

雌黃

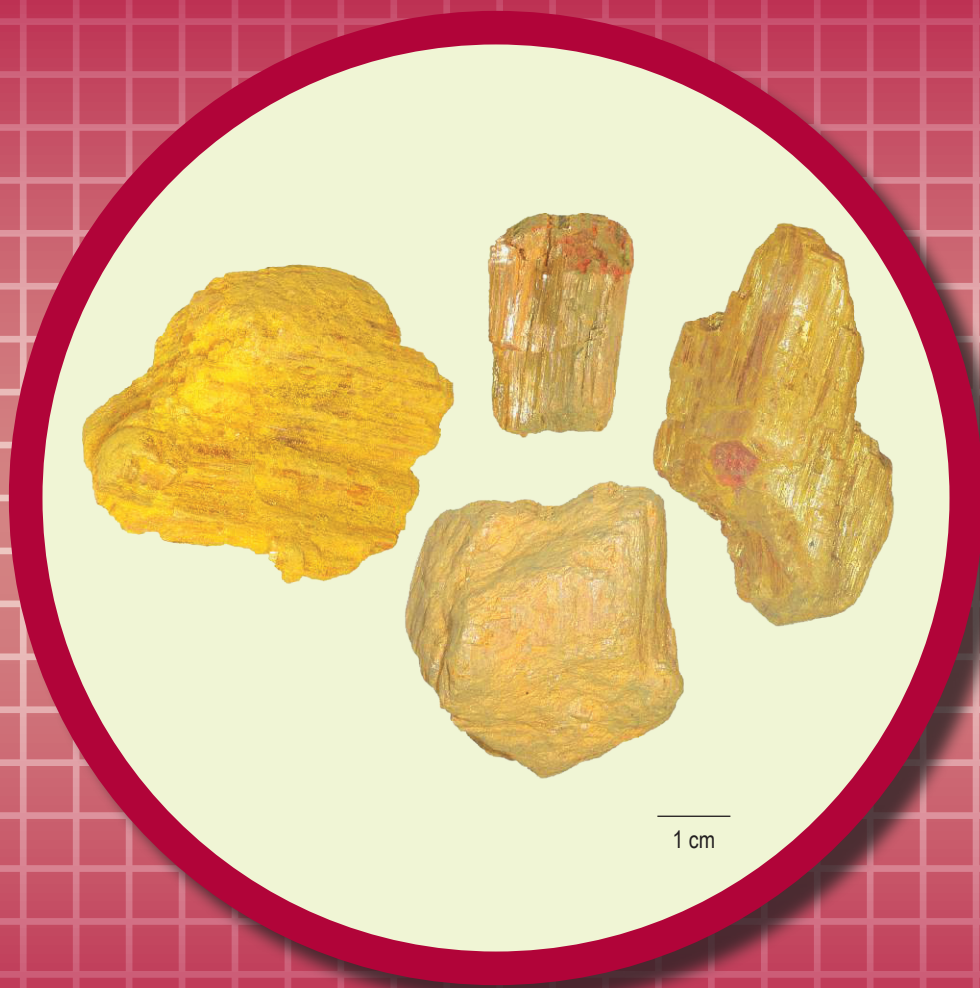


圖 1 雌黃外觀圖

1. 名稱

藥材正名：Orpiment

中文名：雌黃

漢語拼音名：Cihuang

2. 來源

本品為硫化物類礦物雌黃族雌黃，主含三硫化二砷(As₂S₃)。採挖後，除去雜質。

3. 性狀

本品為不規則塊狀集合體。黃色，有時帶紅色斑塊；表面具黃色條紋和樹脂樣光澤，常覆蓋一層黃色粉末，用指甲可刻畫成痕。質脆易碎，斷面具樹脂樣光澤，薄片具撓性。具蒜樣臭氣(圖 1)。

4. 鑒別

4.1 顯微鑒別(附錄 III)

粉末

黃色。結晶多呈暗黃色或暗黃綠色，類方形，類長方形至不規則形，具紋理，半透明。偏光顯微鏡下呈多彩狀(圖 2)。

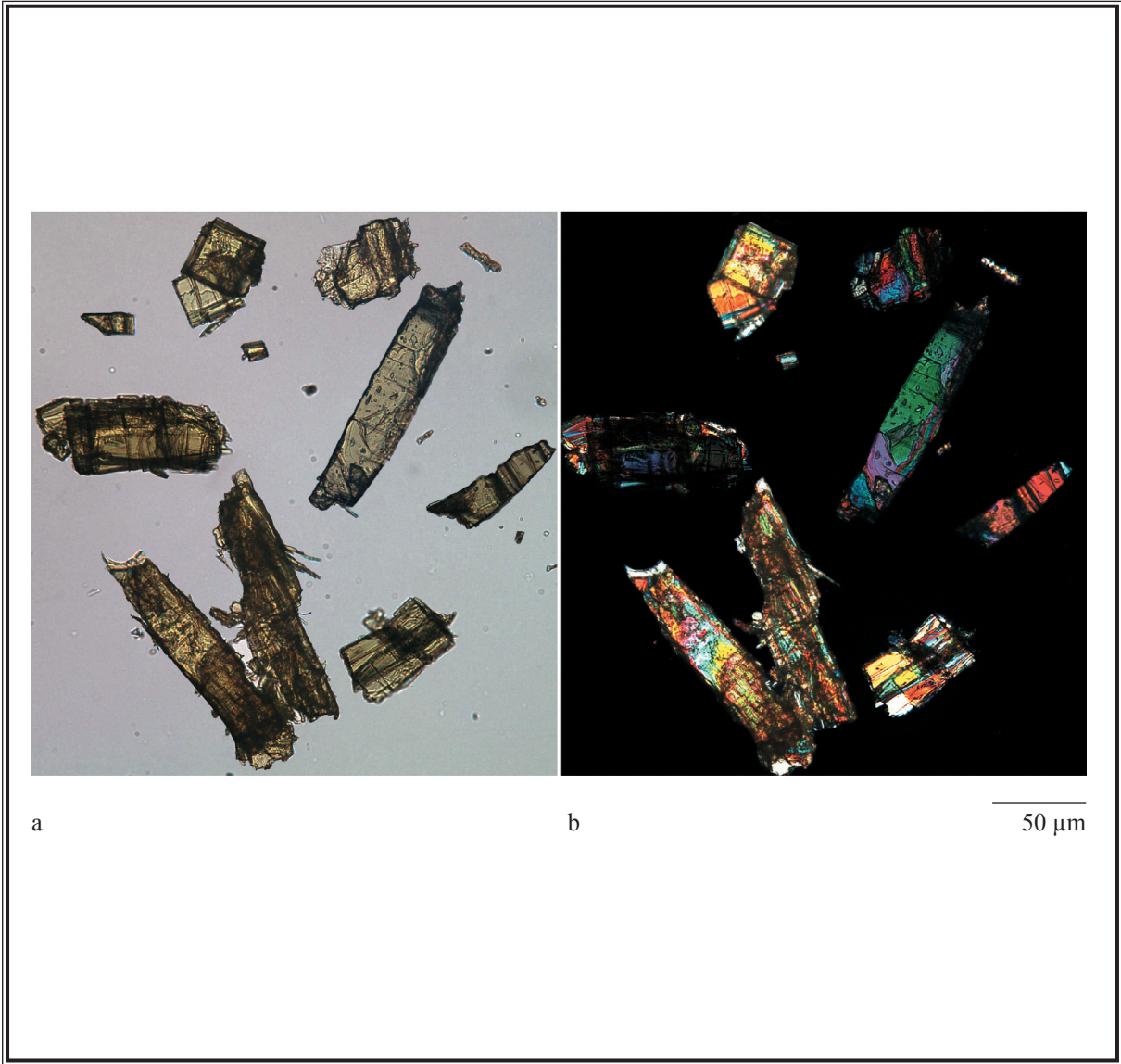


圖 2 雌黃粉末顯微特徵圖

a. 光學顯微鏡下特徵 b. 偏光顯微鏡下特徵

4.2 理化鑒別

(I) 砷鹽化學試驗

操作程序

取本品粉末 0.1 g，置 100-mL 錐形瓶中，加硫酸 8 mL，用電熱板將溶液加熱至沸約 15 分鐘。放冷至室溫。取混合物 1 mL 轉移於 250-mL 錐形瓶中，加水 20 mL 和 40% (w/v) 氫氧化鈉溶液 2 mL，再加碳酸氫鈉 2.0 g，混勻。取上清液 1 mL 轉移於試管中，加 1.7% (w/v) 硝酸銀溶液 1 滴，混勻，生成黃色沉澱。

(II) 硫化物化學試驗

試劑

氯酸鉀硝酸溶液

本液為氯酸鉀的飽和硝酸溶液。

操作程序

取本品粉末 0.01 g，置試管中，加水 1 滴，將樣品溶於 2 mL 氯酸鉀硝酸溶液中，加 5% (w/v) 氯化鋇溶液 3 滴，生成白色沉澱，靜置，棄去上清液，沉澱物加水 2 mL，混勻，白色沉澱不溶解。

4.3 X-射線粉末衍射指紋圖譜 (附錄 XVI)

照附錄 XVI 進行。

對照品

硫化砷細粉末 (0.5 g)。

供試品

取本品細粉末 0.5 g，置載玻片或合適載體上。均勻按壓和塗抹使樣品表面平整，緊密。

系統適用性要求

供試品進行分析前，用已鑒定標準物 (六硼化鏷 LaB₆ 或等同) 對 X-射線衍射儀零點漂移誤差 (2θ) 進行精度檢查。測定已鑒定標準物 X-射線粉末衍射 (XRPD) 圖譜特徵衍射峰的 2θ 值，與科學標準數據庫中其 XRPD 圖

譜中相應峰的2θ值比較。二XRPD圖譜中相應峰的2θ值差異應小於± 0.05°，以證明儀器條件良好。

操作程序

分別將載有對照品和供試品細粉末載玻片放置在X-射線粉末衍射儀的平台上，並記錄XRPD圖譜。測定對照品和供試品各衍射峰的2θ值。對照品及供試品相應特徵衍射峰的2θ值分別與表1比較。

表1 雌黃5個特徵衍射峰的2θ值

峰號	2θ值 / °
1	18.535
2	22.346
3	24.130
4	28.028
5	32.126

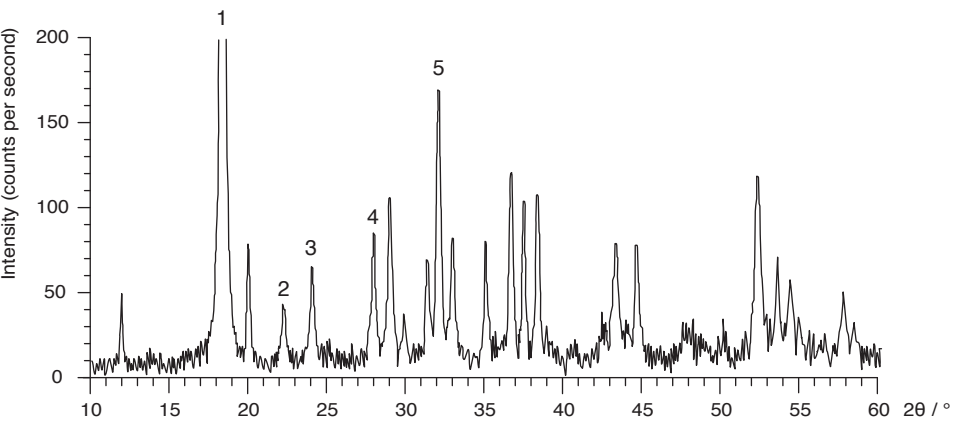


圖3 雌黃X-射線粉末衍射對照圖譜

供試品圖譜中應有與對照圖譜(圖3)一致的5個特徵衍射峰，並與表1所列之數值的偏差(Δ2θ)均應小於± 0.2°。

5. 檢查

氧化砷限度檢查

試劑

醋酸鉛棉花

取醋酸鉛 5.0 g，置 100-mL 量瓶中，溶解於水中，加醋酸至溶液澄清，加水至刻度。取脫脂棉 1.0 g，浸入醋酸鉛溶液 12 mL 中。擠壓除去過多的溶液，在 100°C 以下乾燥。

溴化汞試紙

取溴化汞 2.5 g，溶解於 50 mL 乙醇中。取濾紙浸入溴化汞溶液 1 小時，取出濾紙乾燥並貯存於暗處。

酸性氯化亞錫溶液

取氯化亞錫 20.0 g，溶解於 50 mL 鹽酸中。

儀器裝置

A 為 100 ml 標準磨口錐形瓶；B 為中空的標準磨口塞，上連導氣管 C (外徑 8.0 mm，內徑 6.0 mm)，B 和 C 全長約 180 mm，D 為具孔的有機玻璃旋塞，上端孔徑 6.0 mm，下端孔徑 8.0 mm；E 為有機玻璃旋塞蓋，孔徑 6.0 mm。在導氣管 C 中裝入醋酸鉛棉花約 60 mg，裝管高度約為 60-80 mm。再於 D 和 E 之間放一片溴化汞試紙。

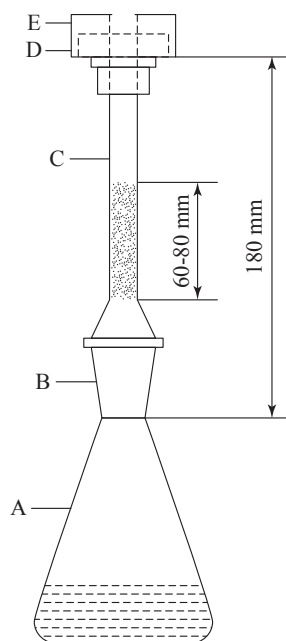


圖 4 中藥樣品中氧化砷測試儀器裝置

對照品溶液

三氧化二砷對照品儲備液Std-Stock

取三氧化二砷0.132 g，置 1000-mL 量瓶中，加 20% (w/v) 氫氧化鈉溶液 5 mL，用適量的 10% (w/v) 硫酸中和，再加 10% (w/v) 硫酸 10 mL，加水至刻度。

三氧化二砷對照品溶液

精密吸取三氧化二砷對照品儲備液 10 mL，置 1000-mL 量瓶中，加 10% (w/v) 硫酸 10 mL，加水至刻度。臨用製備。

供試品溶液

取本品粉末 1.0 g，置 100-mL 錐形瓶中，加 28% (w/v) 鹽酸 20 mL，攪拌 30 分鐘，濾過，殘渣用 28% (w/v) 鹽酸 10 mL 洗滌 2 次，各攪拌 10 分鐘。合併濾液，轉移於 500-mL 量瓶中，加水至刻度，混勻，取溶液 10 mL 轉移於 100-mL 量瓶中，加水至刻度，混勻，即得。

操作程序

- 取供試品溶液 2 mL，置錐形瓶中(圖4)，加鹽酸 5 mL，水 21 mL，16.5% (w/v) 碘化鉀溶液 5 mL 和酸性氯化亞錫溶液 5 滴，放置 10 分鐘，加鋅粒 2.0 g，置 40 °C 水浴中，加熱 45 分鐘，取出並檢查溴化汞試紙。
- 取三氧化二砷對照品溶液 2 mL，置錐形瓶中(圖4)。照(a)依法操作，取出並檢查溴化汞試紙。(a)生成的橙色斑點不得比(b)更深。

警告

反應產物(砷化氫)易燃、能自燃，並具有毒性。

6. 含量測定

照附錄 XV 進行

試劑

碘滴定液

稱取碘 12.69 g 和碘化鉀 36.0 g，置 1000-mL 量瓶中，溶解於水中，再加鹽酸 3 滴，加水至刻度，濾過。

酚酞指示液

稱取酚酞 0.1 g，溶解於 10 mL 乙醇中。

澱粉指示液

稱取澱粉0.5 g，溶解於5 mL水中，緩緩加至100 mL沸水中，混勻，加熱至沸約2分鐘，放冷至室溫，取上清液轉移於100-mL棕色錐形瓶中，臨用製備。

碘滴定液標化

精密稱取三氧化二砷0.075 g，置250-mL錐形瓶中，加4% (w/v) 氫氧化鈉溶液10 mL。用電熱板加熱溶液至60℃約10分鐘。加水20 mL和1% (w/v) 甲基橙指示液1滴。用適量5% (w/v) 硫酸中和至溶液顯粉紅色。再加碳酸氫鈉2.0 g，水50 mL與澱粉指示液2 mL。用碘滴定液滴定至溶液顯持久淡紫藍色。按以下公式計算碘滴定液的濃度：

$$C_{\text{Iodine}} = \frac{W_{\text{As}_2\text{O}_3} \times P_{\text{As}_2\text{O}_3} \times 2 \times 1000}{V_{\text{Iodine}} \times \text{Mw}_{\text{As}_2\text{O}_3}}$$

式中

$$C_{\text{Iodine}} = \text{碘滴定液濃度 (mol/L)}$$

$$V_{\text{Iodine}} = \text{碘滴定液消耗的體積 (mL)}$$

$$\text{Mw}_{\text{As}_2\text{O}_3} = \text{三氧化二砷的分子量 (197.84 g)}$$

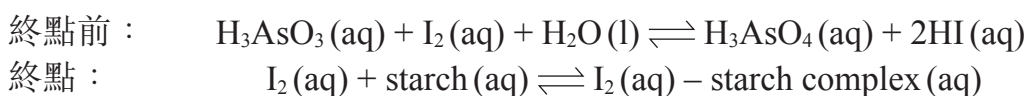
$$W_{\text{As}_2\text{O}_3} = \text{三氧化二砷的重量 (g)}$$

$$P_{\text{As}_2\text{O}_3} = \text{三氧化二砷的純度 (\%)}$$

供試品溶液滴定

精密稱取本品粉末0.1 g，置250-mL錐形瓶中，加硫酸鉀1.0 g，硫酸銨2.0 g和硫酸8 mL，用電熱板加熱溶液至微沸約10分鐘，放冷至室溫，緩緩加水50 mL，用電熱板加熱溶液至微沸約5分鐘，放冷至室溫，加酚酞指示液2滴，用適量40% (w/v) 氫氧化鈉中和至溶液顯粉紅色，放冷至室溫，用適量5% (w/v) 硫酸中和至溶液褪色。加碳酸氫鈉2.0 g，水50 mL與澱粉指示液2 mL。用碘滴定液滴定至溶液顯持久淡紫藍色。記錄碘滴定液消耗的體積，按附錄 XV 公式計算樣品中三硫化二砷的百分含量。

雌黃化學反應式



限度

本品含三硫化二砷 (As_2S_3) 不得少於96.0%。