

爽身粉中微量石棉的红外光谱检测

FTIR-14

摘要：爽身粉的主要原料是滑石粉。滑石粉往往因矿产地不同而含有不同量的伴生石棉，石棉具有致癌作用，故医用和化妆用滑石粉对石棉检测要求十分严格。本文采用红外光谱的方法，通过比较滑石粉与几种石棉的红外光谱的差异，并结合红外导数光谱方法，鉴定了抽检爽身粉样品中微量石棉的存在。根据酸洗石棉在婴儿爽身粉中的 756 cm^{-1} 特征吸收峰的峰面积 (A) 与浓度 (C) 呈线性的关系 ($R=0.9994$)，研究了用红外光谱法定量分析爽身粉中酸洗石棉的含量。红外光谱法测定爽身粉中石棉的存在具有灵敏度高、方法简便、测试快速、结果直观可靠等优点，是检测爽身粉中石棉的存在的有效手段。

关键词：滑石粉 爽身粉 酸洗石棉 红外光谱 导数光谱

滑石粉在医学领域、化妆品市场、食品市场及体育运动中都有广泛应用，但滑石粉往往因矿产地不同而含有不同量的伴生石棉，而石棉具有致癌作用 [1]，故滑石粉中所含石棉类杂质对人体健康的影响，越来越引起人们的重视。石棉分为两大类，蛇纹石石棉（温石棉）和角闪石石棉。角闪石石棉又分为青石棉、铁石棉、透闪石石棉、阳起石石棉和直闪石石棉 [2]。不同种类的石棉性质不同。滑石粉 ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) 为硅酸镁盐类矿物滑石族滑石，主要成分为含水硅酸镁，经粉碎后，用盐酸处理，水洗，干燥而成。在滑石粉的生产工艺中，滑石粉中伴生的石棉，经过盐酸处理后称为酸洗石棉。温石棉 ($6\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 与滑石粉都是硅、镁的硅酸盐产品，在元素组成上很相近，故用元素测定的方法或用 X 光衍射 [3, 4] 的方法很难区分，特别是在滑石粉或粉状化妆品中混有微量石棉杂质时更难检出。针对我国目前尚无对化妆品及其原料中石棉的测定方法这一现状，国家食品药

品监督管理局公布了《粉状化妆品及其原料中石棉测定方法》（暂定），方法中规定：粉状化妆品及其原料中石棉的测定采用 X 射线衍射测定与偏光显微镜观察相结合的方法进行，首先，用 X 射线衍射仪进行测定，确认是否含有某种石棉，然后，对于被定为“含有某种石棉”的试样，再用偏光显微镜进行验证观察，确认其是否为纤维状石棉。

但是，X 衍射法在石棉含量低于 1% 时不能检出，而同一样品的红外光谱可测出 0.5% 含量甚至以下的石棉。本文就是采用红外光谱的方法，通过比较滑石粉与几种石棉的红外光谱的差异，并结合红外导数光谱方法，鉴定了抽检爽身粉样品中微量石棉的存在。另外，根据酸洗石棉在婴儿爽身粉中的特征吸收峰的峰面积 (A) 与浓度 (C) 呈线性的关系，研究了用红外光谱法定量分析爽身粉中酸洗石棉的含量，最低检出浓度为 0.2%。该方法灵敏度高、方法简便、测试快速、结果直观可靠，是定性定量检测爽身粉中石棉的有效手段。

实验部分

1.1 仪器与试剂

IRAffinity-1 型傅里叶变换红外光谱仪；温石棉（中国科学院上海硅酸盐研究所提供）；酸洗石棉（国药集团化学试剂有限公司）；滑石粉（200 目，上海诚致化工有限公司）；抽检爽身粉样品 a, b, c（上海市质量监督检验技术研究院提供）。婴儿爽身粉。

1.2 实验方法

取充分干燥的样品与 KBr 以一定比例研磨混匀，

小心转移到 $\Phi 13\text{mm}$ 压片模具中，在压力 80KN，时间 2min 条件下压制成透明圆片进行红外光谱测量，扫描次数 64 次，分辨率 4cm^{-1} 。定量分析中为避免因样品用量少而引起的称量误差，把样品扩大 10 倍称量，配制成爽身粉中含酸洗石棉分别为 0.25%、1.0%、2.5% 和 5% 三个不同含量的标准样品，KBr 与样品比例以 100:1 压片最佳。

结果与讨论

2.1 温石棉、酸洗石棉和滑石粉的红外光谱

图1为温石棉、酸洗石棉和滑石粉的红外光谱图。与美国 Sadtler 公司标准谱对照，温石棉谱图完全一致。滑石粉中含有大量其他成分，经鉴定为碳酸钙^[6]。

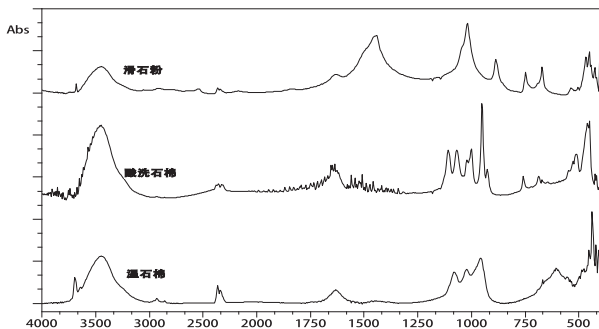


图1滑石粉、酸洗石棉和温石棉的红外光谱图

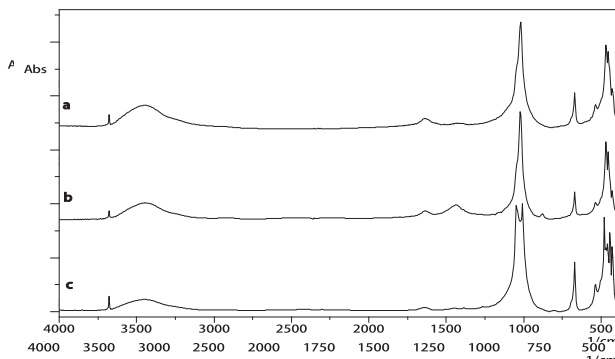


图2样品 a,b,c 的红外光谱图

2.2 抽检爽身粉样品中石棉的光谱鉴定

图2是三只抽检爽身粉样品的红外光谱全图，从这四个抽检样品高浓度的 KBr 压片（图3）谱图中（500-1500 cm^{-1} ）可以观察到这四个抽检样品的微量杂质的品种和含量都有差异。这些差异的谱峰主要是 a 的 756 cm^{-1} ；b 样品的 749 cm^{-1} 、880 cm^{-1} 、1440 cm^{-1} ；c 样品的 802 cm^{-1} 、1260 cm^{-1} 、1440 cm^{-1} 。

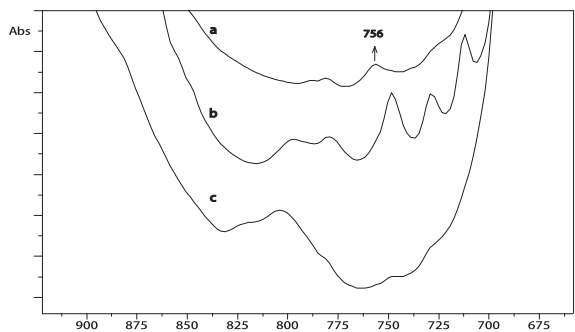


图3样品 a,b,c高浓度的红外光谱图

在图1的三个对照样品红外光谱中 958 cm^{-1} 和 607 cm^{-1} 可作为温石棉的特征识别峰。949 cm^{-1} 和 756 cm^{-1} 是酸洗石棉的特征峰。滑石粉中除 CaCO_3 和 SiO_2 吸收峰外，很难找出有用的标识峰。这三种样品的元素组成类同的在 1100-700 cm^{-1} 区域红外谱峰差异明显，可用于识别判定。

本实验鉴定抽检爽身粉样品 a, b, c 中是否有石棉存在的判定难点在于：检样样品中存在主体的 SiO_2 ，其红外强吸收峰（~ 1018 cm^{-1} ）的宽体掩蔽了 1150-850 cm^{-1} 有价值的鉴别区域。有人^[5,7]曾用石棉在 760-750 cm^{-1} 区域的吸收峰进行红外光谱定量测定，并指出该峰不受滑石粉吸收峰的干扰影响。仔细观察样品的吸收峰，发现 a 样品有 756 cm^{-1} 弱吸收峰，而 b 仅在 749 cm^{-1} 有弱峰且二者的峰形不符。c 样品则在此无吸收。把 a 样品 756 cm^{-1} 峰与酸洗石棉红外光谱图叠加（图4），证实此峰应归属为酸洗石棉的贡献。由于石棉含量很少，造成此峰很弱，判断困难。为进一步证实此峰确系酸洗石棉产生，对 a 样品高浓度压片的红外光谱的 950 cm^{-1} 附近区域的谱线仔细观察，发现此处确有肩峰存在。用二阶导数处理该段谱线，得到图5。由图5证实，在 949 cm^{-1} 处确有一肩峰，此峰位与酸洗石棉谱峰位置相符。根据 756 cm^{-1} 和 949 cm^{-1} 谱峰，可得到检样样品 a 中含有微量酸洗石棉存在。

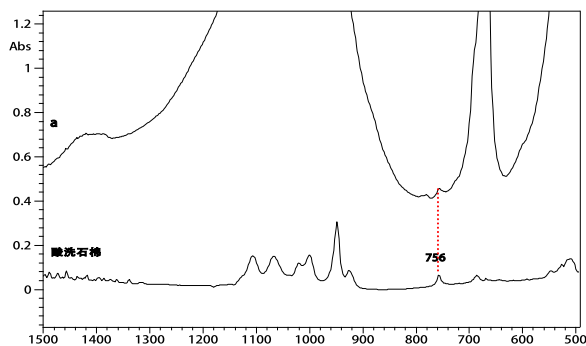


图4样品a和酸洗石棉的红外光谱图

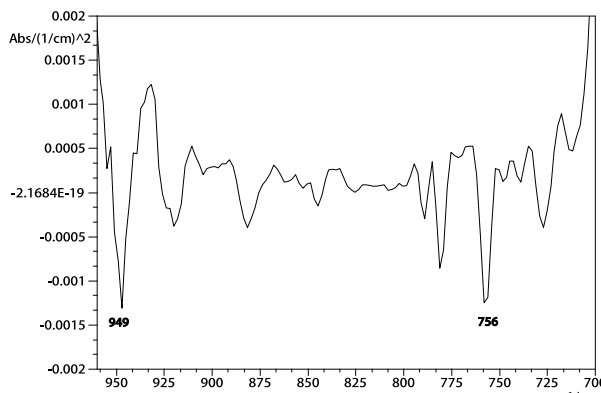


图5高浓度样品a的二阶导数红外光谱图

抽检爽身粉样品 b 和 c 中, 因未出现 756 cm^{-1} 特征吸收峰, 故该三种检样不含有酸洗石棉。检样 b 的红外光谱中有 $\sim 880\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 和 2530 cm^{-1} 等谱峰, 证实检样 b 中确有 CaCO_3 存在 c。检样 c 的红外光谱中未发现 CaCO_3 的相关吸收峰, 但出现了 $\sim 802\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1410\text{ cm}^{-1}$ 和 2963 cm^{-1} 等多处吸收峰, 说明检样 c 中含有微量聚二甲基硅氧烷树脂存在。

2.3 定量峰与工作曲线

由图 6 可知, 不含石棉的婴儿爽身粉中人为掺入的酸洗石棉在 756 cm^{-1} 处有一强的特征吸收峰, 不含石棉的婴儿爽身粉在此处没有任何峰。为考察此峰的峰面积 (A) 与酸洗石棉含量 (C) 的线性关系, 称取 4 个不同含量的标准样品 (表 1), 以 756 cm^{-1} 处的峰面积 (A) 为纵坐标, 酸洗石棉含量 (C) 为横坐标绘制标准曲线。图 7 中分别是含酸洗石棉量 0.25%, 0.5%, 2.5% 和 5% 的婴儿爽身粉的红外光谱。从图 7 可看出, 滑石粉中加入石棉达 0.25% 或以上时, 在 756 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 随着酸洗石棉的增加, 峰的强度有规律的增加, 但峰的位置不变。

采用 KBr 压片法取 756 cm^{-1} 峰作为定量爽身粉中酸洗石棉含量的分析峰, 由绘制的标准曲线 (图 8) 表明, 在标准曲线浓度范围内线性关系良好 ($R=0.9994$), 其 A-C 关系符合朗伯比耳定律。同样方法测定检样样品 a, 测得其峰面积为 0.059, 根据上述标准工作曲线, 得到检样样品 a 中含有酸洗石棉 0.69%。

表1 标准工作曲线参数

爽身粉中酸洗石棉的含量 (重量%)	KBr 质量 (mg)	酸洗石棉的质量 (μg)	峰面积
0%	300	0	0
0.25%	300	7.5	0.006
0.5%	300	15	0.017
2.5%	300	75	0.096
5%	300	150	0.183

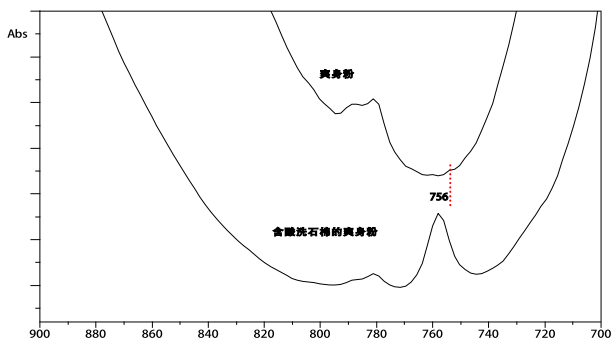


图6 爽身粉与含酸洗石棉爽身粉样品的红外光谱图

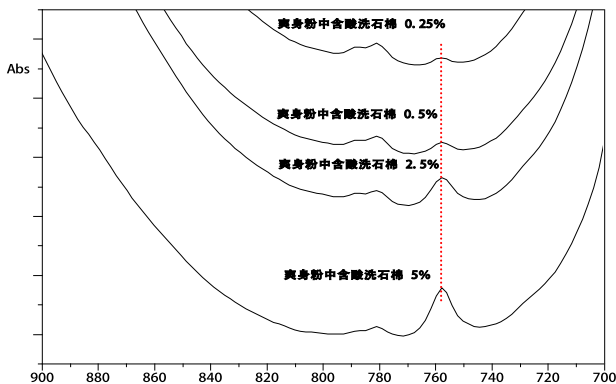


图7 爽身粉中不同含量酸洗石棉的红外光谱

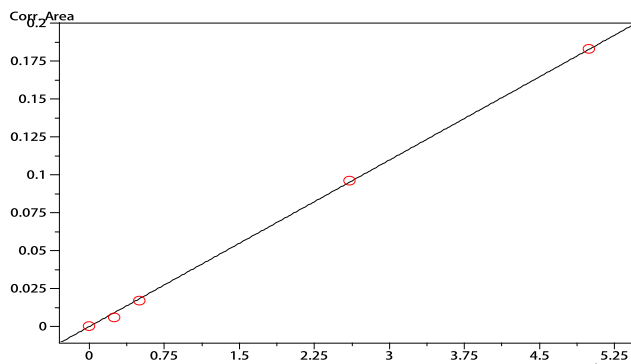


图8 爽身粉中酸洗石棉的标准工作曲线

■ 结论

红外光谱法测定爽身粉中石棉的存在具有灵敏度高、方法简便、测试快速、结果直观可靠等优点，其最低检测浓度为 0.2%。该方法是定性定量检测爽身粉中石棉的有效手段。

参考文献

- [1] World Health Organization. International Agency for Research on Cancer (1977) IARC Monographs on Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, 14, 11-106.
- [2] 潘兆掄. 结晶学及矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1993.
- [3] G. Falini, E. Foresti, M. Gazzano, N. Roveri et al A new method for the detection of low levels of free fibres of chrysotile in contaminated soils by X-ray powder diffraction [J] Environ. Monit., 2003, 5, 654-660.
- [4] 国家技术监督局. GB15432- 94. 滑石 粉国家标准 [S]. 北京科学出版社, 2002.
- [5] 康彩艳, 李廷盛, 李芳, 温桂清, 滑石粉中石棉的红外光谱测定 [J]. 广西师范大学学报 (自然科学版), 2003, 21(2), 327-328.
- [6] 阚轶, 《矿物红外光谱学》, 重庆大学出版社, 重庆, 1989.
- [7] 何伟平, 韦小兰, 容英霖, 用红外光谱法定量测定滑石粉中的石棉含量 [J]. 分析测试通报, 1992, 11(1), 56-58.