

X 荧光光谱法测定玩具饰品中的重金属含量

朱腾高 肖赛金 陈焕文

(东华理工大学质谱科学与仪器重点实验室,南昌,330013)

摘要 采用 X 荧光光谱法测定了塑料、金属、陶瓷等多类玩具饰品表面中的重金属 Cr、Cd、Pb、Hg 含量。仪器预热初始化后,对不同大小,不同形状,不同属性的样品无需做任何的预处理,直接无损测定其表面重金属的含量。单个样品测定时间为 2~3 分钟,可连续不间断测定,检测限低,可达 2mg/kg,相对标准偏差低于 4.6%。所用仪器为国产仪器,仪器成本及运行和维护成本低,应用于现场实时分析,便于推广。该法具有分析速度快、操作简单、对样品无任何损坏等特点,用于玩具饰品中重金属 Cr、Cd、Pb、Hg 含量的测定,简单,实用。

关键词 X 荧光光谱法 玩具 重金属

1 前言

随着儿童玩具种类的增加,玩具材料的安全性,尤其是重金属污染问题,日益受到广大家长和政府相关部门的高度重视。国际玩具安全标准 ISO 8124、中国玩具安全标准 GB 6675、美国玩具安全标准 ASTM F963、欧洲玩具安全标准 EN71、日本玩具安全标准 ST 及澳大利亚/新西兰玩具安全标准 AS/NZS ISO8124 等标准,均对玩具表面涂层中的铬、镉、铅、汞等可迁移重金属元素有严格的要求。重金属铬的超量摄入,对皮肤黏膜有刺激作用,引起皮炎、湿疹、鼻炎、气管炎,并有致癌可能。铅的摄入超标将引起贫血,损害神经系统。长期摄入微量镉易引起骨痛病。汞中毒诱发肝炎和血尿。超标重金属儿童玩具对儿童的健康成长构成严重的威胁。因此重金属作为影响玩具材料安全性的重要因素,其含量的测定显得尤为重要。目前常用于测定重金属含量的方法有原子吸收光谱法^[1-3]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[4-6]、原子荧光光谱法^[7,8]、电感耦合等离子体质谱法^[9,10]、电化学法、分光光度法^[11]。X 荧光光谱法测定重金属含量无需对样品做任何的预处理,同时测定多种重金属,分析速度快,测定限小,仪器成本及运行和维护成本低,广泛应用于各种材料中重金属含量的测定。本文采用国产仪器,在未经过任何样品预处理的情况下测定了塑料、金属、陶瓷等多类玩具饰品中的铬、镉、铅、汞含量,结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与材料

EDX1800B 能量色散 X 荧光光谱仪(江苏天瑞仪器有限公司),配有计算机智能数据处理系统;纯银片(江苏天瑞仪器有限公司标准配制);玩具饰品(塑料类,金属类,陶瓷类)若干。

2.2 仪器工作条件

管压:45kV;管流:100 μ A、150 μ A;测定时间:200s;工作曲线:塑料中的 CrCl、塑胶及其他、钢铁中的 CrCdPbHg,江苏天瑞仪器有限公司标准配制。

2.3 操作步骤

首先将仪器初始化,仪器开机放入纯银片,选择合适的工作曲线(软件自带)预热 2000s,预热完成后进行初始化,初始化时间为 10s,峰通道显示 1105,则初始化成功。若峰通道未出现 1105,必须重复初始化操作,直至初始化成功为止。

然后将样品放入测量窗口,通过对样品属性的观察,选择合适的工作曲线,输入样品名称,设置扫描时间(一般为 100~200s),开始扫描样品,软件系统将自动记录处理数据。

最后将样品取出,进行下一个样品的测定,方法同上。测定完成后关闭计算机及仪器。

3 结果与讨论

3.1 工作曲线的选择

基金项目:科技部创新方法专项(批准号:2008IM040400)。

作者简介:朱腾高,男,1990年5月出生,实验员,主要从事仪器分析工作。E-mail: zhutenggaoling@163.com

通讯作者:肖赛金,女,讲师,硕士研究生导师。E-mail: xiaosj66@126.com

表1 不同种类的玩具饰品重金属含量的测定结果

样品名称	含量(mg/kg)			
	Cr	Cd	Pb	Hg
塑料玩片	—	102.2	84.8	47.7
塑料狗	—	ND	ND	ND
塑料类	玩具猪	—	6.0	ND
	电子表	—	14.2	ND
	大头娃娃	—	ND	ND
	布娃娃	—	6.1	ND
金属类	挂饰	—	ND	ND
	耳钉	ND	117.3	ND
	象形玩具	ND	ND	ND
	挂珠	—	6.7	ND
	镯子	ND	98.2	ND
陶瓷类	玩具鞋	ND	ND	293.8
	玉石	—	15.3	ND
	小瓷鞋	—	10.9	16.4
	瓷娃娃	—	7.2	14.0

注: ND代表含量低于2ppm;—代表所选工作曲线未测定该元素。

计算机软件系统自带工作曲线,常用工作曲线有测塑料中的CrCl、测塑胶及其他、测钢铁中的CrCdPbHg等。当难于判断样品属性时,可选择塑胶及其他工作曲线,系统自动识别判断样品属性。

3.2 样品分析

不同种类的玩具饰品若干,按上述操作步骤,选择合适的工作曲线,测定其重金属Cr、Cd、Pb、Hg含量,结果如表1所示。

玩具用涂料强制执行标准《GB24613-2009玩具用涂料中有害物质限量》:铬(Cr) ≤ 60 mg/kg;镉(Cd) ≤ 75 mg/kg;铅(Pb) ≤ 90 mg/kg;汞(Hg) ≤ 60 mg/kg。分别对不同种类玩具样品进行6次平行测定,计算其相对标准偏差,结果如表2所示。

4 结论

未经任何样品预处理的情况下,用X荧光光谱法测得不同种类、不同形状、不同大小的玩具饰品表面中的重金属Cr、Cd、Pb、Hg含量,精密度良好。

表2 不同种类玩具精密度实验结果

序号	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD(%)
塑料玩具 Pb 含量(mg/kg)	93.0	97.9	98.6	94.9	101.1	98.1	97.3	2.7
塑料玩具 Cd 含量(mg/kg)	118.0	113.4	117.1	129.1	116.0	125.5	119.9	4.6
瓷玩具 Pb 含量(mg/kg)	472.0	492.1	487.0	510.7	475.8	506.8	490.7	2.9

参考文献

- [1] 雷美康,彭芳,叶有标,等. 化学分册,2010,4(9): 1088-1089.
- [2] 王岩,韦璐,靳春林,等. 工程塑料应用,2004,32(9): 50-53.
- [3] 景丽洁,马甲. 中国土壤与肥料,2009,(01): 74-77.
- [4] 刘崇华,黄理纳,余奕东. 分析实验室,2005,24(2): 66-69.
- [5] 刘崇华,钟志光. 光谱学与光谱分析,2002,(5): 840-842.
- [6] 王栋,沈国军,韩子婵,邵铁峰. 中国卫生检验杂志,

2007,17(9): 1645-1646.

- [7] 何华焜,舒永红. 分析实验室,2001,(01): 101-108.
- [8] 冯流星,马联弟,王军. 计量学报,2010,31(z1): 162-165.
- [9] 冯流星,马联弟,韦超. 质谱学报,2007,28: 83-85.
- [10] 张立雯,张玉英,苏广海,董顺玲,何燕. 中华中医药杂志,2009,(03): 358-360.
- [11] 夏厚林,徐先顺,谢秀琼,彭玉秀,何正友. 中成药,2004,26(3): 203-205.

收稿日期: 2011-10-19

Detection of the heavy metal in toys by X-ray fluorescence spectrometry. *Zhu Tenggao, Xiao Saijin, Chen Huanwen (East China Institute of Technology, Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, Nanchang 330013)*

Abstract: In this contribution, the concentration of heavy metals, such as Cr, Cd, Pb, Hg in different kinds of toys was measured by X-ray fluorescence spectrometry. The toys measured include plastics, metal, ceramics and so on. Without any sample pretreatment, the concentration of heavy metals in samples with different size, shape and attribute were detected after the instrument preheated and initialized. The measurement time for one sample is 2~3 minutes. The limit of detection is 2ppm and the RSD is less than 4.6%. The instrument used in this context is made in homeland and the cost of operation and maintain is relative low, which make it suitable for real-time filed analysis. The method developed here is fast, simple and nondestructive for the determination of heavy metals(Cr, Cd, Pb, Hg) in toys and accessories.

Keywords: X-ray fluorescence spectrometry; toys; heavy metals