

傅里叶变换红外光谱仪和能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析味碟成分

FTIREDX-004

摘要：为了保证安全健康，使用安全优质的味碟原材料的重要性不言而喻。本文结合傅里叶红外光谱 (FTIR) 和能量色散性 X 射线荧光光谱 (EDX) 对和食物接触的味碟成分进行了全面分析，通过有机和无机结合的方式达到了对味碟原料进行成分监控的目的。

关键词：味碟 傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 能量色散型 X 射线荧光分析仪 (EDX)

味碟顾名思义就是盛放各种调味品的器皿，和食物直接接触，其原料成分直接影响着我们的健康，所以需要控制其原料成分。

密胺树脂，即三聚氰胺甲醛树脂，是三聚氰胺与甲醛反应所得到的聚合物。它是一种塑料，但属于塑料中的热固性塑料。具有无毒无味，耐磕碰、耐腐蚀、耐高温 (+120 度)、耐低温；结构紧密，有较强的硬度，不易摔破，有很强的耐用性，并且容易着色，且颜色非常漂亮，综合性能比较好。密胺树脂加无机填料后制成模

塑制品，色彩丰富，大多用于装饰板、餐具、日用品。为了检测味碟成分是否是密胺，是否含有害物质，我们的分析方法需要同时覆盖有机和无机物领域。FTIR 和 EDX 因其快速无损的突出特点，目前已在非常多的领域得到了广泛的应用，可以满足对有机物和无机物的分析需求。

本文中，我们将 FTIR 与 EDX 结合，对某品牌味碟进行了测试，对其成分解析提供了很好的依据。

实验部分

1.1 仪器

岛津 IRTracer-100 傅里叶变换红外光谱仪



EDX-8000 能量色散型 X 射线荧光分析仪



1.2 测试条件

红外测试条件

波长范围：4000~650 cm^{-1}

分辨率：8 cm^{-1}

扫描次数：30

切趾函数：Happ-Genzel

EDX 测试条件

电压：50 kV

氛围：真空

滤光片：2#、4#

积分时间：100 s

1.3 样品

味碟

1.4 样品前处理

直接测试。为了确认样品的内部材质，也对部分表面打磨后再进行测试。

1.5 结构式

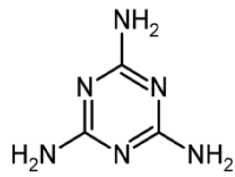


图1 三聚氰胺结构式

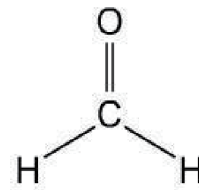


图2 甲醛结构式

■ 结果讨论

2.1.1 红外测试

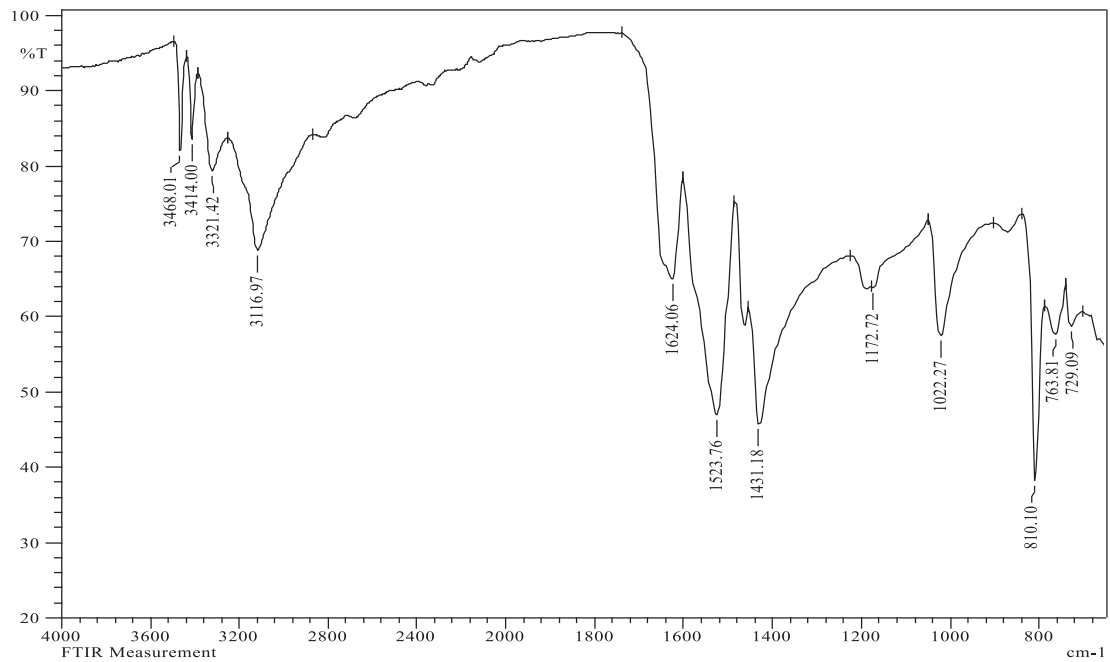


图3 三聚氰胺标样谱图

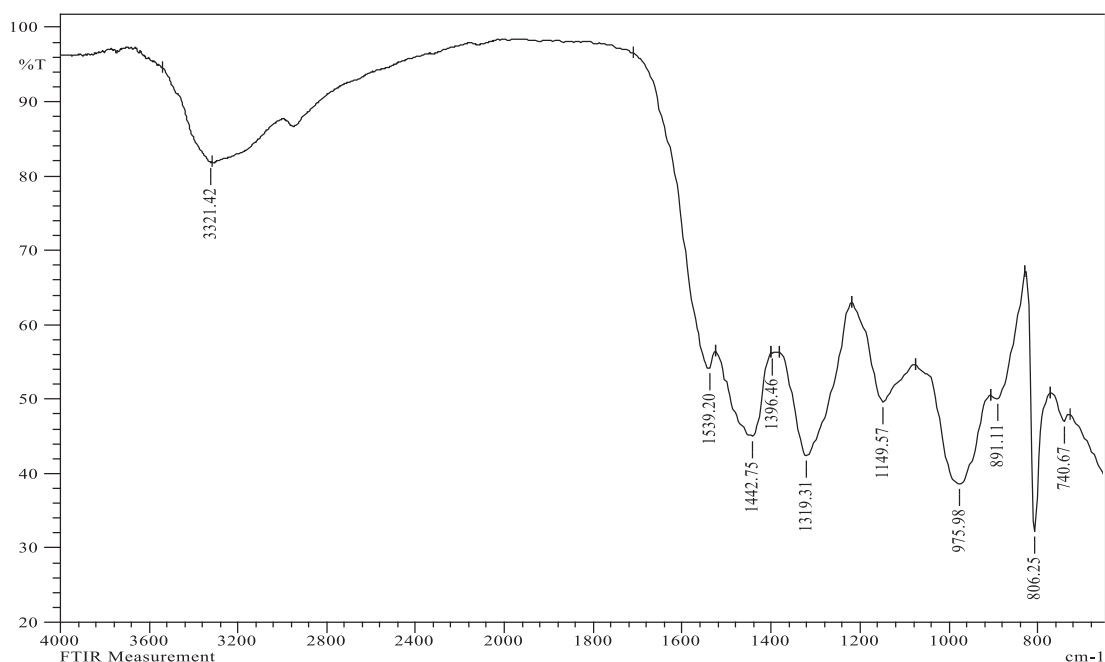


图4 味碟样品的红外光谱图

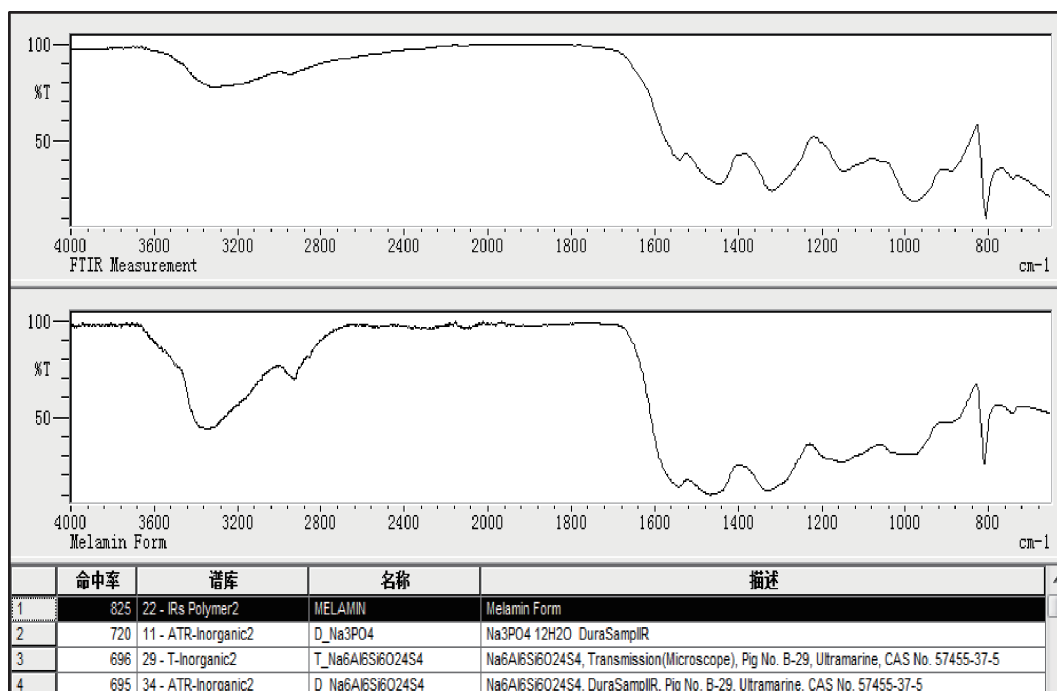
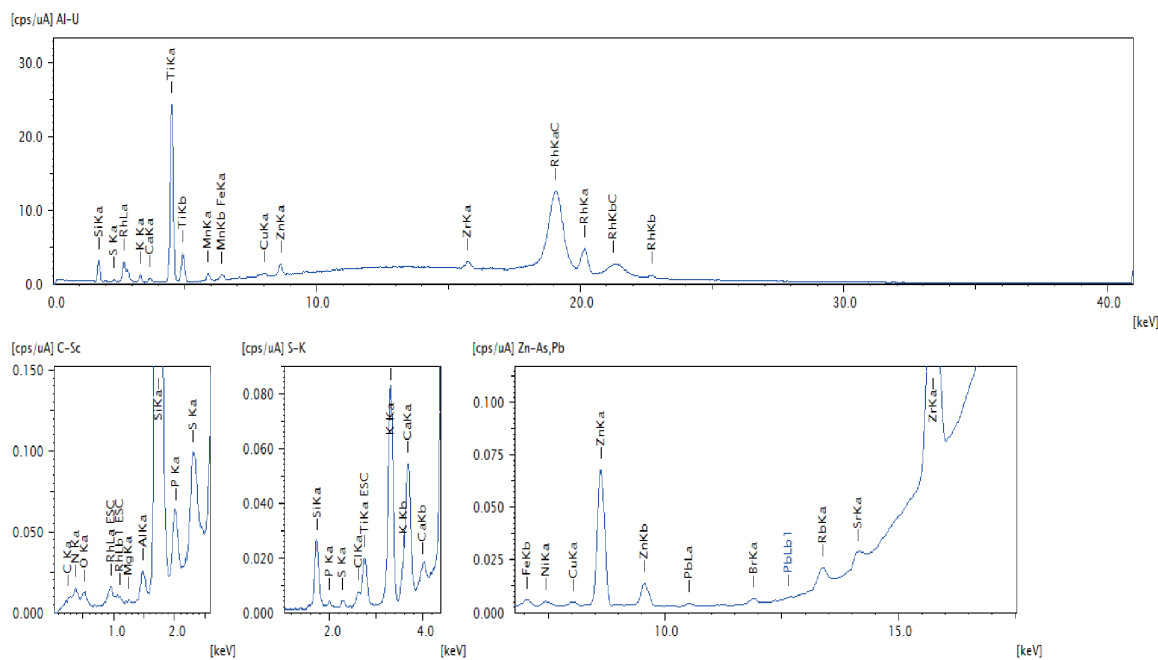


图5 样品谱图搜索结果

从谱图搜索结果看，该样品主要成分是三聚氰胺树脂。密胺树脂是为三聚氰胺(2, 4, 6-三氨基-1, 3, 5-三嗪)和37%的甲醛水溶液为原料，甲醛与三聚氰胺的摩尔比为2~3，第一步生成不同数目的N-羟甲基取代物，然后进一步缩合成线性树脂。从结构上看，三聚氰胺中的N-H和甲醛中的C=O反应，生成N-羟甲基，即反应生成的密胺有-OH键，在3321 cm⁻¹出现吸收峰。

2.1.2 EDX 测试

对味碟的平整表面直接测试,检测到大量的C、N和O元素,同时也含有一定的无机成分,例如Ti,可能源于钛白粉、Ca由碳酸钙填料引入等。在半定量结果中,我们对各无机元素以氧化态进行归一给出成分分析结果。而C、N和O元素,根据FTIR得到的信息,N的来源为三聚氰胺,O来源于甲醛。在C、N、O三种元素中,EDX测试的灵敏度差异较大,随原子序数的增加灵敏度越来越高,因此,我们对氧元素设置“定量-FP计算”。C和N元素未进行定量计算,而是以“平衡”处理,因这两个元素的谱峰易受到背景的影响。由于EDX-8000软件中搭载有专利技术——“背景-基本参数法”,可以对有机物的总量进行评估,所以对C和N设置“平衡”不影响有机物总量的给出。最终得到的结果中,甲醛总量仅10%,三聚氰胺高达80%以上,而常规密胺材料中两者的摩尔比大约为2:3,该检测结果与常规比例不符合。因此我们将样品表面打磨后重新进行了测试,并将两个测试结果的谱图叠加,如图7。



分析物	结果	[3-sigma]	处理-计算	线	强度
CH2O	10.643 %	[5.450]	定量-FP	O Ka	0.0825
SiO2	2.540 %	[0.022]	定量-FP	SiKa	8.1583
TiO2	1.790 %	[0.017]	定量-FP	TiKa	167.2037
K2O	0.179 %	[0.003]	定量-FP	K Ka	0.8456
P2O5	0.080 %	[0.005]	定量-FP	P Ka	0.3606
CaO	0.077 %	[0.002]	定量-FP	CaKa	0.5764
Al2O3	0.063 %	[0.007]	定量-FP	AlKa	0.1241
SO2	0.059 %	[0.014]	定量-FP	S Ka	0.0207
Cl	0.042 %	[0.005]	定量-FP	ClKa	0.0595
MnO2	0.029 %	[0.002]	定量-FP	MnKa	7.0995
MgO	0.018 %	[0.010]	定量-FP	MgKa	0.0185
Fe2O3	0.014 %	[0.001]	定量-FP	FeKa	5.3955
ZnO	0.011 %	[0.000]	定量-FP	ZrKa	0.5943
ZrO2	0.007 %	[0.000]	定量-FP	ZrKa	1.6344
NiO	0.0007 %	[0.0002]	定量-FP	NiKa	0.0195
CuO	0.0005 %	[0.0002]	定量-FP	CuKa	0.0182
Rb2O	0.0004 %	[0.0001]	定量-FP	RbKa	0.0931
SrO	0.0003 %	[0.0001]	定量-FP	SrKa	0.0651
Br	0.0001 %	[0.0001]	定量-FP	BrKa	0.0231
PbO	0.0001 %	[0.0001]	定量-FP	PbLb1	0.0034
C3H3N6	84.446 %	[-----]	平衡	-----	-----

图6 味碟样品表面的EDX测试结果

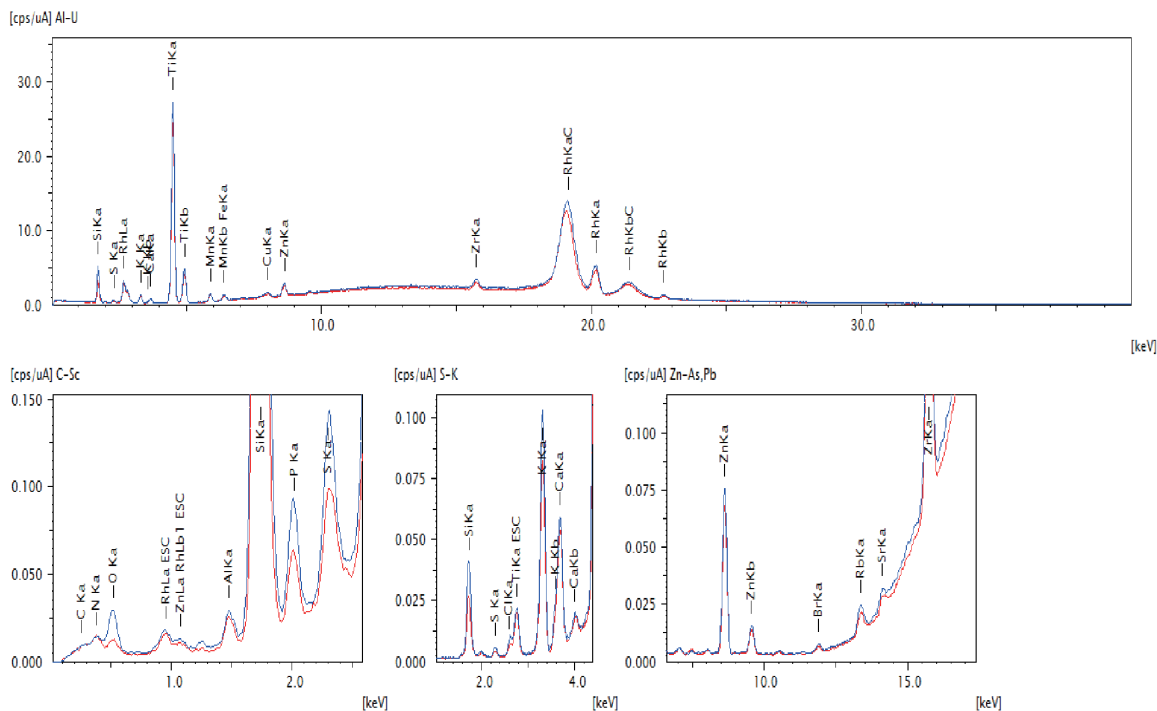


图7 味碟样品两次测试的EDX谱图对比

上图中，我们看到O元素的强度有十分明显的变化，打磨后O的强度增加了一倍多，Si的强度也有约80%的增加，其它元素没有明显变化，可能样品表面经过了部分处理，导致材料里外不太一致。对该内部的测试以同样的处理方式给出半定量结果，如图8。

分析物	结果	[3-sigma]	处理-计算	线
CH2O	68.550 %	[15.501]	定量-FP	O Ka 0.1984
SiO2	4.146 %	[0.022]	定量-FP	SiKa 14.1506
TiO2	2.002 %	[0.018]	定量-FP	TiKa 186.9220
K2O	0.243 %	[0.004]	定量-FP	K Ka 1.1509
P2O5	0.121 %	[0.004]	定量-FP	P Ka 0.6000
SO3	0.116 %	[0.019]	定量-FP	S Ka 0.0331
CaO	0.080 %	[0.002]	定量-FP	CaKa 1.5237
Al2O3	0.064 %	[0.006]	定量-FP	AlKa 0.1365
Cl	0.059 %	[0.006]	定量-FP	ClKa 0.0841
MnO	0.024 %	[0.001]	定量-FP	MnKa 7.3398
Fe2O3	0.014 %	[0.001]	定量-FP	FeKa 5.5718
ZnO	0.012 %	[0.000]	定量-FP	ZnKa 0.6607
ZrO2	0.009 %	[0.001]	定量-FP	ZrKa 13.2298
CuO	0.006 %	[0.001]	定量-FP	CuKa 5.7329
Br	0.0001 %	[0.0001]	定量-FP	BrKa 0.0294
C3H3N6	24.553 %	[-----]	平衡	-----

图8 味碟内部的EDX测试结果

上图结果中，甲醛含量与外面部位中有显著提升，但仍与常规比例有差异。经与样品制造商确认，该样品中的投料比确实比较特殊，三聚氰胺投料大约为20%，EDX的半定量结果与实际值较接近。

■ 结论

本文使用岛津 FTIR 和 EDX，先对树脂餐具进行有机部分的定性分析，得到了详细的聚合物信息。然后结合 EDX 的检测，确认了其中有机物引入的 C、N 和 O 元素，并得到了较详尽的有机和无机的综合成分信息。