

附件：2321 铅、镉、砷、汞、铜测定法药典标准草案公示稿

2321 铅、镉、砷、汞、铜测定法

一、原子吸收分光光度法

本法系采用原子吸收分光光度法测定中药中的铅、镉、砷、汞、铜，所用仪器应符合使用要求（通则 0406）。除另有规定外，按下列方法测定。

1. 铅的测定（石墨炉法）

测定条件 参考条件：波长 283.3nm，干燥温度 100~120℃，持续 20 秒；灰化温度 400~750℃，持续 20~25 秒；原子化温度 1700~2100℃，持续 4~5 秒。

铅标准贮备液的制备 精密量取铅单元素标准溶液适量，用 2% (V/V) 硝酸 溶液稀释，制成每 1ml 含铅 (Pb) 1μg 的溶液，即得（0~5℃贮存）。

标准曲线的制备 分别精密量取铅标准贮备液适量，用 2% (V/V) 硝酸 溶液制成每 1ml 分别含铅 5ng、20ng、40ng、60ng、80ng 的溶液。分别精密量取 1ml，精密加含 1% 磷酸二氢铵和 0.2% 硝酸镁的溶液 0.5ml，混匀，精密吸取 20μl 注入石墨炉原子化器，测定吸光度，以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 A 法 取供试品粗粉 0.5g，精密称定，置聚四氟乙烯消解罐内，加硝酸 3~5ml，混匀，浸泡过夜，盖好内盖，旋紧外套，置适宜的微波消解炉内，进行消解（按仪器规定的消解程序操作）。消解完全后，取消解内罐置电热板上缓缓加热至红棕色蒸气挥尽，并继续缓缓浓缩至 2~3ml，放冷，用水转入 25ml 量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，即得。同法制备试剂空白溶液。

B 法 取供试品粗粉 1g，精密称定，置凯氏烧瓶中，加硝酸-高氯酸（4：1）混合溶液 5~10ml，混匀，瓶口加一小漏斗，浸泡过夜。置电热板上加热消解，保持微沸，若变棕黑色，再加硝酸-高氯酸（4：1）混合溶液适量，持续加热至溶液澄明后升高温度，继续加热至冒浓烟，直至白烟散尽，消解液呈无色透明或略带黄色，放冷，转入 50ml 量瓶中，用 2% (V/V) 硝酸 溶液洗涤容器，洗液合并于量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，即得。同法制备试剂空白溶液。

C 法 取供试品粗粉 0.5g，精密称定，置瓷坩埚中，于电热板上先低温炭化至无烟，移入高温炉中，于 500℃ 灰化 5~6 小时（若个别灰化不完全，加硝酸适

量，置电热板上低温加热，反复多次直至灰化完全），取出冷却，加 10% (V/V) 硝酸溶液 5ml 使溶解，转入 25ml 量瓶中，用水洗涤容器，洗液合并于量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，即得。同法制备试剂空白溶液。

测定法 精密量取试剂空白溶液与供试品溶液各 1ml，精密加含 1% 磷酸二氢铵和 0.2% 硝酸镁的溶液 0.5ml，混匀，精密吸取 10~20 μ l，照标准曲线的制备项下方法测定吸光度，从标准曲线上读出供试品溶液中相当于铅 (Pb) 的量，计算，即得。

2. 镉的测定 (石墨炉法)

测定条件 参考条件：波长 228.8nm，干燥温度 100~120 $^{\circ}$ C，持续 20 秒；灰化温度 300~500 $^{\circ}$ C，持续 20~25 秒；原子化温度 1500~1900 $^{\circ}$ C，持续 4~5 秒。

镉标准贮备液的制备 精密量取镉单元素标准溶液适量，用 2% (V/V) 硝酸溶液稀释，制成每 1ml 含镉 (Cd) 1 μ g 的溶液，即得 (0~5 $^{\circ}$ C 贮存)。

标准曲线的制备 分别精密量取镉标准贮备液适量，用 2% (V/V) 硝酸溶液稀释制成每 1ml 分别含镉 0.8ng、2.0ng、4.0ng、6.0ng、8.0ng 的溶液。分别精密吸取 10 μ l，注入石墨炉原子化器，测定吸光度，以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 同铅测定项下供试品溶液的制备。

测定法 精密吸取试剂空白溶液与供试品溶液各 10~20 μ l，照标准曲线的制备项下方法测定吸光度 (若供试品有干扰，可分别精密量取标准溶液、空白溶液和供试品溶液各 1ml，精密加含 1% 磷酸二氢铵和 0.2% 硝酸镁的溶液 0.5ml，混匀，依法测定)，从标准曲线上读出供试品溶液中相当于镉 (Cd) 的量，计算，即得。

3. 砷的测定 (氢化物法)

测定条件 采用适宜的氢化物发生装置，以含 1% 硼氢化钠和 0.3% 氢氧化钠溶液 (临用前配制) 作为还原剂，盐酸溶液 (1 \rightarrow 100) 为载液，氮气为载气，检测波长为 193.7nm。

砷标准贮备液的制备 精密量取砷单元素标准溶液适量，用 2% (V/V) 硝酸溶液稀释，制成每 1ml 含砷 (As) 1 μ g 的溶液，即得 (0~5 $^{\circ}$ C 贮存)。

标准曲线的制备 分别精密量取砷标准贮备液适量，用 2% (V/V) 硝酸溶液

稀释制成每 1ml 分别含砷 5ng、10ng、20ng、30ng、40ng 的溶液。分别精密量取 10ml，置 25ml 量瓶中，加 25% 碘化钾溶液（临用前配制）1ml，摇匀，加 10% 抗坏血酸溶液（临用前配制）1ml，摇匀，用盐酸溶液（20→100）稀释至刻度，摇匀，密塞，置 80℃ 水浴中加热 3 分钟，取出，放冷。取适量，吸入氢化物发生装置，测定吸收值，以峰面积（或吸光度）为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 同铅测定项下供试品溶液的制备中的 A 法或 B 法制备。

测定法 精密吸取试剂空白溶液与供试品溶液各 10ml，照标准曲线的制备项下，自“加 25% 碘化钾溶液（临用前配制）1ml”起，依法测定，从标准曲线上读出供试品溶液中相当于砷（As）的量，计算，即得。

4. 汞的测定（冷蒸气吸收法）

测定条件 采用适宜的氢化物发生装置，以含 0.5% 硼氢化钠和 0.1% 氢氧化钠的溶液（临用前配制）作为还原剂，盐酸溶液（1→100）为载液，氮气为载气，检测波长为 253.6nm。

汞标准贮备液的制备 精密量取汞单元素标准溶液适量，用 2% (V/V) 硝酸溶液稀释，制成每 1ml 含汞（Hg）1μg 的溶液，即得（0~5℃ 贮存）。

标准曲线的制备 分别精密量取汞标准贮备液 0.1ml、0.3ml、0.5ml、0.7ml、0.9ml，置 50ml 量瓶中，加 20% 硫酸溶液 10ml、5% 高锰酸钾溶液 0.5ml，摇匀，滴加 5% 盐酸羟胺溶液至紫红色恰消失，用水稀释至刻度，摇匀。取适量，吸入氢化物发生装置，测定吸收值，以峰面积（或吸光度）为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 A 法 取供试品粗粉 0.5g，精密称定，置聚四氟乙烯消解罐内，加硝酸 3~5ml，混匀，浸泡过夜，盖好内盖，旋紧外套，置适宜的微波消解炉内进行消解（按仪器规定的消解程序操作）。消解完全后，取消解内罐置电热板上，于 120℃ 缓缓加热至红棕色蒸气挥尽，并继续浓缩至 2~3ml，放冷，加 20% 硫酸溶液 2ml、5% 高锰酸钾溶液 0.5ml，摇匀，滴加 5% 盐酸羟胺溶液至紫红色恰消失，转入 10ml 量瓶中，用水洗涤容器，洗液合并于量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，必要时离心，取上清液，即得。同法制备试剂空白溶液。

B 法 取供试品粗粉 1g，精密称定，置凯氏烧瓶中，加硝酸-高氯酸（4：1）

混合溶液 5~10ml, 混匀, 瓶口加一小漏斗, 浸泡过夜, 置电热板上, 于 120~140℃加热消解 4~8 小时 (必要时延长消解时间, 至消解完全), 放冷, 加 20% 硫酸溶液 5ml、5% 高锰酸钾溶液 0.5ml, 摇匀, 滴加 5% 盐酸羟胺溶液至紫红色恰消失, 转入 25ml 量瓶中, 用水洗涤容器, 洗液合并于量瓶中, 并稀释至刻度, 摇匀, 必要时离心, 取上清液, 即得。同法制备试剂空白溶液。

测定法 精密吸取试剂空白溶液与供试品溶液适量, 照标准曲线制备项下的方法测定, 从标准曲线上读出供试品溶液中相当于汞 (Hg) 的量, 计算, 即得。

5. 铜的测定 (火焰法)

测定条件 检测波长为 324.7nm, 采用空气-乙炔火焰, 必要时进行背景校正。

铜标准贮备液的制备 精密量取铜单元素标准溶液适量, 用 2% (V/V) 硝酸溶液稀释, 制成每 1ml 含铜 (Cu) 10μg 的溶液, 即得 (0~5℃贮存)。

标准曲线的制备 分别精密量取铜标准贮备液适量, 用 2% (V/V) 硝酸溶液制成每 1ml 分别含铜 0.05μg、0.2μg、0.4μg、0.6μg、0.8μg 的溶液。依次喷入火焰, 测定吸光度, 以吸光度为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 同铅测定项下供试品溶液的制备。

测定法 精密吸取试剂空白溶液与供试品溶液适量, 照标准曲线的制备项下的方法测定, 从标准曲线上读出供试品溶液中相当于铜 (Cu) 的量, 计算, 即得。

注: 根据仪器说明书的要求扣除空白干扰。

二、电感耦合等离子体质谱法

本法系采用电感耦合等离子体质谱仪测定中药中的铅、镉、砷、汞、铜, 所用仪器应符合使用要求 (通则 0412)。

标准品贮备溶液的制备 分别精密量取铅、镉、砷、汞、铜单元素标准溶液适量, 用 5% (V/V) 硝酸溶液分别稀释制成每 1ml 含铅、镉、砷、汞 1μg, 含铜 10μg 的溶液, 即得。

标准品溶液的制备 精密量取铅、镉、砷、汞、铜标准品贮备液适量, 置 50ml 量瓶中, 用 5% (V/V) 硝酸溶液稀释制成每 1ml 含铅 5ng、10ng、20ng、50ng、100ng, 含镉 1ng、2ng、4ng、10ng、20ng, 含砷 2ng、4ng、8ng、20ng、40ng, 含汞 0.2ng、0.4ng、0.8ng、2ng、4ng, 含铜 20ng、40ng、80ng、200ng、400ng 的系列浓度混合溶液。本液应临用配制。

内标溶液的制备 精密量取锗、铟、铋单元素标准溶液适量，用水稀释制成每 1ml 各含 1 μ g 的混合溶液，即得。

供试品溶液的制备 取供试品粗粉 0.5g，精密称定，置耐压耐高温微波消解罐中，加硝酸 5~10ml（如果反应剧烈，放置至反应停止）。密闭并按各微波消解仪的相应要求及一定的消解程序进行消解。消解完全后，消解液冷却至 60 $^{\circ}$ C 以下，取出消解罐，放冷，将消解液转入 50ml 量瓶中，用少量水洗涤消解罐 3 次，洗液合并于量瓶中，加入金单元素标准溶液（1 μ g/ml）200 μ l，用水稀释至刻度，摇匀，即得（如有少量沉淀，必要时可离心分取上清液）。

除不加金单元素标准溶液外，余同法制备试剂空白溶液。

测定法 测定时选取的同位素为 ^{63}Cu 、 ^{75}As 、 ^{114}Cd 、 ^{202}Hg 和 ^{208}Pb ，其中 ^{63}Cu 、 ^{75}As 以 ^{72}Ge 作为内标， ^{114}Cd 以 ^{115}In 作为内标， ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 以 ^{209}Bi 作为内标，并根据不同仪器的要求选用适宜校正方程对测定的元素进行校正。

仪器的内标进样管在仪器分析工作过程中始终插入内标溶液中，依次将仪器的样品管插入各个浓度的标准品溶液中进行测定（浓度依次递增），以测量值（3 次读数的平均值）为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。将仪器的样品管插入供试品溶液中，测定，取 3 次读数的平均值。从标准曲线上计算得相应的浓度。

在同样的分析条件下进行空白试验，根据仪器说明书的要求扣除空白干扰。

注：1.内标溶液浓度可根据仪器设备具体情况适当调整。

2. 中药注射剂的取样量，应依据各品种具体使用剂量及残留量限度折算后进行取样。

三、原子荧光光谱法

本法系采用原子荧光光谱法测定中药中的砷、汞，所用仪器应符合使用要求（通则 0408）。除另有规定外，按下列方法测定。

1. 砷的测定

测定条件 参考条件 根据各自仪器性能调至最佳状态。光电倍增管负高压：260V；砷空心阴极灯电流：30mA~80 mA；载气流速：每分钟 400ml；屏蔽气流速：每分钟 900 ml。以含 0.5%氢氧化钾和 2%硼氢化钾的溶液（临用前配制）作为还原剂。

砷标准贮备液的制备 精密量取砷单元素标准溶液适量，用 10%（V/V）硝酸溶液稀释，制成每 1ml 含砷（As）1 μ g 的溶液。

标准曲线的制备 依次精密量取砷标准贮备液 0.20 ml、0.40ml、0.80ml、2.00 ml、4.00 ml 分别置 50ml 量瓶中，各加硫酸溶液（1→10）12.5ml、硫脲-抗坏血酸溶液 2ml，再加水稀释至刻度，摇匀，制成每 1ml 分别含砷 4ng、8ng、16ng、40ng、80ng 的溶液。取适量，吸入仪器，测定荧光强度，以荧光强度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 取供试品粗粉 0.5g，精密称定，置聚四氟乙烯消解罐内，加硝酸 5~10ml，混匀，盖好内盖，放置 1h 或过夜，旋紧外套，置适宜的微波消解炉内，进行消解（按仪器规定的消解程序操作）。消解完全后，于 135 °C~145 °C 赶酸至 2~3ml，放冷，用水转移至 25ml 量瓶中，加入硫脲-抗坏血酸溶液 2ml，加水稀释至刻度，摇匀，即得。同法制备试剂空白溶液。

测定法 精密取试剂空白溶液与供试品溶液适量，分别吸入仪器，照标准曲线的制备项下方法测定，从标准曲线上读出供试品溶液中相当于砷（As）的量，计算，即得。

2.汞的测定

测定条件 参考条件 根据各自仪器性能调至最佳状态。光电倍增管负高压：240V；汞空心阴极灯电流：30mA；载气流速：每分钟 400ml；屏蔽气流速：每分钟 900 ml。以含 0.5%氢氧化钾和 2%硼氢化钾的溶液（临用前配制）作为还原剂。

汞标准贮备液的制备 精密量取汞单元素标准溶液适量，用 0.05%重铬酸钾硝酸溶液稀释，制成每 1ml 含汞（Hg）1 μ g 的溶液。

标准曲线的制备 精密量取汞标准贮备液 20 μ l、40 μ l、80 μ l、200 μ l、400 μ l 分别置 50ml 量瓶中，加 10%（V/V）硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。制成每 1ml 分别含汞 0.4ng、0.8ng、1.6ng、4.0ng、8.0ng（临用前配制）。取适量吸入仪器，测定荧光强度，以荧光强度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 取供试品粗粉 0.5g，精密称定，置聚四氟乙烯消解罐内，加硝酸 5~10ml，混匀，盖好内盖，放置 1 小时或过夜，旋紧外套，置适宜的微波消解炉内，进行消解（按仪器规定的消解程序操作）。消解完全后，80 °C 下加热或超声脱气 3~6 分钟赶走棕色气体，放冷，用水转移至 25ml 量瓶中，用少量水洗涤消解罐，洗液合并于量瓶中并稀释至刻度，摇匀，即得。同法制备试剂空

白溶液。

测定法 精密吸取试剂空白溶液与供试品溶液适量，分别吸入仪器，照标准曲线的制备项下方法测定，从标准曲线上读出供试品溶液中相当于汞(Hg)的量，计算，即得。

注：1. 硫脲-抗坏血酸溶液：称取硫脲 10g，加水约 80ml，加热溶解，待冷却后加入抗坏血酸 10g，稀释至 100ml。临用前配制。

2. 0.05%重铬酸钾硝酸溶液：取重铬酸钾 0.5g，用 5%(V/V)硝酸溶液溶解并稀释至 1000ml，混匀。

3. 根据仪器说明书的要求扣除空白干扰。

起草单位：黑龙江省药品检验研究院

复核单位：中国食品药品检定研究院、重庆市食品药品检验检测研究院

主要起草人及联系方式：李慧勇 0451—87537511

2321 铅、镉、砷、汞、铜测定法标准草案起草说明

1. 原子吸收分光光度法

拟删除各元素标准曲线中浓度为 0ng/ml 的点，标准曲线的制备由 6 个点调整为 5 个点，使三种方法标准曲线点数统一，其余内容未作调整。

2. 电感耦合等离子体质谱法

2.1 拟修订标准品溶液的制备：（1）标准品溶液制备的稀释溶液由 10%（V/V）硝酸溶液调整为 5%（V/V）硝酸溶液。（2）为简化实验操作，汞元素标准品溶液不再单独配制，拟修订为与其它四种元素标准品溶液同时配制。（3）拟删除标准品溶液的浓度为 0ng 点，增加其它浓度点，保持每种元素标准曲线 5 个浓度不变，同时调整了标准曲线的最高点浓度，满足样品的实际测定范围。拟修订标准曲线的范围，建议标准曲线溶液临用配制，并在 2 小时内完成测定。（4）汞元素贮备液浓度由 0.5 $\mu\text{g/ml}$ 调整到 1 $\mu\text{g/ml}$ ，增加贮备液稳定性。

2.2 拟修订供试品溶液的制备：取消供试品干燥过程，样品直接粉碎后取样测定。

3. 原子荧光光谱法

参照国标《食品中总砷及无机砷的测定》（GB5009.11-2014及GB5009.11-2024）中总砷的测定第二法和《食品中总汞及有机汞的测定》（GB5009.17-2021）中总汞的测定第一法，拟定了原子荧光光谱法测定中药中砷、汞元素，并进行了方法验证。