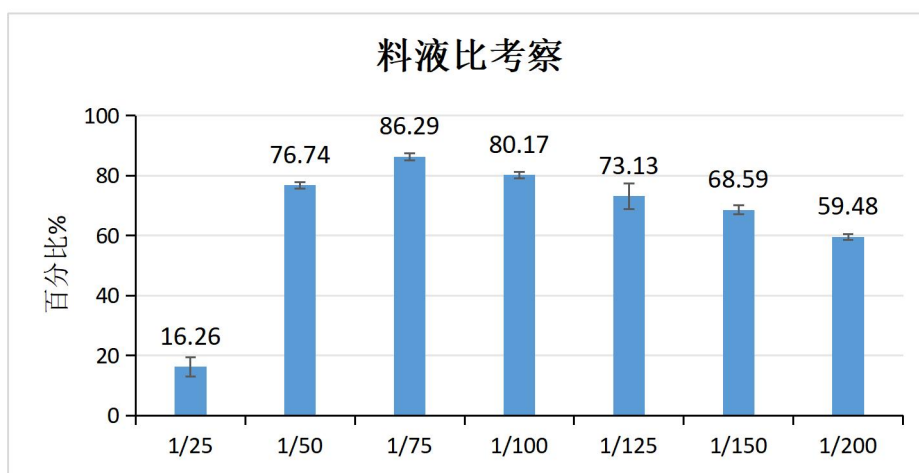


图 20 料液比探索

6.5 优化后的检测方法

将样品粉碎，过三号筛，精密称定 0.2 g，置于 50 mL 离心管中，精密加入 0.1%NaOH 溶液 15 mL（料液比 1:75），称重，浸泡提取 10 min，经高速离心（7000 g，10 min）处理后，取上清液 250 μ L。加入 1.5 mL 离心管中，接着加入 250 μ L 的 Tris 缓冲液（1M，pH7.5）。加入 500 μ L 的探针溶液，60℃水浴 10 min，迅速冷却至室温。测定其 710 nm 处的荧光值变化（激发波长：680 nm，发射波长：710 nm）。

7 方法学考察

7.1 线性关系考察

中药材基质液—标准曲线溶液配制 使用待测中药材的无硫样品作为基质配制标准溶液，具体步骤如下：精密称定 0.2 g，置于 50 mL 离心管中，精密加入 0.1%NaOH 溶液 15 mL（料液比 1:75），称重，浸泡提取 10 min，经高速离心（7000 g，10 min）处理后，将上清液和 Tris 缓冲液（1M，pH7.5）1:1 混合均匀作为基质溶液。按照下表配制不同浓度的标准溶液。

表 5 标准曲线溶液配制

Na ₂ SO ₃ 浓度(mg/L)	基质溶液(μ L)	Na ₂ SO ₃ 标准溶液母液(μ L)	荧光探针溶液 (μ L)
0	500	0	500
0.5	495	5	500
1	490	10	500
2	480	20	500
3	470	30	500
4	460	40	500

5	450	50	500
7.5	425	75	500
10	400	100	500
12.5	375	125	500
15	350	150	500
20	300	200	500
25	250	250	500

按照表 5 配制标准曲线所需的标曲溶液。以荧光值变化（或吸光度）为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。结果见图 21。

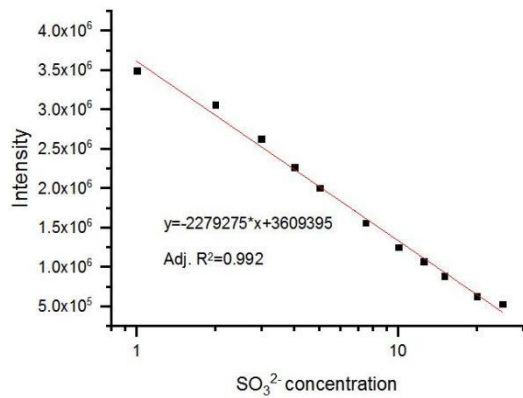


图 21 线性关系考察

7.2 检出限

取标准曲线的最低检出浓度 0.5mg/L 为检出浓度，在样品中的最低检出限为 19 mg/kg。

7.3 精密度试验

取熏硫天花粉供试品溶液，按“6.5”项下条件连续测定 6 次，计算天花粉样品中 SO₂ 含量，RSD 为 0.14%，表明仪器精密度良好。结果见表 6。

表 6 精密度考察

样品	SO ₂ 含量 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	RSD(%)
1	1668.53	1669.39	0.14
2	1669.91		
3	1668.53		
4	1671.24		
5	1672.25		
6	1665.88		

7.4 重复性试验

取熏硫天花粉样品，精密称定 6 份，按“6.5”项下条件测定，计算天花粉样

品中 SO₂ 含量，RSD 为 1.66%，表明该方法重复性良好。结果见表 7。

表 7 重复性考察

样品	SO ₂ 含量 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	RSD(%)
1	1694.18	1705.73	1.66
2	1722.45		
3	1719.94		
4	1710.85		
5	1654.19		
6	1732.74		

7.5 稳定性试验

取熏硫天花粉的供试品溶液，分别于 0、5min、10min、20min、30min、40min，按“6.5”项下条件测定，计算天花粉样品中 SO₂ 含量，RSD 为 1.17%，表明供试品溶液 40min 内稳定性良好。结果见表 8。

表 8 稳定性考察

时间 (min)	0	5	10	20	30	40
SO ₂ 含量 (mg/kg)	1732.74	1714.85	1700.82	1696.60	1672.14	1668.16

7.6 加样回收率试验

用已建立的方法提取熏硫天花粉（SO₂ 含量为 1705mg/kg），在提取液中加入 SO₂ 标准溶液，计算回收率，结果见表 9。

表 9 回收率实验

样品	回收率 (%)	RSD(%)
1-1	99.92	1.42
1-2	102.34	
1-3	99.86	
2-1	107.39	1.23
2-2	105.69	
2-3	105.01	
3-1	98.40	1.70
3-2	101.80	
3-3	99.89	

8 最终确定检测方法

8.1 亚硫酸钠对照品溶液的制备

精密称取亚硫酸钠对照品 10 mg，置 100 mL 量瓶中，加 Tris 缓冲液（1M，

pH7.5) 溶解, 并稀释至刻度, 摇匀, 制成每 1 mL 含亚硫酸钠 0.1 mg 的对照品贮备溶液。

8.2 标准曲线的制备

使用待测中药材的无硫样品作为基质配制标准溶液, 具体步骤如下: 精密称定 0.2 g, 置于 50 mL 离心管中, 精密加入 0.1%NaOH 溶液 15 mL (料液比 1:75), 称重, 浸泡提取 10 min, 经高速离心 (10 min) 处理后, 将上清液和 Tris 缓冲液 (1M, pH7.5) 1:1 混合均匀作为基质溶液。按照下表配制不同浓度的标准溶液:

标准曲线溶液配制

Na ₂ SO ₃ 浓度(mg/L)	基质溶液 (μL)	Na ₂ SO ₃ 标准溶液母液(μL)	荧光探针溶液 (μL)
1	490	10	500
2	480	20	500
5	450	50	500
10	400	100	500
15	350	150	500
20	300	200	500
25	250	250	500

8.3 供试品溶液提取

样品粉碎, 过三号筛, 精密称定 0.2 g, 置于 50 mL 离心管中, 精密加入 0.1%NaOH 溶液 15 mL (料液比 1:75), 称重, 浸泡提取 10 min, 经高速离心 (10 min) 处理后, 取上清液 250 μL。加入 1.5 mL 离心管中, 接着加入 250 μL 的 Tris 缓冲液 (1M, pH7.5)。加入 500 μL 的探针溶液, 60°C 水浴 10 min, 迅速冷却至室温。

8.4 荧光分光光度法测定

按荧光分光光度法 (四部通则 0405) 测定, 测定其 710 nm 处的荧光值变化 (激发波长: 680 nm, 发射波长: 710 nm)。从标准曲线上读出供试品溶液中含亚硫酸根的浓度, 计算样品中亚硫酸钠含量, 测得结果乘以 0.5079, 即为二氧化硫含量。

第三章 样品二氧化硫含量测定

用已建立的方法测定天花粉及粉葛样品中的 SO₂ 含量，见下表 10。

表 10 样品中二氧化硫样品含量

样品名称	二氧化硫含量 (mg/kg)	荧光 SO ₂ 含量 (mg/kg)	RAD %	样品名称	二氧化硫含量 (mg/kg)	荧光 SO ₂ 含量 (mg/kg)	RAD%
天花粉 1	1555	1354	6.91	粉葛 1	1831	1766	1.81
天花粉 2	3296	2896	6.46	粉葛 2	3893	3735	2.07
天花粉 3	2105	1911	4.83	粉葛 3	2285	2094	4.36
天花粉 4	4937	4332	6.53	粉葛 4	1756	1875	3.28
天花粉 5	3283	3022	4.14	粉葛 5	2182	2125	1.32
天花粉 6	未检出	未检出	/	粉葛 6	未检出	未检出	/

第四章 结论

合成的新型探针对水溶液中的 SO_3^{2-} 有特异性响应，包括其抗干扰能力强，检测二氧化硫专属性高，操作简便、时间短等优点。应用荧光探针用于检测中药中二氧化硫残留量，发现具有较好的响应，可以用于中药材粉葛及天花粉中二氧化硫的检测。目前检测样品发现天花粉及粉葛提取率在 85% 以上，与药典方法比较其相对平均偏差在 10% 以下。

参考文献

- [1] Yang Y, Huo F, Zhang J, et al. A novel coumarin-based fluorescent probe for selective detection of bisulfite anions in water and sugar samples. *Sens Actuators B Chem.* 2012, 166-167:665-670.
- [2] Kiryushov VN, Skvortsova LI. Optimal Conditions for Masking of Sulfite Anions with Formaldehyde in Iodometric Titration of photographic Fixing Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry. Russ J Appl Chem.* 2005, 78:552-555.
- [3] Rajantie H, Williams DE. Electrochemical titrations of thiosulfate, sulfite, dichromate and permanganate using dual microband electrodes. *Analyst.* 2001, 126:86-90.
- [4] 郑征伟, 毛北萍, 苗水, 等. 顶空气相色谱法测定硫黄熏蒸中药材中二氧化硫的残留量[J]. *药学学报*, 2014, 49(2):277-281.
- [5] 王建华, 张艺兵, 汤志旭, 等. 微波处理-气相色谱法测定含硫蔬菜中的多类农药残留[J]. *分析测试学报*, 2005, 24(1):100-102.
- [6] Hirata K, Ito K, Hirokado M, Uematsu Y, Suzuki K, Suzuki S, et al. Determination of sulfur dioxide content of grape skin extract and elderberry color by capillary electrophoresis. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi.* 2000;41:144-148.
- [7] Cheng X.H., Jia H.Z., Feng J., Qin J.G., Li Z., “Reactive” probe for hydrogen sulfite: “turn-on” fluorescent sensing and bioimaging application, *J. Mater. Chem. B* 2013;1:4110-4114,
- [8] L. Tan, W.Y. Lin, S.S. Zhu, L. Yuan, K.B. Zheng, A coumarin-quinolinium-based fluorescent probe for ratiometric sensing of sulfite in living cells, *Org. Biomol. Chem.* 2014;12:4637-4643 .
- [9] M. Li, W. Feng, H. Zhang, G. Feng. An aza-coumarin-hemicyanine-based near-infrared fluorescent probe for rapid, colorimetric, and ratiometric detection of bisulfite in food and living cells. *Sens. Actuators B.* 2017;243:51-58.

甘肃省陇药产业协会团体标准征求意见表

标准名称				
征求意见单位/ 个人				
联系人				
联系电话				
电子邮箱				
意见建议及修改理由				
序号	章条号	原文	修改意见	修改理由
1				
2				
3				
4				
5				
6				

标准名称				
7				
8				
9				
10				
总体评价（请勾选）：		☐ 本标准征求意见稿结构合理、内容完整，无重大原则性问题。		
		☐ 本标准征求意见稿基本可行，建议按上述意见修改完善后发布。		
		☐ 本标准征求意见稿存在较大问题，建议重新起草。		
		☐ 其他意见：_____		
		提出意见单位（盖章）/个人（签字）：		
		日期：____年____月____日		

填写说明：

1、提出意见单位/个人：单位提出意见请填写规范全称并加盖公章；个人反馈意见请填写姓名。

2、联系方式：请务必提供联系人姓名及联系电话，以便沟通交流。

3、具体意见：

（1）按征求意见稿的章节条款号顺序依次排列；

（2）针对同一条目的不同意见应分别列出；

（3）如意见较多，可另附页-。

4、反馈方式：请将填写完毕的征求意见表（单位需加盖公章）扫描或拍照后，以电子邮件形式发送至协会秘书处。

联系单位：甘肃省陇药产业协会秘书处

联系人：任丽

联系电话：13919026381

电子邮箱：7675397@qq.com

通讯地址：甘肃省兰州市七里河区瓜州路 4800 号国投大厦