

EDX 快速筛选分析皮革中的重金属（铅、镉、汞、铬）

EDX-060

摘要：皮革制品为日常生活中可与人体皮肤接触的商品，其中含有的重金属可通过皮肤接触的途径而迁移至人体中，从而在人体中存在累积效应造成慢性中毒，具有长期的危害性。本文参考 SN/T 5231-2019《皮革 重金属（铅、镉、汞、铬）筛选方法 能量色散 X 荧光光谱法》标准，使用岛津 EDX（能量色散型 X 射线荧光光谱仪）筛选分析皮革制品中的重金属（铅、镉、汞、铬），具有快速无损、分析准确度好的优点，适用于皮革制品的重金属筛选分析。

关键词：皮革 重金属分析 能量色散型 X 射线荧光分析仪

市场上流通的皮革制品有真皮和人造皮革两大类。真皮是指动物皮经脱毛和鞣制等物理和化学过程加工所得性质较为稳定的制品。人造皮革为仿真皮制品，包含人造革和合成革。人造革是 PVC 和 PU 等人造材料的总称，它是在纺织布基或无纺布基上，由各种不同配方的 PVC 和 PU 等发泡或覆膜加工制作而成。合成革是模拟天然革的组成和结构并可作为其代用材料的塑料制品。表面主要是聚氨脂，基料是涤纶、棉、丙纶等合成纤维制成的无纺布。

皮革制品通常是与皮肤接触的日常用品，皮革中可能存在的重金属（铅、镉、汞、铬）迁移到人体中，

在人体中具有累积性，会危害人体健康。SN/T 5231-2019《皮革 重金属（铅、镉、汞、铬）筛选方法 能量色散 X 荧光光谱法》标准，规定了能量色散型 X 射线荧光光谱仪应用于皮革中重金属（铅、镉、汞、铬）的定量筛选检测的方法。参照 SN/T 5231-2019 标准，以 PE、PVC 标准样品建立工作曲线，使用皮革样品进行定量筛选分析，分析结果与化学分析值进行了比对，在工作曲线范围内的筛选结果与化学值一致，工作曲线范围外的筛选结果预警高风险性，是一种无损快速的分析方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪。



图 1 EDX-7000

1.2 分析条件

氛围：大气

靶材：Rh

电压：30 kV、50 kV

DT：30%

准直器：10 mm

滤光片：None、1#、2#、4#

电流：Auto

分析时间：100 s

1.3 实验样品

实验用到皮革样品的参考图片见图 2，样品包含人造皮革和真皮皮革。部分皮革样品的两面形状及组成材质存在明显差异性，不是均质材料。图 2 中上排为皮革外侧面，下排为皮革内侧面。

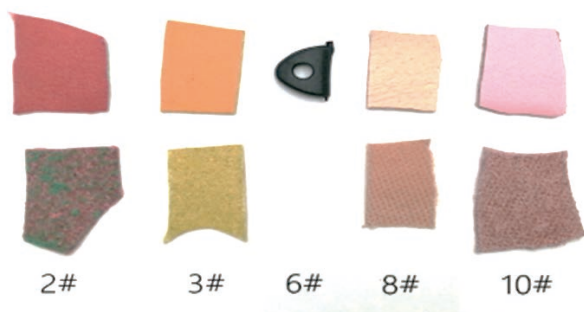


图 2 皮革实验样品

1.4 样品前处理

皮革样品直接放置仪器样品室中测试，样品较薄时，将样品做多层叠加分析。

■ 结果与讨论

2.1 工作曲线

筛选分析条件 Screening 内挂的塑胶分析条件为 Plastic10mmSimple+，采用 PE 样品做检查和管理分析。

2.2 检出下限

使用 PVC、PE 空白样品，参照 GB/T 33352-2016《电子电气产品中限用物质筛选应用通则 X 射线荧光光谱法》标准方法，按照 EDX-7000 筛选分析条件 Screening 设定的分析参数，连续分析空白样品相同部位 7 次，计算分析元素测试值的标准偏差，取 3 倍的标准偏差为检测下限，下表列出了分析元素的检测下限，检测限符合 SN/T 5231-2019 要求。

表 1 检测下限

单位：mg/kg

元素	Cd	Pb	Cr	Hg
PE	1.8	0.6	1.7	0.4
PVC	2.6	0.9	12.4*	0.8

* 注释：PVC 空白样品中含 Ba，CrKa 受到 BaLg1 重叠干扰。

2.3 分析稳定性

取部分含有重金属的皮革样品，参照 GB/T 33352-2016《电子电气产品中限用物质筛选应用通则 X 射线荧光光谱法》标准方法，使用筛选分析条件 Screening 连续测试 7 次，统计测试结果的 RSD 值结果如表 2。

表 2 稳定性分析结果

单位：mg/kg

样品	项目	Cd	Pb	Cr	Hg
塑胶 6#	平均值	109.8	2314.7	—	—
	标准偏差	4.6	23.8	—	—
	RSD (%)	4.2	1.0	—	—
皮革 8#	平均值	—	703.0	5960.5	—
	标准偏差	—	1.1	50.0	—
	RSD (%)	—	0.7	0.8	—
皮革 9#	平均值	—	948.6	2340.5	—
	标准偏差	—	5.5	51.1	—
	RSD (%)	—	0.6	2.2	—

注释：“—”表示样品中不含有，未统计数据。

上表显示重金属元素的分析稳定性测试指标 RSD 值在 5.0% 以下，符合 SN/T 5231-2019 精密度要求。

2.4 分析准确性

2.4.1 皮革样品

使用筛选分析条件 Screening 分析部分皮革实验样品，分析结果与化学确诊检测值比较，对比结果如表 3：

表 3 分析结果准确性

单位：mg/kg

样品	项目	测试面	Cd	Pb	Cr	Hg
皮革 2#	筛选检测	外侧面	N.D.	N.D.	169	N.D.
		内侧面	N.D.	N.D.	189	N.D.
	确诊检测	整体	N.D.	<10	187	N.D.
皮革 3#	筛选检测	外侧面	N.D.	(9828)	(5277)	N.D.
		内侧面	N.D.	(8039)	445	N.D.
	确诊检测	整体	N.D.	6001	2086	N.D.
皮革 6#	筛选检测	整体	105	(2315)	15	N.D.
	确诊检测	整体	102	2043	21	N.D.
皮革 8#	筛选检测	外侧面	N.D.	693	(5964)	N.D.
		内侧面	N.D.	517	(5493)	N.D.
	确诊检测	整体	N.D.	513	7563	N.D.
皮革 10#	筛选检测	外侧面	N.D.	N.D.	(9288)	N.D.
		内侧面	N.D.	N.D.	(17914)	N.D.
	确诊检测	整体	N.D.	<10	18180	N.D.

注释：①、N.D. 表示未检出；②、括号内的数值超出工作曲线的上限，供参考。

考虑到皮革样品的不均质性，从表 3 测试结果对比分析，在 EDX 工作曲线有效范围内的测试结果与化学值吻合，超出工作曲线范围的测试结果可以预警高风险。

2.4.2 塑胶标准样品

皮革样品形状多为薄片样品，筛选分析条件 Screening 具有形状修正功能，使用该条件分析塑胶标准样品，样品放置时不完全覆盖分析窗口，模拟分析样品的不规则形状，样品放置具体见表 4 中的图片，分析结果与标准值对比如表 4。

表 4 分析结果准确性

单位：mg/kg

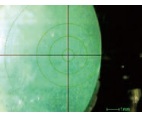
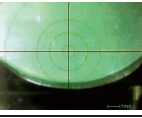
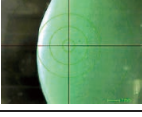
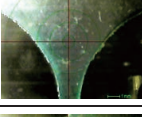
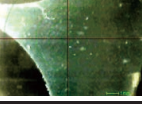
样品	分析区域	项目	Cd	Pb	Cr	Hg
PE-4		筛选检测	71	251	270	1039
		标准值	71	250	260	1000
		误差，%	0.0	-0.4	-3.8	-3.9
PE-5		筛选检测	101	525	489	504
		标准值	100	500	510	500
		误差，%	-1.0	-5.0	4.1	-0.8
PE-6		筛选检测	285	1046	931	265
		标准值	290	1000	940	260
		误差，%	1.7	-4.6	1.0	-1.9
PVC-4		筛选检测	75	315	281	1180
		标准值	72	310	270	1200
		误差，%	-4.2	-1.6	-4.1	1.7
PVC-5		筛选检测	98	640	509	627
		标准值	95	600	550	620
		误差，%	-3.2	-6.7	7.5	-1.1

表 4 测试结果显示，筛选分析条件 Screening 具有很好的形状修正功能，可以满足皮革样品的不规则形状的筛选分析。

2.5 结果讨论

皮革样品为非均质材料，各组成材质的重金属含量不同。EDX 为表面分析，皮革样品两面的分析值表现出了差异性，化学测试为整体测试的平均结果。虽然 EDX 筛选分析方法由于样品的均质性对分析结果存在很大的影响，但 EDX 分析结果仍可以很好的预警皮革中含有的重金属，皮革中重金属的含量理论上处于样品两面 EDX 分析结果之间。在 EDX 筛选分析中如果两侧出现较高的数值时，则样品中的重金属具有高风险，如果一侧出现高含量数值，另外一侧含量值不高时，则样品也具有一定的风险性，风险性样品需要进行化学确诊分析。EDX 筛选工作曲线的最高点为 1300 ppm，超出工作曲线的分析结果为参考值，参考值可能存在偏差，但不影响符合性的判定。分析样品的均质化程度好，则可以提升分析结果的准确性，采用均质材料的塑胶标准样品，分析结果的相对误差优 6.7%，证明 Screening 分析条件具有很好的形状修正功能。

■ 结论

利用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000，筛选分析皮革样品中的重金属含量，具有分析速度快、分析过程无损、无环境污染负担，分析过程简单、检出限低，分析结果的短期稳定性好的优点。满足 SN/T 5231-2019《皮革 重金属（铅、镉、汞、铬）筛选方法 能量色散 X 荧光光谱法》标准要求，适用于皮革样品的快速筛选分析。

岛津应用云

