

石墨炉原子吸收法测定聚乳酸中锡、砷和铅的含量

AAS-024

摘要：采用微波消解法消解聚乳酸样品，使用石墨炉原子吸收法进行锡、砷和铅的含量测定。实验结果表明，以硝酸钼作为基体改进剂，该方法锡的回收率为 105.8%，砷的回收率为 105.8%，铅的回收率为 107.0%，线性相关系数达到 0.9995，操作简便，完全能满足医用材料重金属元素的分析要求。

关键词：聚乳酸 医用材料 锡 砷 铅 微波消解 石墨炉

聚乳酸是以乳酸为主要原料聚合得到的聚合物，原料来源充分而且可以再生。由聚乳酸制成的产品除能生物降解外，生物相容性、光泽度、透明性、手感和耐热性好，最近开发的新型聚乳酸（PLA）还具有一定的耐菌性、阻燃性和抗紫外性，因此用途十分广泛。其中生物医药行业是聚乳酸最早开展应用的领域。聚乳酸对人体有高度安全性并可被组织吸收，加之其优良的物理机械性能，还可应用在生物医药领域，如一次性输液工具、免拆型手术缝合线、药物缓释包装剂、人造骨折内固定材料、组织修复材料、人造皮肤等。高分子量的聚乳酸有非常高的力学性能，在欧美等国已被用来替代不锈钢，作为新型的骨科内固定材料如骨钉、骨板而被大量使用，其可被人体吸收代谢的特性使病人免除了二次开刀之苦。其技术附加值高，是医疗行业发展前景的高分子材料。

聚乳酸在合成过程中通常使用含锡的催化剂，成品中经常有锡元素残留，过多的锡会对人体的健康产生影响，因此需要严格控制聚乳酸中锡元素的含量。中华人民共和国医药行业标准《YY/T 0661-2008 外科植入物用

纯 L-聚乳酸树脂的标准规范》中就明确规定聚乳酸中的锡含量不能高于 200 mg/L。

石墨炉原子吸收分光光度法采用非火焰原子化系统，其原子化效率高，灵敏度高，可以测定样品中含量较低锡、砷和镉元素。

■ 实验部分

1.1 仪器

AA-7000（岛津）

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿和消解罐均用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO₃、HCl 试剂优级纯试剂，硝酸钼为优级纯，用超纯水配制成 30 mg/L 的硝酸钼溶液，实验用水均为超纯去离子水。

1.3 仪器条件和参数

配制 Sn、As 和 Pb 的标准溶液。仪器稳定后，按表 1 仪器工作条件，标准曲线法计算结果。

表1 仪器工作条件

元素	波长 (nm)	光谱 通带 (nm)	灯电流 (mA)	干燥		灰化		原子化		清洁	
				温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)
Sn	286.3	0.7	20	150	20	400	10	2000	3	2200	2
As	193.7	0.7	12	150	20	600	10	2100	3	2300	2
Pb	283.3	0.7	10	150	20	400	10	2000	3	2400	2

1.4 样品的前处理

称取 0.3 g 聚乳酸样品置于消解罐中，加入 6 mL 硝酸和 2 mL 双氧水后，密封消解罐并放于微波消解仪中，设定各参数使样品完全溶解，冷却后，将其转移至聚四氟乙烯烧杯中，在垫有石棉板的电热板上低温蒸干，加入 HNO₃ (1+1) 1 mL 溶解残渣，去离子水定容于 10 mL 容量瓶中，待测 As、Pb。该溶液 10 倍稀释后，待测 Sn。

结果讨论

2.1 线性方程和检出限

20 μL 进样量，添加 10 μL 的 30 mg/L 的硝酸钡为基体改进剂。对锡、砷和铅的工作曲线溶液进行测定，标准曲线如下图：

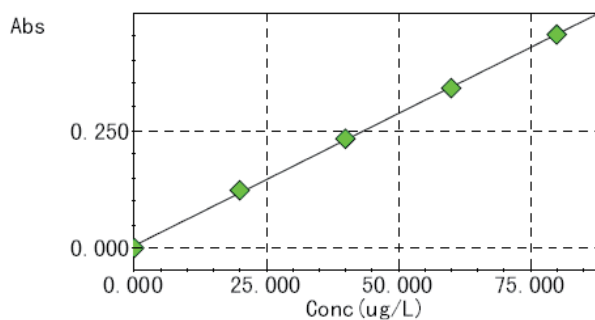


图1 锡的标准曲线图

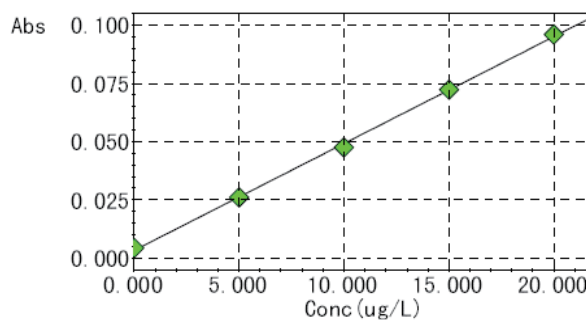


图2 砷的标准曲线

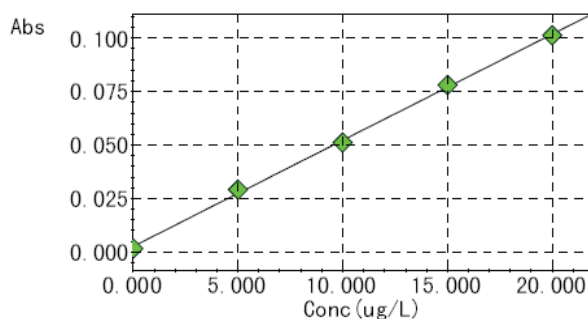


图3 铅的标准曲线

锡的相关系数为 $r=0.9997$ ，砷的相关系数为 $r=0.9995$ ，铅的相关系数为 $r=0.9995$ 。按照实验方法，对空白溶液重复测定 10 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得检出限，锡的检出限为 $0.70 \mu\text{g/L}$ ，砷的检出限为 $0.65 \mu\text{g/L}$ ，铅的检出限为 $0.60 \mu\text{g/L}$

2.2 样品测定结果

锡、砷和铅的各两个平行样，其结果见表 2、表 3 和表 4。

表 2 聚乳酸中锡的分析结果

元素	样品名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准值 (mg/L)	RSD (%)
Sn	1#	58.01	57.64	19.34	3.33
	2#	57.28		19.09	0.88

表 3 聚乳酸中砷的分析结果

元素	样品名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	标准值 ($\mu\text{g/L}$)
As	1#	0.18	0.19	0.63	ND
	2#	0.20			

表 4 聚乳酸中铅的分析结果

元素	样品名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准值 (mg/L)	RSD (%)
Pb	1#	13.91	13.94	0.46	0.30
	2#	13.96		0.47	1.37

ND：未检出

实验数据表明，该实验平行性良好。锡元素的含量满足《YY/T 0661-2008 外科植入物用纯 L-聚乳酸树脂的标准规范》的相关要求。

2.3 加标回收实验

以同样的方法进行前处理，以 2 次平行数据的平均值作为加标前的数值，进行加标回收率实验，其结果见表 5、表 6 和表 7。

表 5 锡的回收试验结果

元素	加标前 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
Sn	57.64	10.0	67.73	100.9

表 6 砷的回收试验结果

元素	加标前 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
As	0.19	2.0	2.26	103.5

表7 铅的回收试验结果

元素	加标前 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
Pb	13.94	5.0	19.28	106.8

■ 结论

本方法采用微波消解法消解聚乳酸样品，以硝酸钼为基体改进剂，用石墨炉原子吸收分光光度法测定聚乳酸样品中的锡、砷和铅的含量，该方法具有分析速度快、测定结果的精确度和精密度高、节省人力等特点，完全能满足医用材料重金属元素的分析要求。