第 1 卷第 2 期
2011 年 6 月
中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry
Vol. 1, No. 2
58～62

DOI:10.3969/j.issn.2095－1035.2011.02.0011

光谱技术在纺织品检测中的应用(一)

——X 射线荧光能谱仪在纺织品重金属检测中的应用

林素君　王永胜　贺蓉晖　聂素双　龚　龑*

(北京服装学院 材料科学与工程学院,北京 100029,中国)

摘　要　近年来,世界各国对纺织品中的有害物质含量的控制已越来越严格。对纺织品中重金属检测方法的现状进行了概括,进一步介绍了 X 射线荧光能谱法在纺织品重金属检测上的应用。采用 X 射线荧光能谱法检测布样中的重金属和采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)检测结果基本一致。结果表明:X 射线荧光能谱法是一种有效的纺织品中重金属检测方法,也为纺织品中重金属的检测提供了一种快速、简便、无损的初筛方法。

关键词　纺织品检测;重金属; X 射线荧光能谱仪 ;应用

中图分类号:O657.62;O657.34　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:2095－1035(2011)02－0058－05

Application of a Spectroscopic Technology in Textile Testing (A)

——Application of Energy Dispersive X-ray Fluorescence Technology (EDXRF) in Detecting Heavy Metals in Textiles

LIN Sujun, WANG Yongsheng, HE Ronghui, NIE Sushuang, GONG Yan*

(*School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing* 100029, *China*)

Abstract　In recent years, it has become more and more stringent to control over harmful substance contents in textiles among the nations in the world. In this paper, an overview for current situation of analytical techniques used for detecting heavy metals in textile was given. Furthermore, the application of energy dispersive X-ray fluorescence technology (EDXRF) in detecting heavy metals in textile was introduced. The testing results of the heavy metals in the textiles by EDXRF were basically consistent with those by ICP-AES. Our studies showed that EDXRF is an effective analytical method for detecting heavy metals in textiles. It can be used as a screening method for quick, simple, non-destuctive detection of heavy metals in textiles.

Keywords　textile testing; heavy metal; EDXRF; application

1　引言

近几年来,国际上对纺织品中的有害物质含量的控制越来越严格。目前,生态纺织品标准及国内标准[1]等主要包括甲醛、耐水色牢度、耐汗渍色牢度、耐摩擦色牢度、耐唾液色牢度、可分解芳香胺、可萃取重金属[2](锑、砷、铅、镉、铬、钴、铜、镍、汞)、含氯苯酚(四氯苯酚、五氯苯酚)、有机氯载体、pH 值等检测项目。

其中重金属,如镍、镉、铅、铜、钴、砷、铬、锑、汞[3]等,广泛存在于各种纺织染料和后整理剂中。

收稿日期:2011-1-23　　**修回日期**:2011-03-26

基金项目:服装材料研究开发与评价北京市重点实验室资助项目(2009ZK-06);北京市教委面上项目资助,编号:(AJ2010-08)。

作者简介:林素君,女,硕士。主要从事材料检测和应用化学研究。Email:linsujun.bift@gmail.com

通讯作者:龚龑,男,副教授。主要从事纳米材料、仿生技术和应用化学等研究。

重金属积聚过高,对人体的危害已为世界所公认[4]。因此,对于纺织品中重金属含量的限制,尤其是发达国家和地区的要求更严格,通过技术法规、标准及预警机制等对其进行约束。

我国虽然是国际上纺织品出口大国,但对生态纺织品检测技术的研究起步较晚,在纺织品预警机制及检测技术上总体落后。虽然于近些年我国也陆续颁布了一些检测技术与标准,但在具体实施过程中出现了许多问题。因此研究新的能够快速、准确、高效地对纺织品的安全进行检测的方法,已经越来越受到关注。

随着近年来光谱技术的快速发展[5],各种光谱检测技术在纺织品检测上的应用也越来越广泛[6]。目前,检测手段主要有:电感耦合等离子体原子发射光谱法、原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法[7]、紫外可见分光光度仪、红外光谱仪、拉曼光谱法等。

X 射线荧光光谱分析做到了真正意义上的无损检测[8]。被测样品在测量前后,化学成份、重量、形态等都保持不变;而且其分析速度快,检测一个样品中所含的各种元素只需 3 min 左右;且其精密度高,准确度好;自动化程度高;可以快速(半)定量地分析一个样品中各元素的含量水平;

我们采用能量色散 X 射线荧光能谱仪(EDXRF)对纺织品中的重金属进行检测,纺织品在检测前后完全无损,并且测量时间短,只需 1 min 左右。检测范围从 Na 到 U 元素。各元素谱图清晰,不容易误认[9]。是一种可开发的快速,无损,有效的检测手段。

2　实验部分

2.1　仪器及试剂

QUANTX 型能量色散 X 射线荧光能谱仪(美国 Thermo 公司)。

铜单元素标准溶液(300 mg/L):称取五水合硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)(分析纯)0.5852 g,用去离子水溶解,定容至 500 mL。再用 300 mg/L 的铜标准溶液,再分别稀释至 30 、3 mg/L 铜标准溶液;

铬单元素标准溶液(120 mg/L):称取九水硝酸铬[$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$](分析纯)1.1544 g,用去离子水溶解,定容至 500 mL。再用 120 mg/L 的铬标准溶液,分别稀释得 30、3 mg/L 的铬标准溶液。

2.2　样品制备

婴幼儿服装(市场采购);民国三、四十年代布样(民族服饰博物馆提供),详细检测样品列于表 1。

表 1　样品

Table 1　Samples

序号	样品
1	Cr 溶液(3 mgL)
2	Cr 溶液(30 mg/L)
3	Cr 溶液(120 mg/L)
4	Cu 溶液(3 mg/L)
5	Cu 溶液(30 mg/L)
6	Cu 溶液(300 mg/L)
7	市场采购婴幼儿服装 1
8	市场采购婴幼儿服装 2
9	市场采购婴幼儿服装 3
10	市场采购婴幼儿服装 4
11	市场采购婴幼儿服装 5
12	民国三、四十年代布样 1
13	民国三、四十年代布样 2
14	民国三、四十年代布样 3

将待测样品 1～6,12～14 分别放入聚乙烯材料的样品杯中,(待测样品 1～6 取液 5 mL)静置20 min 无异样后,将样品杯放入样品台进行测量,样品 7～11,直接放入仪器样品台进行检测,如图 1 所示。



a　　b　　c

a:溶液样品示例
a: Solution sample

b:婴幼儿服装示例
b: Infant clothing sample

c:民国三、四十年代布样示例
c : Cotton fabric samples (1940s,1950s)

图 1　待测样品示例

Figure 1. Samples to be investigated.

2.3 仪器条件

能量色散 X 射线荧光能谱仪工作条件如表 2 所示。

表 2 仪器参数(EDXRF)

Table 2 Instrumental parameters (EDXRF)

序号	样品名称	滤光片	管电压/kV	管电流/mA	气氛	检测时间/s
1	Cr 溶液(3 mg/L)	Low Zc	12			100
2	Cr 溶液(30 mg/L)	Low Zc	12			100
3	Cr 溶液(120 mg/L)	Low Zc	12			100
4	Cu 溶液(3 mg/L)	Mid Zb	20			100
5	Cu 溶液(30 mg/L)	Mid Zb	20			100
6	Cu 溶液(300 mg/L)	Mid Zb	20			100
7	市场采购婴幼儿服装 1	Low Zb,Mid Za,Mid Zc	根据滤光片	自动根据电压	大气	100
8	市场采购婴幼儿服装 2	Low Zb,Mid Za,Mid Zc	不同,自动调节	进行最优调节		100
9	市场采购婴幼儿服装 3	Low Zb,Mid Za,Mid Zc	不同电压			100
10	市场采购婴幼儿服装 4	Low Zb,Mid Za,Mid Zc				100
11	市场采购婴幼儿服装 5	Low Zb,Mid Za,Mid Zc				100
12	民国三十年代布样 1	Low Za,low Zc,Mid Zc				100
13	民国三十年代布样 2	Low Za,low Zc				
14	民国三十年代布样 3	Low Za,low Zc				

3 结果与讨论

3.1 溶液样品的分析结果

采用 X 射线荧光能谱仪对 1～6 号溶液样品中的重金属检测结果如表 3 所示。

表 3 样品(1～6)EDXRF 实验结果

Table 3 EDXRF data for the samples 1～6

样品名称	元素	峰强度值
Cr 溶液(3 mg/L)	Cr	192
Cr 溶液(30 mg/L)	Cr	514
Cr 溶液(120 mg/L)	Cr	1576
Cu 溶液(3 mg/L)	Cu	31
Cu 溶液(30 mg/L)	Cu	188
Cu 溶液(120 mg/L)	Cu	688

从表 3 中的检测结果,可以看出,用 X 射线荧光能谱仪对溶液样品进行检测,检出能力可达到 10^{-6} mg/L。因此,X 射线荧光能谱法完全可以做为检测纺织品中有害重金属元素的快速的初筛方法[10]。

3.2 婴幼儿服装重金属检测的 EDXRF 与 ICP-AES 的对比分析结果

采用 X 射线荧光能谱仪对市场采购的婴幼儿服装中重金属 Cu 进行检测如表 4 所示,对比 ICP-AES 和 EDXRF 检测结果如表 5 所示。

表 4 样品(6～9)EDXRF 实验结果

Table 4 EDXRF data for the samples 6～9

样品名称	元素	峰强度值
市场采购婴幼儿服装 1	Cu	427
市场采购婴幼儿服装 2	Cu	62
市场采购婴幼儿服装 3	Cu	58
市场采购婴幼儿服装 4	Cu	142

表 5 ICP-AES 与 EDXRF 实验结果对比

Table 5 Comparison of EDXRF data with ICP-AES data

样品名称	ICP-AES 检测结果 Cu 含量/(mg·kg^{-1})	EDXRF 检测结果 Cu 元素峰强度
市场采购婴幼儿服装 1	0.460	427
市场采购婴幼儿服装 2	0.209	62
市场采购婴幼儿服装 3	0.348	58
市场采购婴幼儿服装 4	0.170	142

从表 5 可以看出采用 X 射线荧光能谱仪对纺织品布样中所含的重金属直接进行检测,检出能力可以达到 10^{-6} mg/L,而且通过后期大批量婴幼儿服装重金属检测项目的 EDXRF 检测结果看,结果基本一致。采用 X 射线荧光能谱仪作为纺织品重金属的方便、有效的初筛手段是具有很大可行性的。

3.3 不同年代布样的分析结果

通过对民国时期布样的前期历史背景等综合分析,我们发现该布样采用的不是当时传统工艺即植物染料进行的染色[11]。因此,我们采用 X 射线荧光能谱仪对民国时期的布样进行检测,用来进一步研究推断当时的染色工艺。其结果如表 6 所示。

表 6 民国布样检测结果

Table 6 EDXRF data for the cotton fabric samples (1940s,1950s)

样品名称	检测出的元素
民国三、四十年代布样 1	S,Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn,Br
民国三、四十年代布样 2	S,Cl,Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn
民国三、四十年代布样 3	S,K,Ca, Ti, Mn, Fe, Cu

从检测结果均含有硫元素,可以进一步推断,该布样采用外国进口硫化染料进行的染色。推断该布样的工艺为当时国内民族企业自力更生,自己纺布,并采用外国进口硫化染料进行染色,极大地抵制了当时外国进口布料对国内纺织企业的冲击。

3.4　实验谱图示例

采用能量色散型 X 射线荧光能谱仪分别对溶液样品,婴幼儿服装及历史布样三类样品进行了检测。现将溶液 2 号样品,婴幼儿服装 8 号样品及历史布样 12 号样品作为三类样品的代表,将其检测结果谱图如图 2、图 3 及图 4 所示。

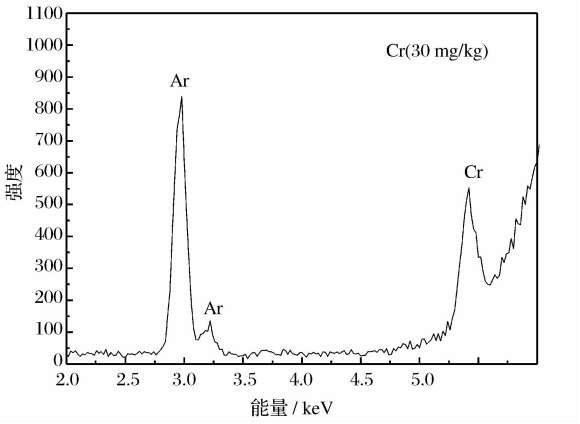


图 2　样品 2 EDXRF 检测谱图局部放大图

Figure 2. The EDXRF spectrum of the Sample 2.

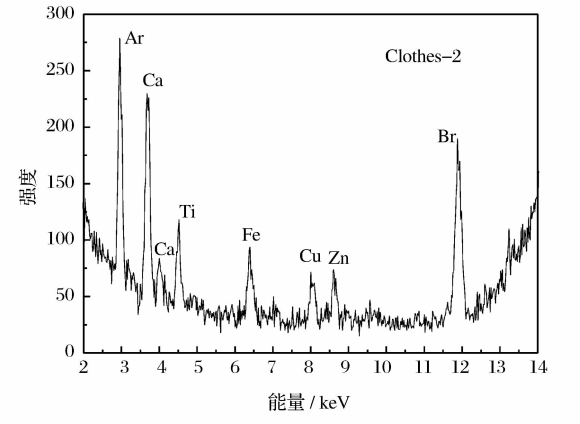
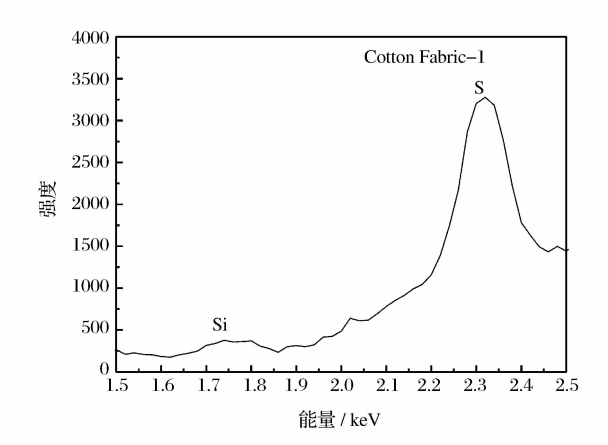


图 3　样品 8 EDXRF 检测谱图

Figure 3. The EDXRF spectrum of the Sample 8.

4　结语

从以上分析,可以看出采用 X 射线荧光能谱仪对纺织品这类轻基材类样品中的重金属进行检测,无损,快速,有很大的研究空间。同时,也存在一些局限性。EDXRF 对原子序数较低的轻元素(Na,Mg,Al 等)灵敏度低;并且只能检测表面。相信对样品检测各种前处理手段的进一步研究,X 射线荧光能谱仪的检出能力及精密度将进一步得到提高。



谱图 4　样品 12 EDXRF 检测谱图

Figure 4. The EDXRF spectrum of the Sample 12.

目前,已有拉曼光谱在纺织品中四氯苯酚痕量检测上的应用研究,中科院固体所杨亚军[12]利用银纳米"树枝晶"的表面增强拉曼散射效应,实现了对四氯联苯的快速、痕量检测。随着光谱技术应用研究的不断深入,相信光谱技术在纺织品检测上的发展前景巨大。

参考文献

[1] 王俊杰,魏玉娟,吴丽. 生态纺织品标准及检测[J]. 染料与染色,2009,46(02):49-51.

[2] 由瑞,薛璐,布岩. 纺织品中有害化学成分的检测技术研究[J]. 山东纺织经济,2010(04):56-58.

[3] 池海涛,张小莉,周晓晶,张经华. 我国生态纺织品检测技术进展[J]. 毛纺科技,2008(09):61-63.

[4] 傅科杰,杨力生,童鲁波,等. 纺织品中残留重金属的来源因素分析[J]. 检验检疫科学, 2004,14(04):25-27.

[5] 陈海相. 微波消解-原子吸收法测定天然纺织品中重金属[J]. 现代纺织技术,2006(02):42-44.

[6] 陈军,黄小维. 纺织品的金属残留分析技术现状和发展趋势[J]. 印染,1999(03):28-30.

[7] 丁晓峰,乙小娟,刘丽萍. 微波灰化-原子荧光测定纺织品中的痕量砷[J]. 印染,2002(09):33-34.

[8] 张林艳,戴挺. 能量色散 X 射线荧光光谱仪的现状[J]. 现代仪器,2008(5):50-53.

[9] Ernst T, Popp R, Van Eldik R. Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electro-technical applications[J]. Talanta, 2000, 53(2): 347-357.

[10] 染料工业发展史. http://www.docin.com/p-48887747.html.

[11] 薛洋海. 浅谈染料[J]. 黑龙江交通科技,2010(2):139.
[12] Yang Yajun, Meng Guowen. Ag dendritic nanostructures for rapid detection of polychlorinated biphenyls based on surface-enhanced Raman scattering effect [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 044315(107):1-5.

《中国无机分析化学》投稿简章

《中国无机分析化学》主要报道无机分析化学科研成果和工作动态,交流无机分析化学科研经验,服务无机分析化学的技术推广和科研生产,促进无机分析化学工作人员素质提升,推动无机分析化学技术行业发展和进步。本刊包括岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、技术交流、综述评论、信息之窗等栏目。

1 字数要求

1.1 各领域的研究报告是具有较高学术价值的分析测试研究成果,一般 6000 字(包括图表等,下同)以下。

1.2 经验及技术交流是在前人研究基础上具有创造性的研究成果,一般 5000 字以下。

1.3 仪器装置及实验技术主要报道新仪器的研制、性能和应用以及各领域中实用性强的分析测试实验技术,一般 4000 字以下。

1.4 综述评论国内外分析测试理论、方法和仪器的新进展和发展趋势,撰稿人应有自己的观点及工作,且在参考文献中须有自己的文献,参考文献以近年发表的文献为主,既要注意进展也要提出导向性意见,一般 8000 字以下。

2 来稿要求

2.1 原始论文应具有创新性或重大进步的科研成果,或具有显著实用价值的技术和经验。要求来稿论点明确,实验数据系统、完整、准确,文字简练、标点规范、术语准确。

2.2 全文包括正文、图、表、参考文献和中英文摘要。英文摘要最好详于中文摘要,以便国际交流和收录,并给出与中文一致的关键词。第一页下方注明论文的“基金项目”名称及编号;第一作者的“作者简介”(包括:姓名、出生年、性别、职称、从事的主要工作、E-mail 地址和电话)。并注明通讯联系人及联系方式。

2.3 文中插图按规范认真描绘,图中坐标、标目、标量值应准确、齐全。纵横坐标标目使用法定的符号及单位,置于坐标外侧居中。插图于正文相应处。文中表格一律采用三线制列出。

2.4 文中使用的名词术语、计量单位应按国家标准规范书写。

3 注意事项

3.1 根据我国《著作权法》,论文的著作权属于作者,文责自负;其他版式设计、出版等权利属于编辑部。编辑部可对来稿作文字的、技术性修改,如有内容得重大删改,将同作者商榷。文章刊登后,其著作权使用费将与稿酬一并付给作者。

3.2 编辑部收到作者的稿件后,立即送有关专家评审。一般在 2 个月内函告评审结果。作者收到稿件审理意见后,应根据评审意见对原文进行修改或补充工作或对评审意见加以说明,修改稿连同原稿应在限定时间内寄回编辑部,或将电子版以 E-mail 形式送至编辑部。未与编辑部协商,不得再将稿件另投他处。稿件若未被录用,编辑部将及时通知作者,原稿恕不退还,请作者自留底稿。

3.3 凡录用的稿件,一般在 6 个月左右刊出。接到本刊录用单和应付版面费通知单的作者,请立即支付稿件审理费及版面费。

3.4 为扩大刊物影响,加强科技交流,本刊将同意国内外检索期刊、中国学术期刊(光盘版)、《中国期刊网》(CNKI)、万方数据—数字化期刊群和《中文科技期刊全文数据库》等电子刊物免费摘引或转载本刊所载论文,作者投往本刊的稿件视为同意上述出版物摘引。