快速法测定服装金属饰件的镍释放量

戴金兰[1] 程立军[1] 尹洪雷[2]
(1福建出入境检验检疫局技术中心，福建福州，350001；2国家鞋类检测中心，福建晋江，362200)

摘 要：本文介绍了一种快速简洁检测服装金属饰件中镍释放量的方法。该方法利用金属镍与丁二酮肟和氨水相互作用形成有特征色的络合物，呈现从粉红色到樱桃红色，通过预测试、镍释放试验、检查铁离子干扰和镍释放等一系列试验，证明该方法灵敏度高，可消除其他干扰离子如铁离子的影响，检测结果准确可靠。

关键词：快速法，镍释放量，服装，金属饰件
中图分类号：TG659

1 前言

镍为人体必需的微量元素。健康成人每日从饮食中摄取0.3~0.5mg镍，镍对接触者的健康影响是多方面的，长期过多接触会致癌、呼吸系统损害及皮肤损害等[1]。1994年颁布的94/27/EC号指令，对植入人体内的材料，镍含量不应超过0.05%，而长期接触人体皮肤的金属配件，其镍释放量不得超过0.5μg/cm²/week，口腔矫形用合金镍含量不得大于1%。现在有些服装的金属配件中含有或镀有金属镍，与其接触会危害人体健康，生态纺织品标准OKO Tex 100中指出了镍含量的最大限制值为4.0mg/kg，定量分析按原子吸收光谱、等离子发射光谱法或分光光度法进行。近年来，欧美一些国家对我国出口的皮革制品及服装上的钮扣和拉链表面提出不得检出镍的要求。

对于长期接触皮肤的金属饰件镍释放量的测定，已经有了一些报道[2-3]。目前国际上测定纺织服装或鞋类上金属饰件的镍释放量的方法有定性和定量两种方法，本文介绍的定性测定长期与皮肤接触的金属饰件的镍释放量的检测方法[4]，为从事轻纺产品质量控制的技术人员提供了一种快速有效的测试方法。

2 测试原理和方法

2.1 原理

本方法利用金属镍与丁二酮肟形成有色络合物来测定饰件中是否有镍释放。为了提高测定的灵敏度，采用人造汗液和加热预处理饰件表面，模拟饰件与人体皮肤接触时汗液的影响。为了消除亚铁离子对显色试验的影响，采用双氧水将其中亚铁离子氧化为铁离子[5]。

2.2 设备

2.2.1 精密pH计：精确到0.1个pH单位。

2.2.2 烘箱：能够将温度保持在50℃±3℃。

2.2.3 平底碟：非金属的，或玻璃碟。

2.3 试剂配制

所用试剂必须为分析纯。其中所用乳酸：ρ=1.21g/mL，>88%。

配制0.8%丁二酮肟乙醇溶液，0.5%二硫代草酰胺溶液，10%氨水溶液。

配制人造汗液：称取1g±0.02g尿素，5g±0.1g氯化钠，1.13g±0.02g（940mL±20μL）乳酸，加入1000mL去离子水。滴加10%氨水溶液用pH计将pH值调节为6.5±0.2。

pH值为4.5乙酸钠缓冲溶液。

3 样品准备

选取3种不同的金属扣，作为测试样品。

在测试前用滴加了乙醇的棉签清洁测试面。有油漆、光油和电镀层的测试面可能会妨碍镍释放量的测

Midwest. Plant disease, 1995, 79 (1) :86~89.

[2] Wolf C E, Bullerman L B. Heat and pH alter the concentration of deoxynivalenol in an aqueous environment. J Food Prot, 1998, 61 (3) :365~367.

[3] 李楠,朱彤霞,周陶陶,等.玉米中四种镰刀菌毒素系统检测方法的研究.环境化学,1999,18 (3) :280~283.

[4] Mateo J J, Llorens A, Mateo R, et al. Critical study of and improvements in chromatographic methods for the analysis of type B trichothecenes. J Chromatogr A, 2001, 918: 99~112.

[5] 游淑珠,许杨.脱氧雪腐镰刀菌烯醇分析方法的现状.卫生研究,2005,34 (1) :122~125.

试，要刮去涂层。

4 测试

4.1 试剂检验

在棉签上滴加一两滴配制的丁二酮肟溶液，一滴氨水溶液，检查是否变色，如果没有变色，用该棉签擦拭已知的有镍释放的饰件表面，观察棉签所呈现的颜色，从粉红到樱桃红。

4.2 预测试

在棉签上滴加一两滴丁二酮肟溶液，一滴氨水溶液，用该棉签擦拭饰件表面 15s。在白色底色下观察棉签。

如果饰件表面有涂层，刮去表面的涂层测试。

如果测试结果呈阳性(呈现红色)，则继续检测铁离子的影响。如果测试结果呈阴性(不变色)，则进行镍释放测试。

4.3 镍释放测试

将测试饰件放在平底碟中，在烘箱中加热到 50℃。滴加一滴人造汗液在测试表面。50℃使饰件完全干燥，干燥时间大约为 15min。

冷却测试饰件 5min。在棉签上滴加一两滴丁二酮肟溶液，一滴氨水溶液，用该棉签擦拭饰件表面 5s，在白色底色下观察棉签。

4.4 检测铁离子的影响

当检测不锈钢类或者含铁的饰件的时候，铁离子能够产生红色或者红棕色，这种颜色会干扰镍释放的检测。为了消除铁离子的这种影响，在冷却测试试样 5min 之后，在测试面滴加一滴双氧水溶液，将亚铁离子 (Fe^{2+}) 氧化为 (Fe^{3+})。在棉签上滴加一两滴丁二酮肟溶液，一滴氨水溶液，用该棉签轻轻擦拭饰件表面 5s。在白色底色下观察棉签。如果出现红色则标明有镍释放。

4.5 确认镍释放

根据需要，饰件的镍释放量可按照下述步骤进行确认试验。

冷却测试饰件 5min。在棉签上滴加一滴乙酸钠缓冲液，一两滴二硫代草酰胺溶液，轻轻擦拭测试面 5s，在白色底色下观察棉签。如果出现黑紫色则标明有镍释放。

5 结果与讨论

选取的金属扣 S1，S2 和 S3 是 3 个较典型的样品。

表 1　3 个不同样品检测结果

样品编号	刮擦表面(是/否)	预测试	实验室试验			结果
			镍释放试验	检查铁离子的影响	镍释放确认	
S1-a	否	不变色	不变色	/	/	阴性
S1-b	是	不变色	不变色	/	/	阴性
S2-a	否	呈红色	/	不变色	/	阴性
S2-b	是	呈红色	/	不变色	/	阴性
S3-a	否	呈红色	呈红色	呈红色	紫黑色	阳性
S3-b	是	呈红色	呈红色	呈红色	紫黑色	阳性

按照上述步骤进行试验，结果见表 1。

从表 1 可见，样品 S1 在刮擦表面前后，在预测试中都没有呈现出特征的红色；在进一步的镍释放试验中，也没有呈现红色，因此该样品镍释放量检测结果为阴性。样品 S2 在刮擦表面前后，在预测试中都呈现出了特征色红色；在进一步的检测铁离子影响试验中，都没有呈现特征色，由此可以断定预测试中呈现的红色是由于铁离子的影响，使该检测结果呈假阳性，所以最后检测结果为阴性。样品 S3 在刮擦样品表面前后都呈现特征色红色，在镍释放试验中也呈现出特征色，在进一步的检查铁离子的影响中，也呈现出特征色红色，在此我们能够确定该样品镍释放量检测结果为阳性；为了进一步确认检测结果，在确认试验中该样品呈现出特征的紫黑色，所以该样品检测结果为阳性。

此方法为定性实验，不能确认金属饰件的镍释放量一定大于 0.5μg/cm²/week，只能判断镍释放量可能大于 0.5μg/cm²/week。为了进一步确证，要再做相关定量的检测。

参考文献

[1] 皮嵩云，王艳，张玉莲. 低浓度镍对人体健康影响的探讨. 实用预防医学, 2006,13 (4) :969~970.

[2] 覃毅磊. 石墨炉原子吸收光谱法测定眼镜框镀层中的镍含量. 东莞理工学院学报，2005,12 (5) :91~92，96.

[3] 郭雅琳，张涛. ICP-AES 法检测服装附件中镍. 理化检验一化学分册,2003,39 (5) :267~268.

[4] CR 12471:2002:Screening tests for nickle release from alloys and coatings in items that come into direct and prolonged contact with the skin.

[5] 王继，魏清. 二价镍和二价铁溶液中镍含量的测定. 无机盐工业，2006,38 (8) :58~59.