

人工汗液成分和浓度对饰品中镍释放的影响

李桂华^{1,2}, 何文军^{1,2}, 程佑法^{1,2}, 李建军^{1,2}, 祝培明¹

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心; 2. 山东省计量科学研究院)

摘要: 依据最新的欧盟标准 EN 1811:2011《对身体穿孔型组合饰品和其他与皮肤长期直接接触的制品中镍释放的参考测试方法》配制了 6 种不同浓度的人工汗液, 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定了 1 号 18K 金样品在 6 种人工汗液中溶出的镍质量浓度, 利用电化学工作站研究了 2 号 18K 金样品在 1 倍人工汗液和中性 0.5% NaCl 溶液的电化学行为。其研究结果发现: 人工汗液中对镍释放起主要作用的成分是 NaCl 中的 Cl^- , 其他成分(如乳酸和尿素)对镍释放的作用很小; 镍释放量随着人工汗液浓度的增加而增加, 主要是由于人工汗液中 Cl^- 含量的升高。

关键词: 人工汗液; ICP-MS; 镍释放; 电感耦合等离子体质谱法; 电化学工作站

中图分类号: TG 146.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-1277(2015)10-0009-04

doi: 10.11792/hj20151003

0 引言

在首饰行业中, 镍元素是最常用的合金化元素, 其不仅能提高 K 金的白度和亮度, 还能提高首饰的机械性能(如硬度)^[1-2]。然而, 镍元素易引起皮肤过敏问题(如红斑、丘疹、湿疹、皮肤瘙痒、炎症, 甚至溃烂), 严重影响人们的健康, 是一种常见的致过敏金属元素^[3-4]。为了降低镍元素对人体健康的危害, 欧盟和中国相继制定了相关标准, 现行的标准有 EN 1811:2011《对身体穿孔型组合饰品和其他与皮肤长期直接接触的制品中镍释放的参考测试方法》^[5]和 GB/T 19719—2005《首饰镍释放量的测定光谱法》^[6], 主要是通过限制镍释放量来规范首饰中镍过敏问题。而且, GB/T 19719—2005《首饰镍释放量的测定光谱法》标准是通过参考欧盟标准 EN 1811:1998《对直接插入并长期接触皮肤的制品中镍释放量的参考测试方法》^[7]制定的, 目前最新版的镍释放标准为 EN 1811:2011《对身体穿孔型组合饰品和其他与皮肤长期直接接触的制品中镍释放的参考测试方法》^[5]。依据 EN 1811:1998《对直接插入并长期接触皮肤的制品中镍释放量的参考测试方法》标准, 文献[8]研究发现: 样品表面处理方法和热处理技术对镍释放率影响显著, 粗糙表面比光滑表面释放更多的镍离子, 单相合金比双相合金具有较低的镍释放率, 但 800 °C 高温正火会加速镍释放率。

真实人体汗液是人体所分泌的含有皮肤的各种废物成分, 其中水分占 99.2%~99.7%, 余下的固

体成分包括 Na、Cl、K、Ca 等, 另外还包括少量尿素、乳酸等^[9]。由于气候和人类体质不同, 人体汗液的成分和浓度会略有不同, 而汗液成分和浓度对镍释放影响的相关报道也甚少。本文依据最新镍释放标准 EN 1811:2011《对身体穿孔型组合饰品和其他与皮肤长期直接接触的制品中镍释放的参考测试方法》, 采用电感耦合等离子体质谱仪和电化学工作站研究了人工汗液成分和浓度对饰品中镍释放的影响。

1 实验部分

1.1 实验设备

德国赛多利斯 PB-21 标准型 pH 计, 精度为 ± 0.01 ; 电热烘干箱, 温度控制 ± 1 °C。

美国 PerkinElmer 公司生产的 NexloN300X 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 工作条件为射频功率 1 300 W、等离子气流量 16 L/min、辅助气流量 1.4 L/min、雾化气流量 0.97 L/min、样品提升量 1.2 mL/min。

CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司生产。

1.2 样品与试剂

1.2.1 样品

1) 18K 金样品 1(用于人工汗液浸泡实验)为对镍释放量进行质量监控的 18K 金参考试片, 合金成分为 Au、Cu、Zn 和 Ni, 各元素质量分数分别为 76.43%、15.88%、1.81% 和 5.88%。其制备方式: ①在保护气体下, 用高频感应炉将 99.99% Au 和 CuZnNi 中间合金

收稿日期: 2015-08-26

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2012QK246)

作者简介: 李桂华(1982—), 女, 山东聊城人, 高级工程师, 博士, 从事贵金属检测工作; 济南市历下区千佛山东路 28 号, 山东省计量科学研究院珠宝中心, 250014; E-mail: guihual12@163.com

均匀熔融,倒入铸铁模内;②对铸件退火、冷轧加工成薄片,按形状和尺寸(直径 (12.0 ± 1.0) mm、厚度 (0.5 ± 0.1) mm、中间孔径 (1.0 ± 0.2) mm)冲压成型,并将金样品的棱角切削成圆弧面。

2) 18K金样品2(用于电化学实验)中Au、Cu、Ag、Ni和Zn的质量分数分别为75.01%、12.86%、4.23%、5.18%和2.67%。其制备方式:用氧气乙炔火枪将坩埚内的99.99% Au和CuAg、CuZnNi中间合金均匀熔融,倒入铸铁模内,冷却后退火,然后压成薄片。

1.2.2 试剂

分析纯氯化钠、尿素、乳酸、氢氧化钠和优级纯硝酸;镍标准溶液(中国计量科学研究院提供)质量浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。采用饱和空气去离子水(即水中空气达到饱和的一级去离子水),电阻率 $>18 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$ 。

1.3 实验过程

1.3.1 人工汗液的配制

1) 依据欧盟标准EN 1811:2011《对身体穿孔型组合饰品和其他与皮肤长期直接接触的制品中镍释放的参考测试方法》,配制浓度为1 mol/L和0.1 mol/L的氢氧化钠溶液。

2) 将6种不同质量、不同体积的试剂(尿素、氯化钠和乳酸)分别置于预先装有450 mL饱和空气去离子水的烧杯中,搅拌至所有试剂完全溶解。其不同浓度人工汗液成分见表1。

表1 不同浓度人工汗液的成分

序号	氯化钠/g	尿素/g	乳酸/ μL	试液名称
1	5.00	0.50	470 ± 10	2倍NaCl汗液
2	2.50	0.50	940 ± 20	2倍乳酸汗液
3	2.50	1.00	470 ± 10	2倍尿素汗液
4	1.25	0.25	235 ± 5	0.5倍汗液
5	2.50	0.50	470 ± 10	1倍汗液
6	5.00	1.00	940 ± 20	2倍汗液

3) 将校正过的pH计放到2)步骤的烧杯中,在轻轻搅拌过程中先用1 mol/L的氢氧化钠溶液将pH调至 5.50 ± 0.01 ,再向烧杯中逐滴加入0.1 mol/L的氢氧化钠溶液,直至pH稳定在 6.50 ± 0.01 ,然后将人工汗液转移至500 mL容量瓶中,用饱和空气去离子水定容,摇匀。

1.3.2 镍释放过程

1) 用移液管分别移取5 mL不同浓度的人工汗液至装有样品的带盖玻璃瓶内,每种浓度的人工汗液做2份平行实验,同时每种溶液做2份试剂空白实验。

2) 将密封好的玻璃容器放在电热烘干箱内,于 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 以下静置168 h后,将样品取出。为防止释放出的镍再沉淀,向浸泡液中加入1 mL稀硝酸,保证溶液中的硝酸体积分数为1%。

1.3.3 镍的测定

配制镍质量浓度分别为0,1,5,10,50,100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准系列溶液,采用ICP-MS测定,建立标准校正曲线。

1.3.4 极化曲线测试条件

应用线性扫描技术,扫描速度为1 mV/s;采用标准三电极测试体系:参比电极(饱和甘汞电极),辅助电极(铂片)和工作电极(样品);电解液为1倍人工汗液和中性0.5% NaCl溶液。为获得稳定的开路电位,样品测试前要在电解液中浸泡0.5 h;而且,非测试面用硅橡胶封闭。

2 结果与讨论

2.1 人工汗液成分对镍释放的影响

欧盟标准人工模拟汗液的4种成分为氯化钠、尿素、乳酸和氢氧化钠(调节汗液中的pH),由于汗液的pH为6.5,呈弱酸性,即表示氢氧化钠在汗液中与乳酸完全反应生成了钠离子和水,对镍释放不起作用。为了分析其他3种成分在样品的镍释放过程中何种成分起主要作用,除配制了标准人工汗液(即1倍汗液),还配制了3种不同浓度的人工汗液,分别将氯化钠、尿素、乳酸在人工汗液中的含量增加了1倍,将其命名为2倍氯化钠、2倍尿素和2倍乳酸人工汗液。采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测试了用上述4种人工汗液浸泡的18K金样品溶出的镍质量浓度。其测试结果见表2。

表2 样品在4种人工汗液中溶出的镍质量浓度

序号	试液名称	镍质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	2倍NaCl汗液	57.8	53.8
		49.8	
2	2倍乳酸汗液	33.6	29.7
		25.8	
3	2倍尿素汗液	32.1	33.4
		34.6	
4	1倍汗液	39.4	34.6
		29.9	

从表2可以看出:样品在2倍NaCl人工汗液中浸出的镍量最多,而在2倍乳酸、2倍尿素和1倍人工汗液中浸出的镍量比较接近;这说明在人工汗液中对镍释放起主要作用的成分是NaCl,即 Cl^- 。其主要

原因是在含有 Cl^- 的溶液中, Cl^- 会参与金属表面钝化膜的破裂过程: ①当 Cl^- 到达金属基体时会发生水解反应, 降低溶液局部的 pH, 使钝化膜产生水解^[10-11]; ②当 Cl^- 到达基体和钝化膜的界面之后, 由于 Cl^- 和钝化膜中的金属离子 M^{x+} 结合键较强, Cl^- 就会与金属离子 M^{x+} 结合成可溶性的金属氯化物 (MCl_x) 而溶解到溶液中, 导致钝化膜发生破裂^[12-13]。含镍铝基非晶合金在含有 Cl^- 溶液中经过电化学腐蚀, 表面点蚀中除了主要成分镍和氧, 还有少量的 Cl 元素存在; 这也证实了 Cl^- 引起点蚀^[14]。而且, Cl^- 含量越高, Cl^- 吸附量越多, 参与结合的金属离子 M^{x+} 就越多, 形成的点蚀会越多, 就会有越多的 MCl_x 溶解到溶液中^[15-16], 因此人工汗液中 NaCl 含量增加 1 倍后镍的溶出量增多。

标准人工汗液中的 NaCl 质量分数为 0.5% 时, 样品在 1 倍汗液和中性 0.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线见图 1。从图 1 可以看出: 样品在 1 倍汗液和 0.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位是相同的, 约为 -0.13 V; 钝化区间 (A-B 区间) 的电流密度 (i_p) 基本相同, 约为 10^{-6} A/cm^2 ; 但是, 自腐蚀电流密度 (i_{corr}) 不同, 分别为 $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 和 $6.6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 在 0.5% NaCl 溶液中的 i_{corr} 稍高。乳酸呈弱酸性, 因具有羟基是弱还原剂, 可能会将样品表面的金属离子 M^{x+} 还原成 M, 导致样品在人工汗液中的 i_{corr} 稍低。整体来说, 样品在人工汗液和中性 0.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性相似, 结合表 2 中的实验结果, 说明人工汗液中的其他成分 (乳酸、尿素) 对镍释放作用很小。

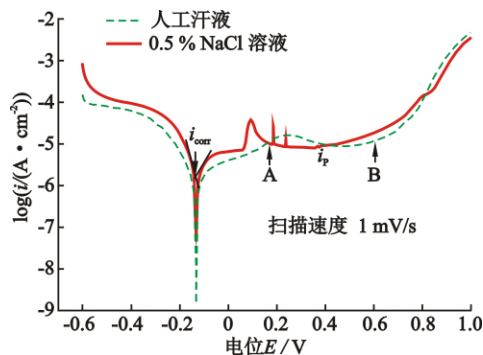


图 1 样品在 1 倍汗液和 0.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

2.2 不同浓度人工汗液对镍释放的影响

18K 金在 0.5 倍、2 倍人工汗液中溶出的镍质量浓度见表 3, 结合表 2 中 1 倍人工汗液中溶出的镍质量浓度发现: 人工汗液浓度越大, 镍释放量越多; 这主要是由于汗液中 NaCl 质量分数增加导致 Cl^- 增多引起的^[15-16]。2 倍人工汗液中溶出的镍质量浓度 (见表 3) 与 2 倍 NaCl 人工汗液中溶出的镍质量浓度 (见

表 2) 非常接近; 这再一次证实了乳酸和尿素对镍释放作用很小。

表 3 样品在 0.5 倍、2 倍人工汗液中溶出的镍质量浓度

序号	试液名称	镍质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	0.5 倍汗液	26.7	25.3
		23.9	
2	2 倍汗液	55.7	52.4
		49.0	

3 结论

采用 ICP-MS 法和动电位极化曲线研究了人工汗液的成分和浓度对饰品中镍释放的影响, 研究发现: ①对镍释放起主要作用的成分是 NaCl 中的 Cl^- , 而乳酸和尿素对镍释放作用很小。②人工汗液浓度越大, 样品的镍释放量越多; 这是由于人工汗液中的 Cl^- 含量增加导致的。

[参考文献]

- 宁远涛. 合金元素对 Au 的强化效应与应用[J]. 贵金属, 2002, 23(3): 51-56.
- Henderson S. White gold alloys: colour measurement and grading[J]. Gold Bull 2005 38(2): 55-60.
- Darlenski R, Kazandjieva J, Pramatarov K. The many faces of nickel allergy[J]. Int J Dermatol 2012 51(5): 523-530.
- Miao W D, Mi X J, Xu G D, et al. Effect of surface preparation on corrosion properties and nickel release of a NiTi alloy[J]. Rare Met, 2006 25(6): 243-247.
- European Committee for Standardization. EN 1811: 2011 Reference test method release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin[S]. Brossel: European Committee for Standardization, 2011.
- 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 19719-2005 首饰 镍释放量的测定 光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- European Committee for Standardization. EN 1811: 1998 Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin[S]. Brossel: European Committee for Standardization, 1998.
- Yuan Junping, Li Wei, Liu Wenming. Nickel release rate of 18K gold alloy for ornament[J]. Rare Met 2013 32(1): 33-39.
- 翟保京, 邓学进. 从三种人工汗液组成看汗光牢度评价标准[J]. 印染 2003 29(9): 36-37.
- Ningshen S, Mudali U K, Mittal V K, et al. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels[J]. Corros Sci 2007 49: 481-496.
- Olsson C O A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS[J]. Corros Sci 1995 37: 467-479.
- Gavele J R, Torrest R M, Carranza R M. Passivity breakdown, its relation to pitting and stress-corrosion-cracking processes[J].

- Corros Sci 1990 31:563-571.
- [13] Pistorius P C, Burstein G T. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate[J]. Corros Sci, 1992 33:1 885-1 897.
- [14] Li Guihua, Pan Shaopeng, Qin Jingyu, et al. Insight into thermodynamics and corrosion behavior of Al-Ni-Gd glassy alloys from atomic structure[J]. Corros Sci 2013 66:360-368.
- [15] 杨瑞成, 毕海娟, 牛绍蕊, 等. 温度和 Cl^- 质量分数对 304 不锈钢耐点蚀性能的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2010, 36(5): 5-9.
- [16] 杨立清, 张超, 肖俊生. NaCl 溶液浓度对 304 不锈钢腐蚀过程的声发射特征影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(12): 184-189.

Effect of composition and concentration of artificial sweat on nickel release

Li Guihua^{1,2}, He Wenjun^{1,2}, Cheng Youfa^{1,2}, Li Jianjun^{1,2}, Zhu Peiming¹

(1. National Gold & Diamond Testing Center; 2. Shandong Institute of Metrology)

Abstract: Artificial sweat with 6 different concentrations was prepared according to the latest version of European Standard EN 1811: 2011 (Reference test method for release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin). The nickel concentration of No. 1 18 carat gold sample dissolved in these artificial sweat was measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The electrochemical behavior of No. 2 18 carat gold sample in one time artificial sweat and neutral 0.5% NaCl solution was studied using electrochemistry workstation. The results show that the component of Cl^- in artificial sweat plays a major role in nickel release, other components such as lactic acid and urea has little effect on the release of nickel; with increasing concentration of artificial sweat, the nickel release rate increases, mainly due to the increase of Cl^- content in sweat.

Keywords: artificial sweat; ICP-MS; nickel release; inductively coupled plasma mass spectrometry; electrochemistry workstation

(编辑: 赵玉娥)

中国黄金集团公司举行院士专家座谈会

2015年9月29日,中国黄金集团公司在北京举行院士专家座谈会,深入探讨“实施创新驱动战略、增强科技创新实力、转变发展方式”的发展策略。受邀的11名院士专家,围绕会议主题积极建言献策,并针对“十三五”科技发展规划,提出了具体的意见和建议。众多见解和主张,对于推动中国黄金集团公司和中国黄金行业发展,将产生深远影响。

中国有色工程设计研究总院原总工程师罗中兴,中国科学院院士翟裕生,中国工程院院士陈毓川,中国工程院院士张懿,全国工程勘察设计大师蒋继穆,中国科学院院士翟明国,中国工程院院士邱冠周,中国工程院院士蔡美峰,中国科学院院士何满潮,中国地质大学(北京)校长、俄罗斯工程院院士邓军,中国有色工程设计研究总院教授级高级工程师董凤书,出席座谈会,并畅所欲言。

11名院士专家结合自己的研究领域,分别从升级企业发展战略、扩大资源占有、实施深部和边部地质探矿、加强采选冶技术创新、提高采选机械化水平、建设数字化矿山、建设安全环保绿色矿山、完善科技创新体制、加大科技人才培养、做好产学研用的有机结合等多个方面,提出了深度见解和新鲜观点。

中国黄金集团公司总经理、党委书记宋鑫,在致辞中指出,黄金企业的发展离不开科技创新的支撑和保障,更离不开院士专家的把脉和指路。

宋鑫介绍说,“通过深入开展优化‘五率’、降低‘五费’、降本增效活动,企业的成本管控意识逐渐增强,成本控制能力和企业核心竞争力逐步提升。但是,与国内一些大型的有色金属企业或跨国大型矿业公司相比,与我们建设世界一流矿业公司的奋斗目标相比,我们的科技创新整体水平仍然存在一定差距。”

宋鑫认为,主要表现6个方面:一是地质探矿应用基础理论研究能力较弱,重点成矿区域成矿规律研究及找矿预测研究不深入,科研团队人员及探矿技术和研究手段有限,地质探矿装备水平不高;二是一些企业的采掘设计不合理、采掘施工不规范、采矿方法不适用,特别是对外包施工队缺乏有效的技术指导和监督,导致矿石损失率、贫化率依然较高。深井开采中高温、通风、岩爆问题的解决,也刚刚开始探索,井下无人开采、溶浸开采等前沿技术还需进一步研究;三是选冶技术领先的优势正逐步减弱,虽然集团公司选冶技术总体仍处于领先水平,但国内其他大型黄金公司也正在迎头赶上,与集团公司的差距逐渐缩小。虽然我们建设了亚洲一流的金铜冶炼厂,但工艺流程和部分设备尚需继续优化;四是设备大型化、生产过程自动化及矿山数字化建设等方面存在较大差距,优化过程控制、提高大型设备运转率、节能降耗还有很大的进步空间;五是部分企业领导对科技创新重视不够,科技创新动力不足。领军科技人才少、科技投入少、企业技术管理水平低等问题依然存在,科技创新对企业降本增效的贡献度还应继续提升;六是中国黄金集团研究总院、长春黄金研究院和长春黄金设计院的作用未得到充分发挥。

宋鑫强调,实施创新驱动发展战略,增强科技创新实力是中国黄金集团公司转变经济发展方式的根本途径,是提升发展质量和效益、增强国际竞争力的动力源泉,更是稳步、健康发展的战略选择。

他表示,中国黄金集团公司邀请院士专家,在世界矿业领域的前沿科学技术,具有战略意义的重大科研项目立项,关键技术攻关,自主创新能力建设和创新型科技领军人才培养,以及争取和承担国家重大科技项目和重要科技成果鉴定等方面给予指导,并开展广泛深入的合作,大力推动中国黄金行业和矿业的科学、创新发展。

来源:中国黄金集团公司网 <http://www.chinagoldgroup.com/n4/n62/c52536/content.html> 2015-09-30