

积和玩具可溶性铅和镉总含量有关,所以我们测了在一定实验面积(采用 4-5 倍双手手掌面积)玩具时的可溶性铅、镉含量。对于极不规则并且大小相近、面积相似的 PVC 塑胶动物,则取一定质量(g)计算。

表 3 自来水去铅效果($\mu\text{g}/\text{双手}$)

洗手溶液	0.5h	1.0h	1.5h	2.0h
自来水/肥皂水(a)	--	--	0.06	--
0.07mol/L 盐酸(b)	1.56	1.44	2.65	2.93
清除率(%)	0.0	0.0	2.21	0.0

表 4 自来水去镉效果($\mu\text{g}/\text{双手}$)

洗手溶液	0.5h	1.0h	2.0h
自来水/肥皂水(a)	0.036	0.048	0.13
0.07mol/L 盐酸(b)	0.011	0.044	0.10
清除率(%)	76.60	52.17	56.52

注:清除率 = $a/(a+b) \times 100\%$

2.2 样品中可溶性铅、镉含量向手尘转移的时间变化 为了解铅和镉的转移过程,模拟前仔细清洗手以去除手上可能粘有的铅和镉之后,取各类玩具模拟儿童玩耍过程,每隔一定时间均用同一 250ml 0.07mol/L 盐酸洗手。根据不同时间时该浸提液中铅和镉的总增量计算手尘转移量。由于儿童半天玩耍单一玩具累积时间一般不超过 2h,所以最长的模拟时间为 2h。该实验无论是在不同种类玩具的横向还是玩耍时间的纵向比较上,均证明了玩具中有相当部分的可溶性铅和镉转移至手尘中,且转移量与玩具的种类、漆层面积以及玩耍时间有关,其中木制、纸制及塑胶玩具的手尘转移量较高,小至 $0.45\mu\text{g}/\text{双手}$,大到 $13.52\mu\text{g}/\text{双手}$,转移率在 14.38% - 77.01% 之间,与文

献^[3]结果基本一致。

2.3 手尘铅和镉的清除 以木制串珠为实验样品模拟玩耍过程使手上含有一定量的铅和镉,先后用自来水或肥皂水(取一小块肥皂经浸泡搅拌 5min 仍有剩余)和 0.07mol/L 盐酸浸洗双手,测定各溶液中铅和镉的含量并计算铅和镉的清除率。实验发现手尘中铅和镉的清除有所不同,自来水或肥皂水能有效清除手尘中的镉但不能清除铅,而 0.07mol/L 盐酸能有效清除铅。我们曾用自来水直接浸提多种玩具漆层,结果证实自来水能溶出较大量的镉,从另一方面说明镉较易去除。

3 小结

幼儿儿童的玩具多以木制、纸制及塑胶玩具等为主,且又很少清洗,而这些玩具中的可溶性铅、镉又是慢性长期的不断溶出和转移的过程。此外幼儿园的转椅、儿童床的油漆、地面、空气、室内装修材料以及是否沿机动车干道等因素,均使幼儿儿童暴露于一个高铅、镉的环境中,儿童频繁地接触使得手尘铅较高。而儿童的卫生习惯较差,势必通过啃咬、添吸、不洗手就乱吃零食等手一口途径将铅、镉摄入体内,从而使血铅、镉水平升高,为此,幼儿园的教师和家长要督促儿童要完玩具后认真用自来水洗手并养成良好的卫生习惯。

参 考 文 献

- [1] 吕京,张丽丽,戴耀华,等. 低水平铅暴露对 1-3 岁幼儿智能发育的影响及干预指导[J]. 卫生研究, 2002, 31(1):4.
- [2] 高万珍,李竹,王振刚,等. 幼儿园环境中铅含量对儿童血铅值的影响[J]. 中华预防医学杂志, 1999, 33(5):272.
- [3] GB6675-86. 玩具的安全标准[M]. 中国标准出版社.

(收稿日期:2003-11-20)

【研究报告】

[文章编号]1004-8685(2004)01-172-02

ICP - AES 测定清凉类中成药中 Cu、Zn 的研究

张胜帮,郭玉生

(温州大学应用技术学院,浙江 325035)

摘要 [目的]分析探讨清凉类中成药中 Cu、Zn 的组成。[方法]采用硝酸-双氧水-高氯酸湿法消解样品,用电感藕合等离子体原子发射光谱(ICP - AES)法同时测定了中成药中的锌、铜等元素。[结果]锌、铜元素的回收率分别为 99.9%、103.3% 之间, RSD 为 0.4%、3.7%, Cu/Zn 为 0.42 - 0.068。[结论]结果满意。

关键词 ICP - AES; 中成药; Cu; Zn; 湿法消解

Determination of Cu and Zn in cool Chinese medicine by ICP - AES

Zhang Shengbang, Guo Yusheng. College of Applied Technology, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China

Abstract [Objective] To establish a method for determination of metal elements in cool Chinese medicine. [Methods] After the samples were digested by $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HClO}_4$, multiplex inorganic elements was measured by ICP - AES. [Results] The average recovery of the method for Zn and Cu in cool Chinese medicine was 99.9% and 103.3%, with relative standard deviations of 0.4% and 3.7%. [Conclusions] The method is suitable for determination of Cu and Zn in cool Chinese medicine.

Key words ICP - AES; Cool Chinese medicine; $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HClO}_4$; Digestion; Copper Zinc

[中图分类号]R284.1

[文献标识码]A

近年来,关于中草药中元素的报道较多^[1-2],但对于复方

中成药所含多种无机元素的报道较少^[3]。铜、锌都是重要的

生命元素, 锌对人体 80 多种酶的组成和代谢有关, 直接参与核酸与蛋白质的合成, 对胶原组织的形成、骨骼的成长、激素的合成都有直接影响, 人体内含锌量减少均引起细胞免疫功能下降, 对疾病的易感性增加。铜参与体内能量代谢、血红蛋白的合成及结缔组织的胶原合成等生化过程, 缺铜会影响生殖机能和生长发育, 但是, 铜蓄积过多时, 则将抑制多种酶的活性, 产生严重的组织损害, 高铜血症易导致血栓形成与栓塞^[4]。

铜与锌相拮抗。Cu/Zn 的变化可能是引起某些疾病的原因^[5]。

本实验研究了用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定 5 种中成药中的锌、铜等元素的含量, 回收率分别为 99.9%、103.3%, RSD 为 0.4% 和 3.7%, 检测限为 6.9 $\mu\text{g/L}$ 与 5.7 $\mu\text{g/L}$, 结果良好。

1 材料与与方法

1.1 仪器 IRIS DUOTJA. 双向全谱直度电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国热电); BPI90S 电子天平(德国 Sartorius)。

1.2 实验试剂和标准溶液 硝酸, 高氯酸, 双氧水, 铜粉, 盐酸, 氯化锌, 以上均为 AR; 高纯水。清宁丸(浙江天一堂药业公司)、黄连胶囊(杭州朱养心药业有限公司)、黄连上清片(巢湖正大药业有限公司)、甘露消毒丸(温州海鹤有限公司)、牛黄解毒片(温州海鹤有限公司)。锌、铜元素标准储备液浓度均为 1000 $\mu\text{g/ml}$ 。

1.3 实验方法

1.3.1 消解 采用 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HClO}_4$ 消解法进行实验。将中成药放入研磨中磨成粉状; 精确称取中成药 1.0000g, 置于 100ml 锥形瓶中, 加入 5ml 硝酸, 放置过夜; 再加 5ml 硝酸, 放在电热板上加热, 80 $^\circ\text{C}$ 消化 2-4h, 然后升温至 180 $^\circ\text{C}$ 加热, 蒸至近干; 取下, 稍冷, 滴加 2ml H_2O_2 , 加 H_2O_2 时需注意勿使反应太剧烈, 加热, 待棕色 NO_2 烟冒尽后, 再重复操作加 3-4 次(加 H_2O_2 时必需将溶液先冷却), 加 H_2O_2 的次数可适当增减, 根据溶液表面有否油脂小珠漂浮在上面, 如有油脂小珠则应补加 HNO_3 或 H_2O_2 分解, 直至没有油脂小珠才能进入下一步操作, 以避免 HClO_4 和残留的有机物发生爆炸, 此时溶液为无色或浅黄绿色; 加 5ml HClO_4 , 在 180 $^\circ\text{C}$ 下加热 1h, 使 HClO_4 冒烟, 蒸干至 1ml 左右; 将溶液冷却 1min, 分多次加入 3-5ml H_2O_2 , 每加 1ml H_2O_2 , 再加热至不再冒泡为止。溶液冷却后加入 15ml 高纯水, 微热至溶液清亮; 稍后过滤定容至 50ml 容量瓶中。同时平行做一份空白试液。

1.4 测定 采用 ICP-AES 法测定, 功率 1150w, 频率 27.12MHz, 载气流速 1.0L/min, 样品提升量 1.85ml/min, 长波段积分时间为 5s, 短波段 30s; 各元素测定波长: Zn 213.8nm, Cu 324.7 nm。

2 结果

2.1 精密度和检出限 空白溶液采用 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HClO}_4$ 消解法消解后, 用 ICP-AES 法测定空白溶液 10 次, 其结果的 3 倍标准偏差作为检出限, 计算标准偏差和各元素的检测限, 得到待测元素 Cu, Zn 的检测限分别为 6.9 $\mu\text{g/L}$, 5.7 $\mu\text{g/L}$, 牛黄解毒片为样品分析得到各元素的变异系数依次为 3.7%、0.4%。

2.2 试样的测定 分别准确称取各种中成药粉末 1.000g, 采用 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HClO}_4$ 消解法消解, 定容为 50ml, 测定结果见

表 1 中。中成药中各元素的含量计算结果列于表 1 中。

表 1 样品的测定(n=5)

药物名称	元素	测定值($\mu\text{g/ml}$)	含量($\mu\text{g/g}$)	Cu/Zn
清宁丸	Cu	0.2641 \pm 0.0096	13.20	0.42
	Zn	0.6323 \pm 0.0325	31.61	
黄连胶囊	Cu	0.1471 \pm 0.0000	7.353	0.064
	Zn	2.303 \pm 0.0434	115.13	
黄连上清片	Cu	0.00978 \pm 0.00101	0.489	0.068
	Zn	0.1184 \pm 0.0067	5.920	
甘露消毒丸	Cu	0.006508 \pm 0.001473	0.3254	0.49
	Zn	0.01393 \pm 0.004956	0.6963	
牛黄解毒片	Cu	0.312 \pm 0.013	15.60	0.16
	Zn	0.6804 \pm 0.0050	34.02	

从表 1 可知, 所研究的中成药成分中 Cu/Zn 比全部小于 1, 清宁丸、牛黄解毒片、甘露消毒丸较高, 在 0.42-0.49 之间, 黄连胶囊, 黄连上清片较低, 为 0.064-0.068。

2.3 回收率实验 以牛黄解毒片为研究对象, 对研究测定的 2 种元素进行回收率实验。准确称取牛黄解毒片粉末 1.000g 五份于 50ml 锥形瓶中, 再在各份样品中准确加入标准液, 加入量见表 2 中的标准加入量, 然后一起置于电热板上, 用 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HClO}_4$ 消解法消解后, 定容至 50ml 后, 用 ICP-AES 同时测定各元素回收率, 结果如表 2。

表 2 回收率的测定

元素	标准加入量($\mu\text{g/ml}$)	试样($\mu\text{g/ml}$)	测定值($\mu\text{g/ml}$)	回收率(%)
Cu	5.000	0.3120	5.326	100.3
Zn	20.00	0.6804	20.65	99.9

从表 2 可以看出用 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HClO}_4$ 消解法消解, Cu、Zn 元素的回收率分别为 99.9%、100.3%, 结果良好, 令人满意。

3 讨论

3.1 测定方法 样品 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HClO}_4$ 消解后, 采用标准加入法对本方法进行考察。结果表明, $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HClO}_4$ 消解法消解后, 用 ICP-AES 法测得各元素的回收率在 99.9%-100.3%, 与石墨炉法测定相比^[3], 结果更加理想, 令人满意。

所研究的中成药成分中 Cu/Zn 比全部小于 1, 比较理想。清宁丸、牛黄解毒片、甘露消毒丸较高, 在 0.42-0.49 之间, 黄连胶囊, 黄连上清片较低, 为 0.064 和 0.068。因为铜与锌相拮抗, 而 Cu/Zn 的变化可能是引起某些疾病的原因, 体内 Cu/Zn 可能是患某些疾病的后果, 医学上已经将 Cu/Zn 作为某些疾病的诊断参考指标^[5], 所以研究中药中 Cu/Zn 具有重要意义。

参考文献

- [1] 李风, 廖振环, 丁健华. 中草药中多种微量元素的 ICP-AES 同时测定研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(1): 58-60.
- [2] 蒋淑艳, 张伟玲. 几种中草药中痕量锆的同步荧光法测定[J]. 药物分析杂志, 1999, 19(2): 91.
- [3] 张奇凤, 彭珊珊, 李丽. 石墨炉法测定各种中成药等中药的 As、Hg、Mo[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(3): 392-393.
- [4] 马丽. 中医妇科血淤症与微量元素[J]. 广东微量元素科学, 2002, (9): 1-3.
- [5] 颜世铭, 洪昭毅, 李增禧. 实用元素医学[M]. 郑州: 河南医科大学出版社, 1999: 139-141.

(收稿日期: 2003-11-27)