

附件：0822 砷盐检查法公示稿（第一次）

0822 砷盐检查法

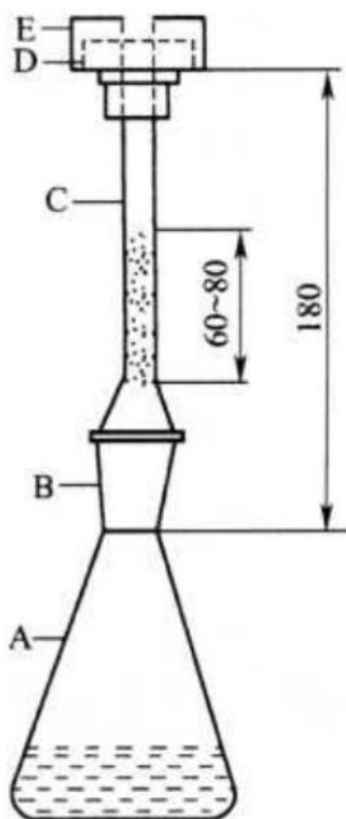
1

2 **标准砷溶液的制备** 称取三氧化二砷 0.132g，置 1000ml 量瓶中，加 20%
3 氢氧化钠溶液 5ml 溶解后，用适量的稀硫酸中和，再加稀硫酸 10ml，用水稀
4 释至刻度，摇匀，作为贮备液。临用前，精密量取贮备液 10ml，置 1000ml 量
5 瓶中，加稀硫酸 10ml，用水稀释至刻度，摇匀，即得（每 1ml 相当于 1 μ g 的
6 As）。

7 或精密量取砷单元素标准溶液适量，用 2% 硝酸溶液稀释至相同浓度的溶
8 液，按品种项下要求进行操作。

9 **第一法（古蔡氏法）**

10 **仪器装置** 如图 1 所示。A 为 100ml 标准磨口锥形瓶；B 为中空的标准
11 磨口塞，上连导气管 C（外径 8.0mm，内径 6.0mm），全长约 180mm；D 为
12 具孔的有机玻璃旋塞，其上部为圆形平面，中央有一圆孔，孔径与导气管 C
13 的内径一致，其下部孔径与导气管 C 的外径相适应，将导气管 C 的顶端套入
14 旋塞下部孔内，并使管壁与旋塞的圆孔相吻合，黏合固定；E 为中央具有圆孔
15 （孔径 6.0mm）的有机玻璃旋塞盖，与 D 紧密吻合。



单位：mm

图 1 第一法仪器装置

16
17
18 测试时，于导气管 C 中装入醋酸铅棉花 60mg（装管高度为 60~80mm），
19 再于旋塞 D 的顶端平面上放一片溴化汞试纸（试纸大小以能覆盖孔径而不露
20 出平面外为宜），盖上旋塞盖 E 并旋紧，即得。

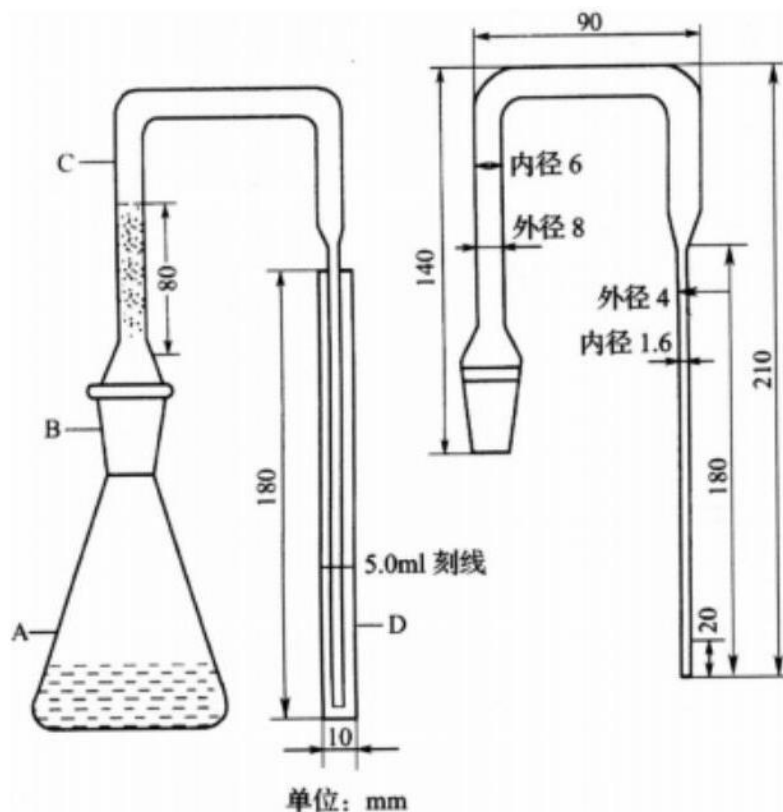
21 **标准砷斑的制备** 精密量取标准砷溶液 2ml，置 A 瓶中，加盐酸 5ml 与
22 水 21ml，再加碘化钾试液 5ml 与酸性氯化亚锡试液 5 滴，在室温放置 10 分
23 钟后，加锌粒 2g，立即将照上法装妥的导气管 C 密塞于 A 瓶上，并将 A 瓶
24 置 25~40℃ 水浴中，反应 45 分钟，取出溴化汞试纸，即得。

25 若供试品需经有机破坏后再行检砷，则应取标准砷溶液代替供试品，照
26 该品种项下规定的方法同法处理后，依法制备标准砷斑。

27 **检查法** 取按各品种项下规定方法制成的供试品溶液，置 A 瓶中，照标
28 准砷斑的制备，自“再加碘化钾试液 5ml”起，依法操作。将生成的砷斑与标准
29 砷斑比较，不得更深。

30 第二法（二乙基二硫代氨基甲酸银法）

31 **仪器装置** 如图 2 所示。A 为 100ml 标准磨口锥形瓶；B 为中空的标
 32 磨口塞，上连导气管 C（一端外径为 8mm，内径为 6mm；另一端长为
 33 180mm，外径为 4mm，内径为 1.6mm，尖端内径为 1mm）。D 为平底玻璃
 34 管（长为 180mm，内径为 10mm，于 5.0ml 处有一刻度）。



35
36 图 2 第二法仪器装置

37 测试时，于导气管 C 中装入醋酸铅棉花 60mg（装管高度约 80mm），并
 38 于 D 管中精密加入二乙基二硫代氨基甲酸银试液 5ml。

39 **标准砷对照液的制备** 精密量取标准砷溶液 2ml，置 A 瓶中，加盐酸 5ml
 40 与水 21ml，再加碘化钾试液 5ml 与酸性氯化亚锡试液 5 滴，在室温放置 10 分
 41 钟后，加锌粒 2g，立即将导气管 C 与 A 瓶密塞，使生成的砷化氢气体导入 D
 42 管中，并将 A 瓶置 25~40℃ 水浴中反应 45 分钟，取出 D 管，添加三氯甲烷
 43 至刻度，混匀，即得。

44 若供试品需经有机破坏后再行检砷，则应取标准砷溶液代替供试品，照
 45 各品种项下规定的方法同法处理后，依法制备标准砷对照液。

46 **检查法** 取照各品种项下规定方法制成的供试品溶液，置 A 瓶中，照标

47 准砷对照液的制备，自“再加碘化钾试液 5ml”起，依法操作。将所得溶液与标
48 准砷对照液同置白色背景上，从 D 管上方向下观察、比较，所得溶液的颜色
49 不得比标准砷对照液更深。必要时，可将所得溶液转移至 1cm 吸收池中，照
50 紫外-可见分光光谱法（通则 0401）在 510nm 波长处以二乙基二硫代氨基甲
51 酸银试液作空白，测定吸光度，与标准砷对照液按同法测得的吸光度比较，即
52 得。

53 第三法（原子荧光光谱法）

54 **测定条件** 参考条件：以含 1%~2% 硼氢化钾和 0.5% 氢氧化钠的溶液（临
55 用前配制）为还原剂，盐酸溶液（5→100）为载液，氩气为载气；原子化器高
56 度 8~12mm，负高压 280~300V，主灯电流 60~100mA。

57 **标准砷对照液的制备** 精密量取标准砷溶液（1 μ g/ml）5ml，用 2% 硝酸
58 溶液稀释至 100ml。精密量取 5ml，置 25ml 量瓶中，加 5% 硫脲—5% 抗坏血
59 酸溶液（临用前配制）2ml，用载液稀释至刻度，摇匀，室温下静置 0.5~1h，
60 即得。同法制备试剂空白溶液。

61 **供试品溶液的制备 A 法** 除另有规定外，精密称取各品种项下规定量
62 的供试品，置消解罐内，加硝酸 5~8ml，混匀，除另有规定外，浸泡过夜，选
63 取适宜的条件进行微波消解。消解完全后，取消解内罐置赶酸仪（温度 130 $^{\circ}$ C）
64 上缓缓加热至红棕色蒸气挥尽，放冷。消解液用载液转入 25ml 量瓶中，用载
65 液多次洗涤消解罐，洗液合并于量瓶中，照标准砷对照液的制备，自“加 5%
66 硫脲—5% 抗坏血酸溶液 2ml”起，依法操作，即得。

67 **B 法** 除另有规定外，精密称取各品种项下规定量的供试品，置 50~100ml
68 锥形瓶中，加硝酸-高氯酸（4:1）混合溶液 15~20ml，硫酸 1ml，瓶口加一小
69 漏斗，浸泡过夜。置电热板（注意避免炭化）上加热消解，保持微沸，若变棕
70 黑色，取下放冷，补加硝酸适量，持续加热至溶液澄明后升高温度，继续加热
71 至白烟散尽，消解液呈无色或微黄色透明状。冷却，转移至 25ml 量瓶中，用
72 载液多次洗涤容器，洗液合并于量瓶中，照标准砷对照液的制备，自“加 5%
73 硫脲—5% 抗坏血酸溶液 2ml”起，依法操作，即得。

74 **检查法 单点法** 除另有规定外，按照上述的规定方法制备供试品溶液，
75 分别测定 3 次供试品溶液和标准砷对照液的荧光强度，记录读数，取平均值。

76 将供试品溶液的荧光强度值与标准砷对照液的相比较，不得更大。并根据以
77 下公式求得砷元素浓度：

$$78 \quad c_X = c_R (F_X / F_R)$$

79 式中 c_X 为供试品溶液的浓度；

80 c_R 为标准砷对照液的浓度；

81 F_X 为供试品溶液的荧光强度；

82 F_R 为标准砷对照液的荧光强度。

83 **测定法 标准曲线法** 在选定的分析条件下，测定不同浓度的标准系列
84 溶液（标准溶液的介质应与供试品溶液一致），以砷元素的荧光强度为纵坐
85 标，浓度为横坐标，绘制标准曲线（范围一般为测定浓度的 80%~120%），计
86 算回归方程，相关系数（ r ）应不低于 0.99。同时制备供试品溶液，测定荧光
87 强度，取 3 次读数的平均值，从标准曲线上得到相应的浓度，计算砷元素含
88 量。在相同的分析条件下，进行空白试验。

89 **标准加入法** 取同体积按各品种项下规定制备的供试品溶液 4 份，分别
90 置 4 个同体积的量瓶中，除第 1 个量瓶外，其他 3 个量瓶分别精密加入不同
91 浓度的待测元素对照品溶液，分别用合适的溶剂稀释至刻度，摇匀，制成系列
92 待测溶液。在选定的分析条件下分别测定荧光强度，记录读数。以荧光强度的
93 读数为纵坐标，待测元素加入量为横坐标，绘制标准曲线，相关系数（ r ）应
94 不低于 0.99，将标准曲线延长交于横坐标，交点与原点的距离即为供试品溶
95 液取用量中待测元素的浓度，再以此计算供试品中待测元素的含量。

96 **【附注】**（1）所用仪器和试液等照本法检查，均不应生成砷斑，或至多
97 生成仅可辨认的斑痕。

98 （2）制备标准砷斑或标准砷对照液，应与供试品检查同时进行。

99 （3）本法所用锌粒应无砷，以能通过一号筛的细粒为宜，如使用的锌粒
100 较大时，用量应酌情增加，反应时间亦应延长为 1 小时。

101 （4）醋酸铅棉花系取脱脂棉 1.0g，浸入醋酸铅试液与水的等容混合液
102 12ml 中，湿透后，挤压除去过多的溶液，并使之疏松，在 100℃ 以下干燥后，
103 贮于玻璃塞瓶中备用。

104 （5）硼氢化钾也可用硼氢化钠替代，1.4% 硼氢化钠溶液作用相当于 2%

105 硼氢化钾溶液。

106 (6) 增加第三法测定前的静置时间，可以提高测定的稳定性。当环境温
107 度较低时，可延长还原时间或采用低温水浴加速还原。

108 (7) 采用适宜的原子荧光光谱仪及上机检测参数，可根据仪器实际使用
109 情况对仪器参数适当调整，选择最佳测试条件，满足检测灵敏度。

110 (8) 采用第三法时，若品种项下规定限度为 0.0001% 时，推荐供试品取
111 样量为 0.25g。

公示稿

起草单位：中国食品药品检定研究院

联系电话：010-67095626

复核单位：四川省药品检验研究院、广州市药品检验所、泰州市药品检验院

参与单位：中国食品药品检定研究院、四川省药品检验研究院、广州市药品检验所、泰
州市药品检验院

0822 砷盐检查法修订说明

一、修订目的

《中国药典》0822 砷盐检查法收载了古蔡氏法、二乙基二硫代氨基甲酸银法。目前各国药典砷盐检查法逐渐由非定量方法向定量方法，传统化学检查法向现代仪器分析法转变。因此，0822 砷盐检查法新增原子荧光光谱法作为第三法。

此外，为解决三氧化二砷试药剧毒且不易购买的问题，增加用砷单元素标准溶液制备标准砷溶液的方法。

二、修订思路

本草案在目前 0822 砷盐检查法的基础上进行修订，新增原子荧光光谱法作为砷盐检查第三法。主要分为三部分，包括测定条件、标准砷溶液和供试品溶液的制备、测定法，并在附注里提出了其他需关注的问题。

三、主要内容

（一）测定条件

本部分内容由调研市面上主流仪器结合具体实验结果汇总得出。通过不同厂家型号间的仪器对实验结果相互比较，明确了原子荧光仪在测定砷元素时，常选用的载流液、还原剂类型及推荐浓度，并详细列出了原子化器、负高压、灯电流等关键仪器参数范围值，提供指导性意见。

（二）供试品溶液的制备

本部分分为标准砷对照液的制备和供试品溶液的制备两部分内容，标准砷对照液的制备参考了 GB 5009.11-2014 中的氢化物发生原子荧光光谱法的制备方法，供试品溶液的制备参考了《中国药典》通则 2321 铅、镉、砷、汞、铜测定法的原子吸收分光光度法中的供试品溶液制备 A 法和 B 法。

本部分主要介绍了标准砷对照液和供试品溶液制备的具体实验步骤。因不同类型药品基质的多样性和复杂性，本草案仅对基质较为简单的样品前处理进行了统一规定。对于基质更为复杂的样品，可根据样品各自的基质特性，在各品种项下详细列出更为适合的消解条件。

（三）测定法

本草案采用了单点法、标准曲线法和标准加入法三种方法。标准曲线法和标准加入法参考了《中国药典》通则 0406 原子吸收分光光度法的测定方法。对于干扰少、基质简单的品种可采用单点法，满足其项下所规定的限度值即可；新增的标准曲线法及标准加入法，可根据测定具体品种选用合适的测定方法。

公示稿