

考察不同组成及制备工艺对合金饰品 镍释放量的影响

许菲菲^{1,2}, 江秀芹³, 柴明青², 姜士磊²

(1. 义乌出入境检验检疫局, 浙江 义乌 322000; 2. 义乌市检验检疫科学技术研究院, 浙江 义乌 322000;
3. 通标标准技术服务有限公司 青岛分公司, 山东 青岛 266101)

摘要: 镍被广泛应用于日常使用的合金饰品中, 镍的释放会引起皮炎等症状. 针对不同组成及制备工艺的合金饰品进行了镍释放量的考察, 表明相同基材的合金饰品, 随着镍含量的增加, 镍释放量增加; 相同镍含量的基材, 应用冲压工艺制备样品的镍释放量值低于失蜡浇铸工艺制备样品的镍释放量值. 贵金属的加入能有效抑制镍释放量.

关键词: 合金饰品; 组成; 制备工艺; 镍释放量

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2016)03-0148-04

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2016.03.004

Effects of Different Compositions and Preparation Methods on Nickel Release in Alloy Adornments

XU Fei-fei^{1,2}, JIANG Xiu-qin³, CHAI Ming-qing², JIANG Shi-lei²

(1. *Yiwu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Yiwu 322000, Zhejiang China;*

2. *Yiwu Inspection and Quarantine Academy of Science and Technology, Yiwu 322000, Zhejiang China;*

3. *SGS-CSTC Standards Technical Services Co Ltd, Qingdao 266101, Sandong China)*

Abstract: Nickel is widely used in a broad range of products. It is shown that when skin has contact with these materials on a daily basis may cause nickel allergy. In accordance with the different compositions and preparation methods for the preparation of alloy adornments, the nickel release was tested. The results suggested that the nickel release increases with the increasing nickel contents of the same base material alloy adornments, the nickel release of alloy adornments produced by stamping process is lower than those produced by the lost wax casting process with the same nickel content. The amount of nickel release is significantly affected by the addition of noble metals.

Key words: alloy adornment; composition; preparation methods; nickel release

镍是地壳中自然存在的金属元素, 因其良好的物理化学性能而被广泛应用于日常合金饰品制造. 长期佩戴这类合金饰品, 皮肤会吸收与其直接接触的含镍材料中释放出来的镍离子, 产生过敏, 进一步暴露于可溶性镍盐中会产生过敏性接触皮炎. 国内外针对镍释放量制订了各种规定和要求^[1-2]. 94/27/EEC 及 2004/96/EC 明确规定和人体皮肤长期直接接触的产品中镍的释放量不得超过 $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$. 同时规定耳朵或身体其它部位被刺

穿后, 穿刺类产品镍的释放不得超过 $0.2 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$. 各国在规定镍释放量限值要求的同时, 也出台了一些检测标准: EN1811-2011^[3]、EN12472-2005^[4]、GB/T19719-2005^[5]. 目前测定镍释放量主要使用原子吸收光谱法(AAS)^[6-7]和电感耦合等离子体光谱法(ICP)^[8]. 文献报道了应用 AAS 和 ICP 法测定仿真饰品中镍含量和镍释放量的检测方法及应用 AAS 法测定仿真饰品中镍释放量的不确定度评估. 文献^[9-10]研究了人工汗液成分和浓度、浸泡

收稿日期: 2016-05-16; 修订日期: 2016-06-29.

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局课题(基金项目编号: 2015IK298)

作者简介: 许菲菲(1982-), 女, 高级工程师, 主要从事小商品检测, E-mail: xufeizj@126.com.

温度及浸泡时间对饰品中镍释放的影响.

应用于合金饰品制备的原料种类繁多,不同的原料所应用的制造工艺不尽相同. 目前应用较为广泛的是锌铜合金,为达到仿银效果,在饰品制造过程会添加镍. 目前相关文献仅对镍释放量的检测方法 & 检测过程中的影响因素进行了报道,未见研究合金饰品的组成及生产工艺对镍释放量的影响. 本文应用电感耦合等离子体光谱法研究了合金饰品的组成、镍含量及生产工艺对镍释放量的影响,得出合金饰品镍释放量随组成及生产工艺变化的趋势,为根据合金饰品组成及工艺快速判断合金饰品的镍释放量是否会超出限量要求的研究奠定基础.

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

s20 型 PH 计,梅特勒-托利多国际股份有限公司;Agilent 720 型电感耦合等离子体光谱仪,美国安捷伦仪器有限公司;Wb/ob 型恒温调节水浴锅,德国 memmert 公司;带盖的容器:容器和盖均以不含镍且耐酸的非金属材料(如玻璃、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯等)制成. 样品用一个以上述材料制成的支架悬浮于人工汗液中,以免试样测试面积接触容器的底部或壁. 容器和支架的形状和大小的选择,应使用人工汗液能全部覆盖试样.

分析中所用的水为蒸馏水或去离子水或相当纯度的水;*DL*-乳酸、尿素、氨水、硝酸、十二烷基苯磺酸钠(烷基磺酸钠)、氯化钠,上海国药化学试剂有限公司,分析纯;镍标准溶液:1 000 mg/L,美国 NSI 公司,分析纯. 镍释放量标准片,RA20. 03. 03,德国制造,分析纯.

稀氨水,质量分数为 0. 01%, $\rho=0. 91\text{ g/mL}$;稀硝酸,质量分数为 0. 05%, $\rho=1. 40\text{ g/mL}$;脱脂溶液:将 5 g 十二烷基苯磺酸钠溶于 1 000 mL 水中制成.

1.2 缓冲溶液的制备

邻苯二甲酸氢钾标准缓冲液(pH 4. 00):精密称取在(115±5)℃下干燥 2~3 h 的邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)10. 12 g,加水使溶解并稀释至 1 000 mL.

磷酸盐标准缓冲液(pH 6. 86):精密称取在(115±5)℃下干燥 2~3 h 的无水磷酸氢二钠 3. 533 g 与磷酸二氢钾 3. 387 g,加水使溶解并稀释至 1 000 mL.

1.3 人工汗液的制备

将 1. 00 g 尿素、5. 0 g 氯化钠和 940 μL 乳酸加

入 1 000 mL 烧杯中,加入 900 mL 新制备的去离子水,搅拌至所有试剂完全溶解. 用新配制的缓冲溶液校准 pH 计. 将 pH 计电极浸入人工汗液,轻轻搅拌并逐滴加入稀氨水,直至 pH 值稳定在 $6. 50\pm 0. 10$. 将溶液移入 1 000 mL 容量瓶,并以去离子水定容至刻度线. 使用前,保证人工汗液的 pH 值为 $6. 50\pm 0. 10$. 测试溶液应在制备后的 3 h 之内使用.

1.4 样品的制备

按比例称取铜、锌、镍、金、银粉于中频感应设备中,加入惰性气体进行全程保护熔炼. 熔炼完成后,分别应用冲压工艺及失蜡浇铸工艺制成 $\Phi 20\times 1. 3\text{ mm}$ 的片状试样. 将制好的试样用酒精清洗,热风吹干.

1.5 检测

1.5.1 样品前处理

室温下将样品放在脱脂溶液中轻轻地旋转 2 min,取出后用去离子水冲洗并干燥. 脱脂之后,样品应用塑料镊子或干净的防护手套进行操作.

1.5.2 释放过程

释放过程参考文献[8],测试溶液的最后体积至少为 2 mL.

1.5.3 镍的测定

因全谱直读型 ICP 有很高的分辨率和色散率,减少了机械转动不稳定的影响,其检测速度、重复性、稳定性优于 AAS,故应用电感耦合等离子体发射光谱仪测定测试溶液中的镍含量.

按表 1 设置仪器条件,依次分析样品空白、测试样品和质量控制样品的溶液. 每次用 3 个相同的样品进行平行测定. 与试样同时进行空白试验,使用的容器、支架和试验过程完全相同,只是容器内不加试样. 使用等量的人工汗液和等量的蒸馏水冲洗.

表 1 仪器条件
Table 1 Conditions of instrument

项目	仪器参数
功率/KW	1. 10
等离子体流量/(L/min)	15. 0
雾化气压力/Kpa	200
观察高度/mm	10
读数时间/s	5
读数次数	3
辅助气流量/(L/min)	1. 50

1.5.4 镍释放量计算

样品的镍释放(d)表示每微克每平方厘米每星期 $[\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})]$,方程见式(1):

$$d = V \times (C_1 - C_2) / 1\,000\,a \tag{1}$$

式中: a 为试样测试面积, cm^2 ; V 为测试溶液的稀释体积, mL ; C_1 为一周后稀释的测试液中镍的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; C_2 为一周后空白溶液中镍的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$.

2 结果与讨论

2.1 不同组成对镍释放量的影响

合金饰品中镍质量分数的范围为 0% ~ 16%.

在不含贵金属金、银的合金组成中,保持铜在相近含量,镍含量逐渐递增,按比例调节锌含量. 在含贵金属金、银的合金组成中,保持金在相近含量,镍含量逐渐递增,按比例调节锌和铜含量. 不同组成的每个样品平行测定 3 次,取平均值,测试结果如表 2 所列、图 1 所示. 在测试过程中,对编号为 RA20.03.03 的镍释放量标准片[镍释放量的参考值为 $(0.4 \pm 0.2) \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$]进行测定,测试结果为 $0.335 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$,符合质量控制要求.

由表 2 和图 1 可知,同一基材的样品,随着镍含量的增加,镍释放量增大. 相同镍含量的样品,添加贵金属样品的镍释放量小于无贵金属样品的镍释放

表 2 不同组成对镍释放量的影响
Table 2 Effect of different compositions on nickel release

样品 编号	Au/%	Ag/%	Cu/%	Zn/%	Ni/%	镍释放量/ [$\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$]	RSD/%
1	76.3		17.9	2.0	3.8	0.25	4.2
2	74.1	/	12.1	9.4	4.4	0.33	3.8
3	75.7	/	14.0	3.3	7.0	0.43	3.0
4	75.3	/	9.9	3.9	10.9	0.75	3.4
5	75.6	2.1	15.3	2.1	4.9	0.28	2.9
6	/	/	73.8	23.6	2.6	1.02	4.9
7	/	/	74.3	21.5	4.2	1.6	3.7
8	/	/	75.1	19.5	5.4	2.9	3.3
9	/	/	74.2	17.7	8.1	4.8	3.5
10	/	/	73.2	16.0	10.8	6.7	3.4

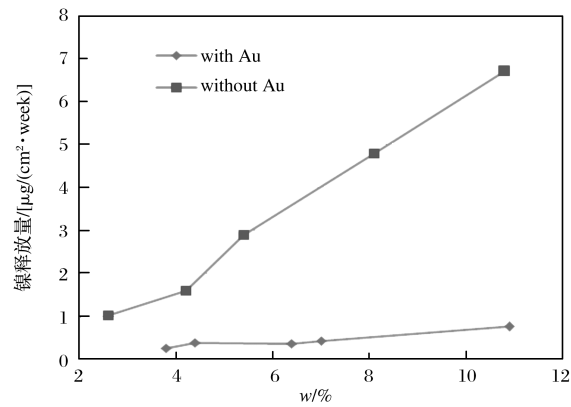


图 1 添加贵金属与不添加贵金属镍释放量比较图
Fig.1 Comparison of nickel release from alloy adornments with and without precious metals

量. 7 号与 1、2 号样品镍含量相近、9 号与 3 号样品镍含量相近、10 号与 4 号样品镍含量相近,但 7 号样品的镍释放量明显高于 1、2 号样品、9 号样品明显高于 3 号样品、10 号样品明显高于 4 号样品,其主要原因是 1、2、3、4 号样品中含有贵金属 Au. 贵金属的加入增加了原子间作用力,镍释放量明显被抑制. 根据图 1 可以看出,添加贵金属时,镍释放量明显被抑制.

2.2 不同工艺对镍释放量的影响

按 1.4 方法,根据冲压工艺和失蜡浇铸工艺对相似组成的原料进行熔炼制备,制成形状大小相同的样品,各工艺制备的每个样品平行测定 3 次,取平均值,结果如表 3 所列. 在测试过程中,对编号为

RA20.03.03 的镍释放量标准片[镍释放量的参考值为(0.4±0.2) μg/(cm²·week)]进行测定,测试结果为 0.354 μg/(cm²·week),符合质量控制要求.

表 3 不同工艺对镍释放量的影响
Table 3 Effect of different preparation methods on nickel release

工艺	Cu/%	Zn/%	Ni/%	镍释放量/ [μg/(cm ² ·week)]
冲压工艺	73.8	23.6	2.6	1.02
	74.3	21.5	4.2	1.60
	73.2	16.0	10.8	6.7
失蜡浇铸工艺	68.9	29.3	1.8	2.87
失蜡浇铸工艺	68.9	26.3	4.8	7.24
失蜡浇铸工艺	68.8	19.8	11.4	17.47

由表 3 可知,镍含量相近,失蜡浇铸工艺制备样品的镍释放量值高于冲压工艺制备的样品. 镍含量相近,失蜡浇铸工艺制备样品的镍释放量值高于冲压工艺制备的样品. 因冲压工艺制备的样品表面光滑、无空隙且致密坚硬能有效抑制镍释放,故相近镍含量的样品镍释放量低于失蜡浇铸工艺制备的样品.

3 结论

同一基材的样品,随着镍含量的增加,镍释放量增大. 相同镍含量的样品,添加金、银样品的镍释放量小于无贵金属样品的镍释放量. 镍含量相近,失蜡浇铸工艺制备样品的镍释放量值高于冲压工艺制备的样品.

参考文献:

[1] Thyssen J P, Menne T, Johansen J D. Nickel release from inexpensive jewelry and hair clasps purchased in an EU country - Are consumers sufficiently protected from nickel exposure [J]. Science of the Total Environment,2009,20:407.

[2] Bocca B, Forte G, Senofonte O. A pilot study on the content and the release of Ni and other allergenic metals from cheap earrings available on the Italian market[J]. The Science of the Total Environment,2007,388:1-3.

[3] 欧洲标准化委员会. EN1811-2011《直接和长期接触皮肤产品镍释放的参考试验方法》[S].

[4] 欧洲标准化委员会. EN12472-2005《用模拟磨损和腐蚀的方法 检测有涂层物品的镍释放》[S].

[5] 中国国家标准化管理委员会. GB/T19719-2005《首饰 镍释放量的测定 光谱法》[S].

[6] 孟建华,曹维宇,王震寰. 原子吸收光谱法测定首饰镍释放量的不确定度评定[J]. 分析测试技术与仪器,2012(18):29-33.

[7] 黄宗平、黄丽. 微波消解-原子吸收光谱法连续测定仿真饰品中铅镉镍含量[J]. 分析试验室,2012(31):29-31.

[8] 许菲菲,赵梅荣,朱隽. 电感耦合等离子体光谱法测定仿真首饰中镍释放量[J]. 化学分析计量,2012(11):37-39.

[9] 李桂华,何文军,程佑法. 人工汗液成分和浓度对饰品中镍释放的影响[J]. 黄金,2015(10):9-12.

[10] Feifei Xu, Meirong Zhao. A Study of the effects of nickel release in alloy products [J]. Analytical Methods,2013,5:2237-2240.

[11] 张文,路东琪. 电感耦合等离子体发射光谱法测定鳗鱼中的铅镉汞微量元素[J]. 分析试验室,2009(28):224-226.

[12] 钱栋,黄艺. 义乌仿真饰品行业发展探析[J]. 现代商贸工业,2010(20):102-103.

[13] 陈德文. 浅谈我国仿真饰品行业发展现状及对策建议[J]. 中国科技纵横,2010(10):98-99.