

ICP-AES 间接测定人工晶状体中清洗剂 十二烷基磺酸钠的残留量

何涛^① 张莉 贾晓航 李家忠 虞崇庆 王敏珠

(国家食品药品监督管理局杭州医疗器械质量监督检验中心 杭州市环城东路 23 号 310009)

摘要 基于铜-乙二胺络合阳离子与十二烷基磺酸根阴离子能形成离子缔合物的原理, 建立了电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)间接测定人工晶状体中清洗剂十二烷基磺酸钠(SDS)的残留量。提取水相中的铜含量, 从而达到目标物的测定。本法具有检出限低、再现性好、分析效率高等优点, 适用于人工晶状体中 SDS 残留量的测定。

关键词 电感耦合等离子体-原子发射光谱法; 人工晶状体; 十二烷基磺酸钠; 铜

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-8138(2011)05-2376-04

1 引言

人工晶状体(IOL)植入是白内障病人恢复视力的最有效方法, 1949 年英国的 Harold Ridley 首次将 IOL 植入人的眼球, 揭开了 IOL 发展的序幕^[1]。迄今 IOL 已经历了近 60 年的发展, 使无数白内障病人重见光明。然而, 人工晶状体中对人体有害的小分子或低聚物等是否会在体液中溶出、析出是对人体构成危害的关键之一, 也是 IOL 植入手术成功的前提条件。人工晶状体往往在生产过程中会采用清洗这一程序, 目前使用清洗剂最多的是易溶于水的阴离子表面活性剂——十二烷基磺酸钠(SDS), 一些研究报道 SDS 进入人体后, 会出现肝脏损害、脾脏缩小、刺激体重增加等慢性症状, 甚至具有致畸性和致癌性, 给人类健康带来严重威胁^[2-5]。因此, 建立一种快速准确测定 IOL 中 SDS 残留量的方法尤为重要。

目前关于 SDS 的测定方法已有较多报道^[6-9], 其中萃取-分光光度法、水相显色分光光度法、原子吸收光谱法等方法应用较多的传统检测方法, 但这些方法大多比较繁琐, 灵敏度较低, 且干扰较严重。本文基于铜-乙二胺络合阳离子与十二烷基磺酸根阴离子能形成离子缔合物的原理, 用氯仿提取离子缔合物, 然后采用 ICP-AES 测定提取水相中的铜含量, 从而间接测定 SDS 残留量。与上述传统方法相比, 该方法操作简单, 测试结果准确、可靠。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo 公司); SeveMulti 型 pH 测试仪(瑞士梅特勒-托利多公司); Synthesis 超纯水仪(美国 Milli-Q 公司); R-502 型旋转蒸发仪(上海科兴仪器有限公司); X0134-125 索氏提取器(杭州旷维实验室设备有限公司)。

铜单元素标准溶液: 1000mg/L(北京钢铁研究总院); 铜单元素标准使用溶液: 80、60、30、

① 联系人, 电话: (0571) 87244963; 传真: (0571) 87244793; E-mail: fancyz111@163.com

作者简介: 何涛(1962—), 男, 杭州市人, 高级工程师, 主要从事光谱分析及其他仪器的方法分析研究工作。

收稿日期: 2011-02-16; 接受日期: 2011-03-14

10mg/L (分别吸取 8、6、3、1mL 铜元素标准溶液用 1% 硝酸稀释至 100mL); SDS(AR) 为进口分装试剂, 使用前在 110℃ 下干燥 4h, 冷却后置于干燥器内备用; 氯仿(色谱级); 其他试剂均为分析纯。实验用水为超纯水。

河南宇宙 PMMA 人工晶状体材料(201006L058); 北京爱尔默医药技术疏水性丙烯酸人工晶状体材料(EC-3)。

2.2 SDS 提取方法

2.2.1 索氏提取器准备

使用前彻底清洗并烘干索氏提取器、玻璃器皿、沸腾石和样品小瓶(使用 20% Micro-90 去污剂在 50—75℃ 下超声清洗 10—30min, 再用大量的超纯水冲洗后, 使用相应萃取剂冲洗), 并使所有的玻璃器皿在 120±10℃ 下干燥至恒重, 备用。

将编号 1 到 6 的索氏提取器组装起来, 冷却装置设定为 5℃, 分为两组, 各加入相应萃取剂, 之后让每个索氏提取器运行 1—2h 以调整仪器状态, 并优化功率设置萃取速率为每小时 4—6 次冲刷套管, 然后让仪器自然冷却, 并丢弃萃取剂。

2.2.2 SDS 残留提取

选择 200mg 经灭菌的人工晶状体成品, 均分两份, 采用超纯水 100mL(约占索氏提取器接收瓶的 70% 体积) 萃取 6h, 同时进行只有溶剂的空白对照实验。然后取 5mL 萃取液于分液漏斗中, 加入 100μL CuSO₄ 溶液(6.25mg/mL)、100μL 乙二胺溶液(3mg/mL) 和 5mL 三氯甲烷, 充分振荡, 静置 6h, 弃去有机相, 取上层水相, 以未加十二烷基磺酸钠的溶液为参比, 用 ICP-AES 检测水相中铜离子的浓度, 从而间接测定 SDS 残留量。

2.3 SDS 检测方法

雾化器压力: 165.48—220.64kPa; 辅助气流量: 1.0L/min; 等离子体功率: 1150W; 蠕动泵: 50r/min; 样品冲洗时间: 60s; ICP 观察方式: 双向; 积分时间: 短波 30s, 长波 10s; 冲洗泵速: 110r/min(1.85mL/min); 分析泵速: 110r/min(1.85mL/min)。

3 结果与讨论

3.1 溶液 pH 选择分析

络合反应中溶液的酸度对其有一定的影响, 为了确定溶液 pH 值最佳条件, 在 SDS 含量不变的前提下, 通过测定水相中铜离子的浓度, 分析不同 pH 值对测量结果的影响, 实验结果见图 1, 从图 1 中可以看出: 在 pH 为 5—7 范围内, 水相中铜离子浓度先下降后升高, 在 pH 为 5.7 时, 铜离子浓度达到最低, 则说明在此酸度值时, 通过间接法测定的 SDS 残留方法灵敏度较高, 从而确定最佳溶液 pH 为 5.7。

3.2 水相与有机相比例的影响

相比是影响萃取率的一个很重要因素, 通过保持水相不变, 逐渐改变三氯甲烷的用量, 萃取实验后测定水相中铜离子的浓度。实验结果显示, 在 2—10mL 三氯甲烷的用量范围内, 水相中铜离子浓度基本不变, 因此本实验中萃取介质三氯甲烷的用量定为 5mL。

3.3 静置时间的选择

加入 5mL 三氯甲烷于分析液后充分震荡, 依次增加静置时间进行实验测定, 结果显示(图 2), 静置时间 6h 后, 铜离子浓度基本不再变化, 因此实验选择静置时间为 6h。

3.4 线性范围、检出限

根据光谱定量分析的依据: $I = AC^b$ (I ——谱线强度; C ——待测元素的浓度; A ——常数; b ——分析线的自吸系数, 在 ICP-AES 中为 1), 按实验方法配制一系列 SDS 标准溶液, 绘制校准曲线。结果显示, 校准曲线的相关系数 r 为 0.9993, 表明本实验在 0.65—20mg/L 的浓度范围内线性较好。

检出限: 按公式 $DL = 3 \times BEC \times RSD$ 计算, 得出本方法对 SDS 的检出限为 0.06mg/L。

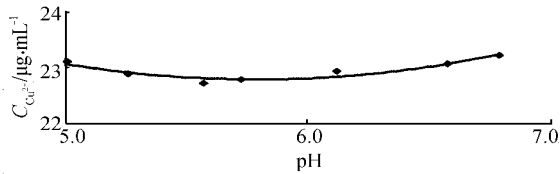


图 1 不同酸度对 SDS 测定结果的影响

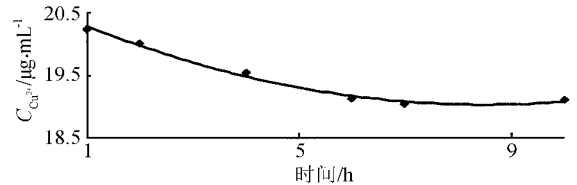


图 2 不同静置时间对 SDS 测定结果的影响

3.5 方法的准确度、精密度和灵敏度

配制 10μg/mL SDS 标准溶液试样进行 6 次测定。结果显示精密度(RSD)为 1.623%。向同一处理好的样品中加入 3 种不同浓度的 SDS 标准溶液, 测定 SDS 的加标回收率。结果显示加标回收率在 92%—96% 之间($n=6$)。具体见表 1。

表 1 SDS 测定回收率实验

($n=6$)

原含量(μg/mL)	加标量(μg/mL)	测定总量(μg/mL)	回收率(%)
2.36	1.2	3.49	94
	2.4	4.56	92
	3.6	5.81	96

上述结果表明该方法的准确度、精密度和灵敏度均复合 SDS 残留分析的基本要求。且回收率情况良好。

3.6 人工晶状体材料中 SDS 残留量测定

分别对 2 个不同批号丙烯酸酯(EC-3)、甲基丙烯酸甲酯(201006L058)人工晶状体材料中的 SDS 残留量按照外标法进行测定(测定次数 $n=3$), 测定结果见表 2。结果显示: 人工晶状体在生产加工过程中添加的清洗剂 SDS 还是有部分残留在, 为了确保此材料的安全使用, 建立一种快速准确测定 IOL 中 SDS 残留量的方法非常重要。

表 2 人工晶状体十二烷基磺酸钠残留量测定结果

(μg/g)

组分名称	样品批号	
	24807	34007
甲基丙烯酸甲酯	1.023	未检出
丙烯酸酯	0.862	1.0141

4 结论

本实验提出人工晶状体中残留十二烷基苯磺酸钠的间接测定新方法。该法具有速度快、进样体积小、重现性好、操作简单等特点。

参考文献

- [1] 谢立信, 董晓光. 人工晶状体植入学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1994. 4.
 [2] 宋治宇, 冯彩英. 阴离子表面活性剂的生态学及毒性评估[J]. 日用化学工业, 2000, 30(4): 22—24.

- [3] 汤琳, 袁峻峰, 陈德辉. 十二烷基苯磺酸钠对于几种藻类的毒性试验[J]. 上海师范大学学报, 2000, **29**(2): 70—73.
- [4] 刘红玉, 周朴华, 杨仁斌等. 阴离子型表面活性剂 LAS 对水生植物生理生化特性的影响[J]. 农业环境保护, 2001, **20**(5): 341—344.
- [5] 陈加平, 徐立红, 吴振斌. 家用洗涤剂对鱼生物标志物的影响[J]. 中国环境科学, 2001, **21**(3): 245—251.
- [6] 杨文初, 周华方. 季胺盐型表面活性剂与镁试剂 I 显色反应的研究及分析应用[J]. 分析化学, 1998, **23**(7): 775.
- [7] 秦宗会, 谭蓉, 杨超. 阻抑褪色光度法测定水样中阴离子表面活性剂[J]. 分析试验室, 2006, **25**(8): 91—94.
- [8] Park H S, Ryu H R, Rhee C K. Simultaneous Separation of Nine Surfactants of Various Types by HPLC with Evaporative Light Scattering Detection[J]. *Talanta*, 2006, **70**(3): 4812484.
- [9] Gerlache M, Kauffmann J M, Quarin G *et al.* Elect Rochemical Analysis of Surfactant: An Overview [J]. *Talanta*, 1996, **43**(4): 507—519.

Indirect Determination of Detergent-Sodium Dodecyl Sulfonate in Intraocular Lens by ICP-AES

HE Tao ZHANG Li JIA Xiao-Hang LI Jiang-Zhong YU Chong-Qing WANG Min-Zhu

(Medical Device Supervising and Testing Center of Hangzhou, State Food and Drug Administration Hangzhou 310009, P. R. China)

Abstract Based on the principle that copper-ethylenediamine complex cation and dodecyl sulfonate anion can combine into ion associates, the method for indirectly determining the residue amount of SDS in the detergent of artificial lens by ICP-AES was established. The copper in the water phase was extracted for the determination of target substance. This method has advantages of low detection limit, good reproducibility and high analysis efficiency, so it is applicable for the determination of SDS residue in artificial lens.

Key words ICP-AES; Intraocular Lens; Sodium Dodecyl Sulfonate; Copper

这真是令人啼笑皆非
——由重大发明写成的论文被判为“没有发表价值”

欢迎作者将被他刊拒绝的佳作再投本刊

在物理学的科技成就中, 激光可算是仅次于核能的 1 项重大发明创造。第 1 台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼(见本刊《邮票上的科学家——佼佼者之路》一书中之 M4)发明的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文, 理由是: 这是微波激光物理方面的文章, 对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着, 梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志, 这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来, 梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训, 本刊收到的论文, 即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突, 只要是言之有理, 也给予发表。因为“仁者见之谓之仁, 智者见之谓之智”(《周易·系辞上》), 不同人从不同角度看问题, 难免不同。我们欢迎作者将被他刊判为“没有发表价值”的佳作, 再投本刊。

繁荣学术交流事业, 需要“宽容”精神!

光谱实验室编辑部