

XRD 定量测定化妆品中石棉含量

XRD-031

摘要：石棉是国际公认的致癌物质，中国《化妆品安全技术规范》2015 版明确规定石棉是禁用物质。本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了灰化后的化妆品样品，通过区域精细扫描、全谱扫描和物相分析，结合显微镜观察确认样品中含有温石棉。使用温石棉混合刚玉粉在仪器上测定了 K 值，并使用该 K 值确定了灰化后样品中的温石棉含量。该方法可供化妆品企业和检测机构检测化妆品中石棉时参考。

关键词：化妆品 石棉 K 值法 岛津 X 射线衍射仪

石棉是纤维状天然矿物的总称，主要包括纤蛇纹石石棉和角闪石石棉两大类。纤蛇纹石石棉又称为温石棉，角闪石类石棉包括铁石棉、青石棉、直闪石石棉、透闪石石棉和阳起石石棉等五种。石棉是国际公认的致癌物质，其纤维可以漂浮在空气中，被人体吸入后，会导致肺癌和间皮瘤。欧美等发达国家都对石棉的使用做出了严格的限制，并发展出了较为成熟的检测方法。

化妆品经常使用滑石粉、云母、白云石和斜绿泥石等天然矿物作为辅料，这些矿物在成矿时容易伴生石棉。不少化妆品都爆出过含有石棉的新闻。中国《化妆品安全技术规范》2015 版明确规定石棉是禁用物质。

XRD 使用 X 射线照射矿物样品，矿物晶体中存在大量周期性排列的晶胞，在特定角度上产生布拉格反射，由于每种矿物的点阵类型、晶胞参数、原子种类和晶胞内的排列情况都不一样，因此不同的矿物会得到不同的衍射谱图，这是指纹特征，因此 XRD 是可用于检测样品是否含有石棉矿物，并对石棉种类进行

判定。对于广泛使用的铜靶衍射仪，温石棉在 12.1°和 24.3°有较强的特征衍射峰，角闪石类石棉在 10.5°附近有特征衍射峰。

中国《化妆品安全技术规范》2015 版明确规定使用 XRD 和偏光显微镜 PLM 对化妆品进行检测，以判定样品中是否含有石棉，并使用 K 值法对样品进行定量。K 值的物理意义见式 (1)，该参数将物相含量和衍射峰强度直接关联起来。

$$\frac{I_i}{I_c} = K \cdot \frac{W_i}{W_c} \quad (1)$$

式中，K 为参比强度 (K 值)；
 I_i 为石棉物相选定衍射峰的积分强度；
 I_c 为刚玉粉选定衍射峰的积分强度；
 W_i 为石棉物相含量；
 W_c 为刚玉粉含量；

本文使用岛津 X 射线衍射仪，对某化妆品企业送检的化妆品进行了检测，判断石棉含有情况，并使用 K 值法测定了石棉含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

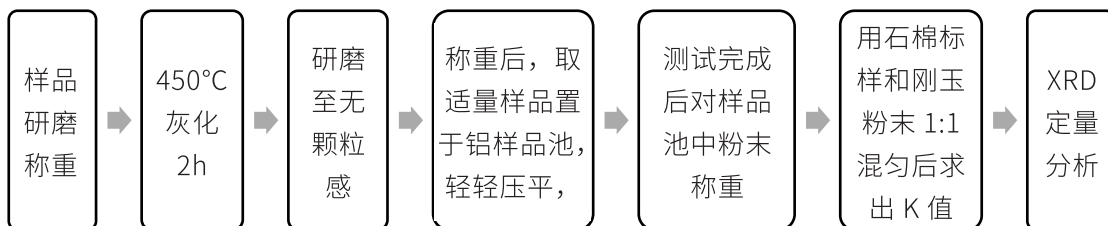
岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000

1.2 分析条件

表 1 XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	激发源	: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm
单色化	: 石墨单色器	扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)
管压 / 管流	: 40 kV / 30 mA	发散狭缝	: 1°
角度范围	: 5-80°	防散射狭缝	: 1°
步长 / 时间	: 0.02° / 全谱 0.6s	接收狭缝	: 0.3 mm
	: 0.02° / 精扫 5s		

1.3 样品处理



■ 结果讨论

2.1 衍射谱图及物相分析

为降低检出限，避免出现石棉含量较低而未检出的情况，采用慢速扫描对 10-13°区域进行精细扫描，得到衍射谱图见图 1。该样品在 10.5°附近没有衍射峰，说明样品中不含有闪石类石棉，12.16°附近有明显的衍射峰，可能是温石棉的衍射峰，因此需要扫描全谱，进行物相解析，并使用显微镜观察样品中是否含有石棉纤维。

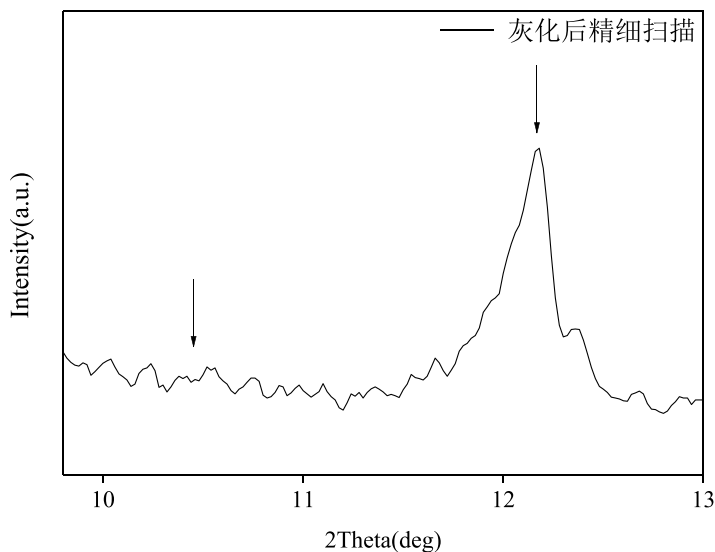


图 1 灰化后 10-13°区域精细扫描谱图

灰化后样品的全谱扫描及物相解析结果见图 2，衍射谱图中峰形尖锐，说明结晶良好。物相解析显示主物相为方解石 CaCO_3 和石英 SiO_2 。12.16°和 24.36°两处的弱衍射峰可能对应利蛇纹石或纤蛇纹石，这两种蛇纹石出峰位置非常接近，XRD 很难区分，需要借助显微镜观察才能判断。而显微镜观察中，三次取样均明显观察到成束状纤维的存在，这是石棉纤维的典型特征。据此判定 12.16°和 24.36°的弱衍射峰对应的物相为纤蛇纹石，即温石棉。

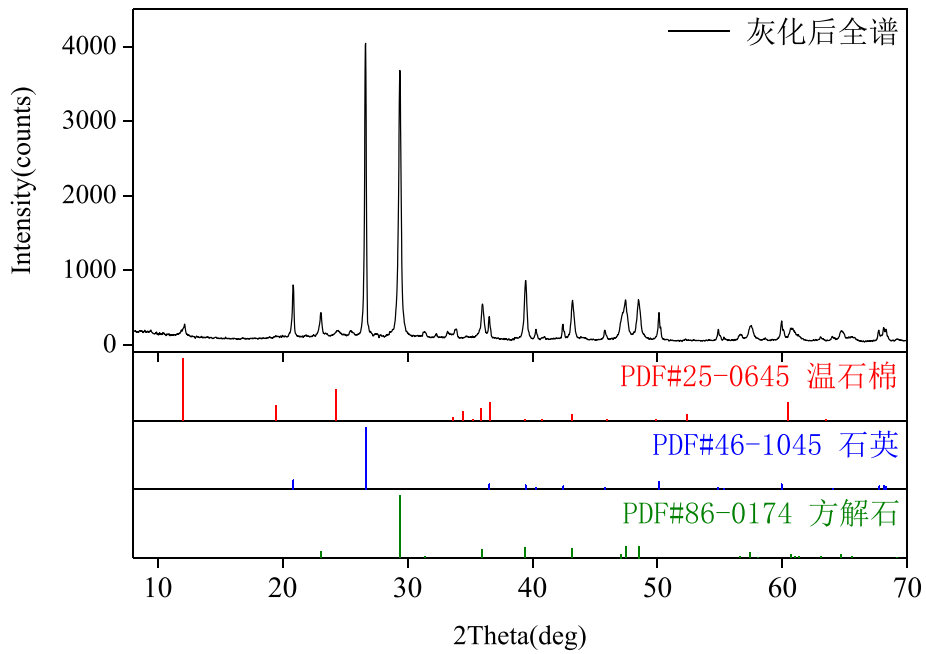


图2 灰化后全谱扫描及物相鉴定

2.2 温石棉 K 值的测定

K 值即所谓的参比强度 (Reference Intensity Ratio, RIR)，按照 K 值的定义，取温石棉标准品和刚玉粉末按照 1:1 的重量比配制后混匀，选取合适角度的衍射峰，见图 3。Basic Process 模块处理后，使用 Profile fitting 模块获取积分强度，求出 K 值，见表 2。

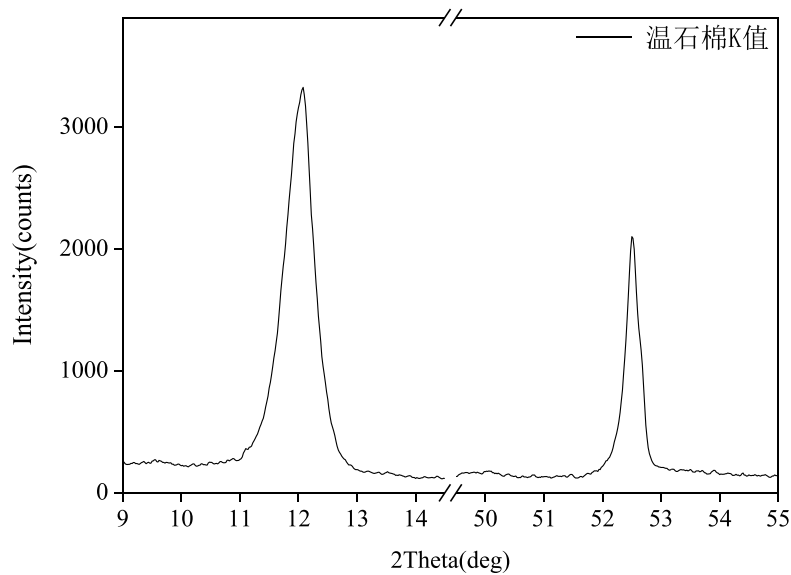


图3 温石棉 K 值的测定

表2 温石棉 K 值

温石棉衍射峰	温石棉积分强度	刚玉衍射峰	刚玉积分强度	K 值
12.08°	70125 counts	52.5°	22887 counts	3.06

2.3 温石棉含量的确定

取灰化后的样品掺入 20%wt 的刚玉粉混匀，分别测试表 2 中的角度，得到的谱图如图 4 所示。

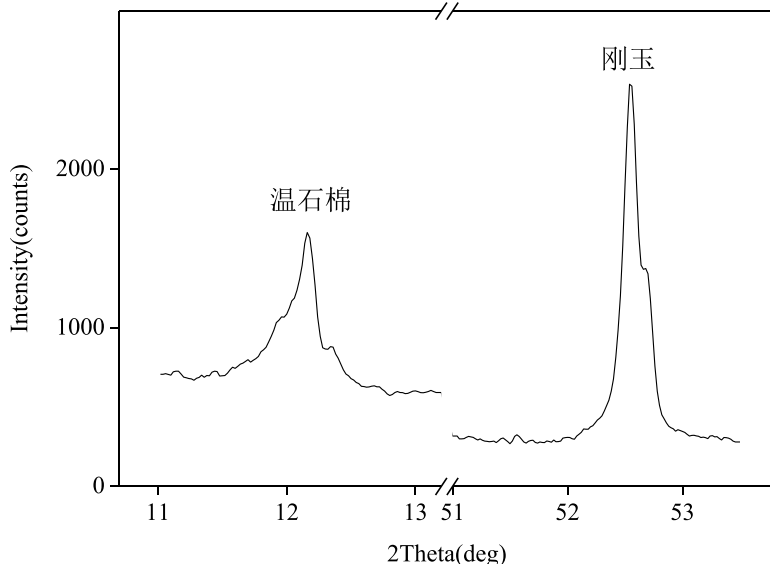


图 4 温石棉 K 值法定量衍射谱图

经过 Basic Process 处理和 Profile Fitting 谱峰拟合，分别求出温石棉和刚玉相应衍射峰的积分强度，代入式 (1)，可求出加入刚玉内标后的混合物中温石棉的含量。很容易推算出，原灰化样品中温石棉的含量。各物理量数值见表 3。

表 3 温石棉含量的计算

W_c	I_c (counts)	$I_{\text{温石棉}}$ (counts)	K	掺内标的混合物中 温石棉含量	原灰化样品中 温石棉含量
20%	17827	10646	3.06	3.9%	4.87%

2.4 结果讨论

(1) K 值法简便易行，但只使用了某个特征峰来求物相含量，不适合于存在严重择优取向的情况。对于纤维状石棉来说，需要特别注意研磨，并旋转样品以增加 X 射线照射面积，否则石棉纤维分布不均和择优取向的因素会导致较大的误差；

(2) 不同于偏光显微镜观察，XRD 方法不依赖于操作人员的水平，是化妆品中的石棉的主要判定技术手段。而且对于含有石棉的样品，其定量检测只能依赖于 XRD。

■ 结论

本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪测试了灰化后的化妆品样品，通过精细扫描、全谱扫描和物相分析，结合显微镜观察确认样品中含有温石棉。使用温石棉和刚玉粉测定了 K 值，并使用该 K 值确定了灰化后样品中的温石棉含量。该方法可供化妆品企业和检测机构检测石棉时参考。

岛津应用云

