

SEA no.34 利用荧光 X 射线对玩具中管制物质的测量

2008.2

1. 写在开始

欧盟针对RoHS的测量中，X射线荧光作为筛选型的测量方法而被广泛应用。作为一种非破坏且快速的测量方法，因为这些特征，因此被经常用于现场的制品检查。

另一方面，在欧盟EN71-part3中，对6岁以下的儿童用玩具中，可能被吞入的部件及成品中重金属的安全性进行了管制。儿童误食玩具后，重金属在体内溶出后对人体的影响，因此规定需要使用盐酸进行溶出前处理测量。

此方法需要一定时间进行前处理，在样品量大时需要大量时间以及繁杂的工作。因此，非破坏短时间测量的X射线荧光分析方式则备受瞩目。本文章就是针对此案例进行介绍。

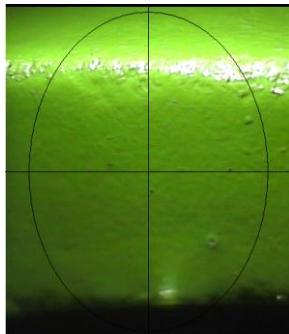
2. 样品及试验方法

使用X射线荧光进行分析，将溶出液倒入样品杯进行测量也是可行的。但是样品的前处理需要花费大量时间及劳力。溶出的结果中只有一部分的溶出，因此在大多场合下，相比样品含有的物质浓度，其溶出物质浓度结果会较低。这里，将溶出浓度与非破坏X射线荧光进行分析的浓度结果进行比较。

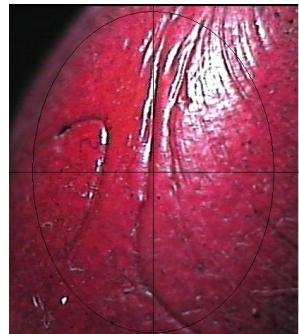
样品：各种玩具

- ① 木制玩具
- ② 橡胶玩具
- ③ 塑料玩具
- ④ 合成皮革

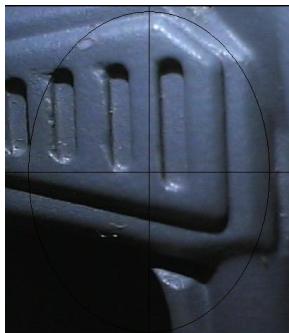
①木制玩具



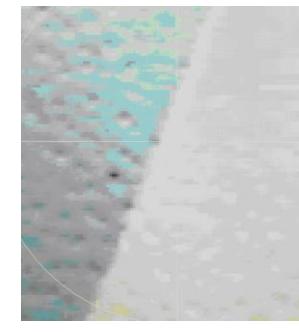
②橡胶玩具



③塑料玩具



④合成皮革



前处理:

<分光发光分析仪器 (ICP-OES) >

样品: 截取适当大小样品, 约0.5g

溶出液: HCL 0.07mol/l 25ml

溶出方法: 37±0.2°C 1小时均匀晃动后, 与37±0.2 °C放置1小时

<分光发光分析仪器 (ICP-OES) >

样品: 无前处理

仪器:

X射线荧光分析仪器: SEA1000A以及SEA1200VX

分光发光分析仪器: SPS5520

X射线荧光分析仪器测量条件 (SEA1200VX)

机型	SEA1200VX		
	条件 1	条件 2	条件 3
测量时间 (秒)	100	100	100
静止时间 (%)	16	8	11
管电压(kV)	50	50	15
管电流(·A)	1000	1000	1000
滤波器	Pb 用	Cd 用	Cr 用
样品室环境	空气		

测量:

使用荧光射线分析, 需要使用塑料用的检量线进行测量。与RoHS测量相同, 利用X射线的散乱线进行形状的补正。

使用分光发光分析, 需要准备原子吸光用的标准溶液, 将其稀释后使用检量线法进行测量。

3. 测量结果

表1所表示的是EN71-part3中以玩具安全为基准的溶出的限度表。

表2, 表3所表示的是X射线荧光分析以及分光发光分析的测量结果。在X射线荧光分析中, 一些在涂料中出现的元素Ba, 以及在塑料中的Pb, Cd等都能够被检测出。其中, 某些大于EN71的元素浓度也能够被检测出来。另一方面, 与X射线荧光分析相比, 发光分光的分析方法所得到的值低的多。即使与EN71相比, 其数值也低上许多。从这个比较来看, 随着其倾向不同, 荧光X射线的测量数值会得出比较高的数值。

表4所表示的是合成皮革的X射线荧光分析和分光发光分析的比较表。从本次事例来看, 因为其样品的溶出液的浸透较为容易, 分光发光分析的溶出量较多, 但是X射线荧光的分析方法所得出的数值较大。

从以上事例可以看出, 即使是实际含有的物质, 通过溶出测量其浓度的方法也只能测出其所含有浓度中一部分的数值。因此, 把握其溶出的可能性是这种方法测量浓度极为重要的

表1 BS EN71-3 玩具材料中的元素限制量 (单位ppm)

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
成型用粘土以及儿童用颜料以外的玩具材料	60	25	1000	75	60	90	60	500
成型用粘土以及儿童用颜料	60	25	250	50	25	90	25	500

表2 X射线荧光分析法 玩具的测量 (SEA1200VX) (单位ppm)

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
木质玩具	无法检测	无法检测	4900	无法检测	无法检测	不检出	无法检测	无法检测
橡胶玩具	无法检测	无法检测	99	无法检测	无法检测	3.9	无法检测	无法检测
塑料玩具	无法检测	无法检测	940	15	无法检测	730	无法检测	无法检测

表3 发光分光分析法 玩具的测量 (SPS5520) (单位ppm)

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
木质玩具	无法检测	无法检测	2.5	无法检测	无法检测	无法检测	无法检测	无法检测
橡胶玩具	无法检测	无法检测	0.014	无法检测	0.016	0.013	无法检测	无法检测
塑料玩具	无法检测	无法检测	无法检测	无法检测	无法检测	0.009	无法检测	无法检测

表4 X射线荧光法 (SEA1000A) 和发光分光法 (SPS5520) 合成皮革的测量 (单位ppm)

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
X 射线荧光法	60	25	1000	75	60	90	60	500
ICP-OES	60	25	250	50	25	90	25	500

4. 总结

与溶出液的分光发光分析测量相比, X射线荧光的方法因为其非破坏的直接测量的测量方式, 其测量数值一定无法完全一致, 但是通过X射线荧光分析是能够确实的检测出有害物质。针对溶出不多的有害物质, 其浓度的判断就必须十分注意。另, 为了对应大量样品的测量, 需要高效率的测量, 计算, 以及针对是否含有有害物质的筛选机制, 疑似样品的精密分析。X射线荧光作为一种筛选手段, 其简易测量溶出危险性的能力被业界所熟知。