



关注玩具安全



全面解读欧盟玩具安全新指令

玩具中重金属检测全面解决方案

禹重科技® ÜZONGLAB

成分分析仪器|表面测试仪器|样品前处理仪器

ThermoFisher  
SCIENTIFIC

# 欧盟玩具安全新指令2009/48/EC EN71-3 部分

最严苛的玩具安全技术法规《欧盟玩具指令》（2009/48/EC）已于2009年6月30日正式发布，新旧指令的整体过渡期为2年，而其中的化学安全性能过渡期为4年，将于2013年7月20日生效。与88/378/EEC旧指令相比，新指令中的限值迁移元素范围由原来的8种扩大到19种，包括17种元素、Cr（III）/Cr（VI）和有机锡。同时将玩具材料分为三种类型，每种材料中迁移元素的限值各不相同（见下表）。对于三类材料相应地规定了样品前处理的方法，而且在指令的附件E和F中提出了常规元素和Cr价态及有机锡的推荐分析方法。

新指令根据玩具材料类别的不同设定不同的限量要求，共分成三类：干燥、易碎、粉状或易弯曲的玩具材料（一类）；液态或粘性材料（二类）；可刮去玩具材料（三类）。

玩具材料	一类	二类	三类
油漆涂层，清漆，涂料，印刷油墨，聚合物，泡沫海绵和类似涂层			X
聚合物和类似材料，包括多层材料，无论是否压在纺织品上，但不包括其它的纺织品			X
纸和纸板			X
纺织品，天然或合成的			X
玻璃，陶瓷，金属材料			X
其它材料，上色的或无色（例如木质纤维板，骨质和皮革）			X
压制的绘画材料，以微小或者类似的固体形式存在于玩具中（如彩色笔芯，粉笔，蜡笔）	X		
软性的可制模材料，包括可制模的黏土和石膏	X		
液体绘画材料，包括指画，水漆，涂料，水笔中的墨水和在玩具中的类似液体材料（如彩色泡泡，泡沫水）		X	
胶水棒		X	

在迁移元素限值中对二类材料要求最为严格，与88/378/EEC相比，常规迁移元素的限值要低几十倍，尤其是Cr（VI）限值为0.005mg/kg。

元素	2009/48/EC 迁移限量 (mg/kg)			88/378/EEC 迁移限量 (mg/kg)	
	第一类	第二类	第三类	除“造型粘土和指画颜料”	造型粘土和指画颜料
Al	5625	1406	70000	--	
Sb	45	11.3	560	60	60
As	3.8	0.9	47	25	25
Ba	4500	1125	56000	1000	250
B	1200	300	15000	--	
Cd	1.9	0.5	23	75	50
Cr（III）	37.5	9.4	460	60	25
Cr（VI）	0.02	0.005	0.2		
Co	10.5	2.6	130	--	
Cu	622.5	156	7700	--	
Pb	13.5	3.4	160	90	90
Mn	1200	300	15000	--	
Hg	7.5	1.9	94	60	25
Ni	75	18.8	930	--	
Se	37.5	9.4	460	500	500
Sr	4500	1125	56000	--	
Sn	15000	3750	180000	--	
Organic Sn	0.9	0.2	12	--	
Zn	3750	938	46000	--	

# 解读

赛默飞以科技创新为理念，针对玩具中的不同种类的重金属元素分析提出不同的解决方案。针对EN71-3指令中规定的各类样品材料迁移元素（17种元素总量），我们可提供iCAP 7000系列ICP光谱仪和iCAP Q ICP质谱仪进行元素测定。

针对玩具中最受关注的铬形态检测，赛默飞应对欧盟指令的推荐方法在建立了高效液相色谱（HPLC）和电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）联用方法上，更是全新推出了离子色谱（IC）和电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）联用技术，提高了玩具中铬形态检测的灵敏度，全面满足三种类型玩具中铬价态限值的要求。更值得一提的是，赛默飞创新性提出离子色谱配备紫外可见检测器实现对六价铬的分析，极大的降低了您的仪器成本。

**iCAP 7000系列等电感耦合离子体光谱仪** —— 双向观测兼顾主量和微量元素，快速常规元素分析工具

**iCAP Q系列电感耦合等离子体质谱仪** —— 痕量多元素快速检测，全面的联用技术

**ICS系列离子色谱** —— 来自世界领导者的标准，先进的重金属元素价态分离系统

**液相色谱** —— 独具特色的液相色谱系统，全面的UHPLC技术

**样品制备** —— 更短的时间，更出色的萃取

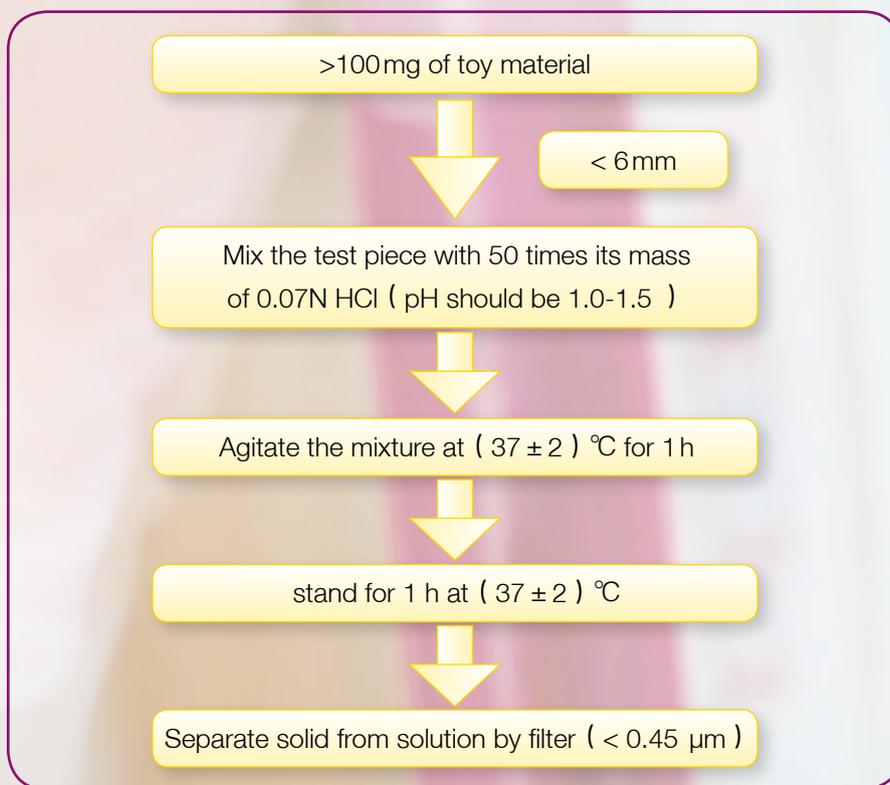
## 赛默飞玩具中重金属检测全面解决方案



# iCAP 7000系列 ICP-OES和iCAP Q ICP-MS

## 测定17种元素迁移量

EN71-3 指令中规定了各类样品材料迁移元素（17种元素总量）的前处理方法：



模拟迁移过程 17 种元素迁移量的前处理方法

按照EN-71附录方法，使用iCAP 7000系列 ICP光谱仪和iCAP Qc ICP质谱仪对0.07mol/L的盐酸进行17种元素的测定。ICP采用轴向观测方式，对于载气流量和功率进行了最佳化。ICP-MS采用单KED模式测定，包括B和Al，既可消除基体对As、Cr等干扰，又可避免测定模式切换而节省分析时间。两种仪器测定条件见下表：

Parameter	ICP-MS	ICP-OES
Nebuliser	PFA concentric nebulizer	glass concentric nebulizer
Spray Chamber	peltier cooling quartz cyclonic	quartz cyclonic
RF Power	1550W	1150W
Plasma Argon Flow	14L/min	12L/min
Nebuliser Argon Flow	1.0L/min	0.7L/min
Aux. Argon Flow	0.78 L/min	0.5L/min
Injector	2.0 mm i.d. Quartz	2.0 mm i.d. Quartz
Mode	KED	Axial Simultaneous
Total Acquisition Time	70s	15s*3 repeats
CeO <sup>+</sup> /Ce <sup>+</sup>	<2%	
KED Gas	Helium	
KED Gas Flow	4.5 mL/min	



按照指令附录要求的工作曲线配置校准点，在上述仪器条件下做线性回归，回归系数在R值为0.9995 ~ 0.9999。两种方法的LOD和LOQ见下表：

Element	ICP-OES		ICP-MS	
	LOD ( mg/kg )	LOQ ( mg/kg )	LOD ( mg/kg )	LOQ ( mg/kg )
Aluminium ( Al )	0.061	0.122	0.004	0.008
Antimony ( Sb )	0.09	0.18	0.0002	0.0004
Arsenic ( As )	0.094	0.188	0.0001	0.0002
Barium ( Ba )	0.009	0.018	0.00005	0.0001
Boron ( B )	0.018	0.036	0.009	0.018
Cadmium ( Cd )	0.002	0.004	0.00003	0.00006
Chromium ( Cr ) ( combined )	0.014	0.028	0.0001	0.0002
Cobalt ( Co )	0.015	0.03	0.00003	0.00006
Copper ( Cu )	0.018	0.036	0.0003	0.0006
Lead ( Pb )	0.062	0.124	0.00003	0.00006
Manganese ( Mn )	0.002	0.004	0.00006	0.00012
Mercury ( Hg )	0.035	0.07	0.00008	0.00016
Nickel ( Ni )	0.009	0.018	0.0003	0.0006
Selenium ( Se )	0.125	0.5	0.002	0.004
Strontium ( Sr )	0.0005	0.001	0.00003	0.00006
Tin ( Sn )	0.031	0.062	0.0004	0.0008
Zinc ( Zn )	0.005	0.01	0.001	0.002

iCAP 7000系列 ICP-OES的从方法定量下限看，无论是iCAP 7000 ICP-OES还是iCAP Qc ICP-MS都能够满足指令中二类样品的测定限量要求。iCAP Qc ICP-MS各元素的检出限均超过了指令附录中的数值。ICP-OES对10 µg/L标准点进行回测和稳定性测试，回收率在85 ~ 115%，RSD%为1 ~ 5%。ICP-MS对1 µg/L ( B和Al为5ug/L ) 标准点进行回测和稳定性测试，回收率为90 ~ 110%，RSD%为1 ~ 3%。

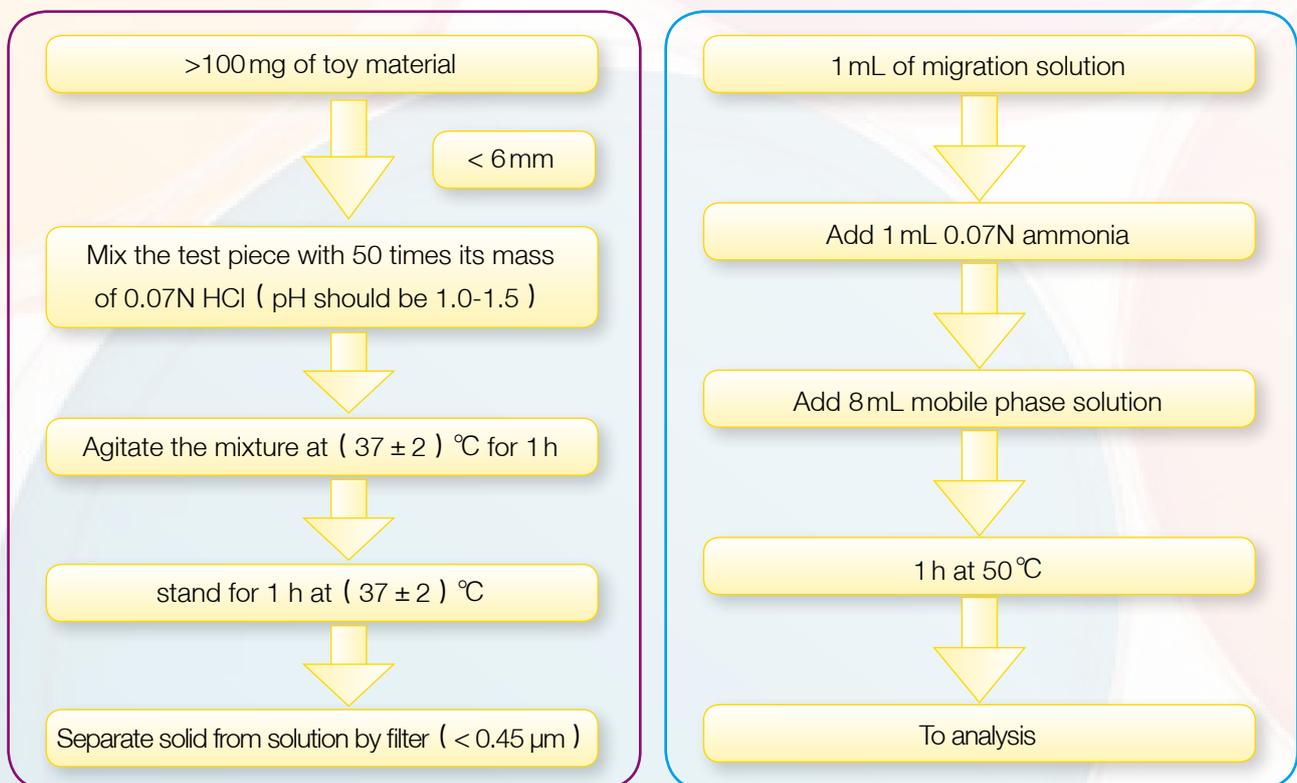


# Cr的形态分析

## 反相离子对HPLC-ICP-MS测定Cr ( III ) 和Cr ( VI )

欧盟EN71-3指令中建议采用LC-ICP-MS法进行玩具样品中铬形态分析，用C8柱进行分离，然后结合ICP-MS方法实现指令中对铬形态限量的检测要求。按照EN71-3附录建议方法，采用Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000液相色谱分离，以Thermo Scientific iCAP Qc ICP-MS作为高灵敏度元素检测器，检测从HPLC洗脱的Cr形态。iCAP Q具有专利Flatapole碰撞反应池QCell，本实验使用单氦气作为动能歧视效应（KED）的碰撞气体，选择性地有效抑制了 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ， $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ， $^{17}\text{OH}^{35}\text{Cl}^+$ 对 $^{52}\text{Cr}^+$ 的干扰，同时能保持相联设备（HPLC-ICP-MS）的高灵敏度。实验中直接将柱子出口与雾化器相联完成仪器之间的联用。同时用通讯电缆连接到iCAP Q ICP-MS的I/O面板，建立双向触发。使用Thermo Scientific Qtegra控制软件的tQuant功能实现全部定量分析（峰面积积分、浓度、校准曲线拟合等）。

### 样品前处理方法和标准溶液制备：



上图为Cr ( VI ) 的推荐前处理方法操作步骤

### 标准曲线推荐配置方法如下：

分别取1000 mg/L 的Cr ( III ) 和Cr ( VI ) 配置成1mg/L标准储备溶液，其中Cr ( III ) 中加入0.76 mg/mL EDTA ( 2Na ) ，调节pH至7.1，然后将此Cr ( III ) 标准溶液放在50°C水浴中加热3小时。测定时用流动相逐级稀释1mg/L标准储备溶液配置成0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液，作校准溶液，以流动相作为空白。

### 色谱条件

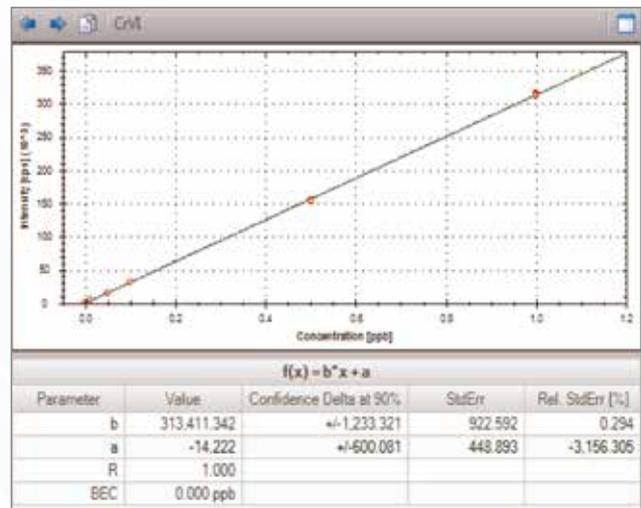
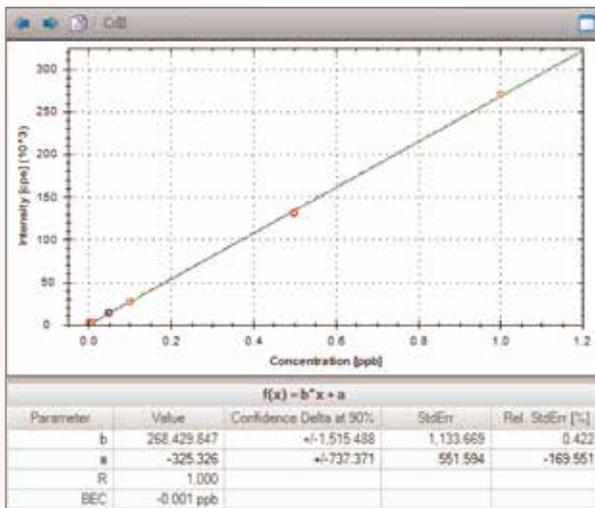
柱子	Thermo Scientific Sycronis C8 ( 4.6*150mm )
洗脱	等度
流动相	0.6mmol EDTA ( 2Na ) ; 20mmol 乙酸铵; 0.75mL四丁基氢氧化铵10%水溶液; 2%甲醇定容至1000mL; 用氨水调pH=7.1左右
流速	1.2mL/min
进样体积	200 $\mu\text{L}$
持续时间	250s



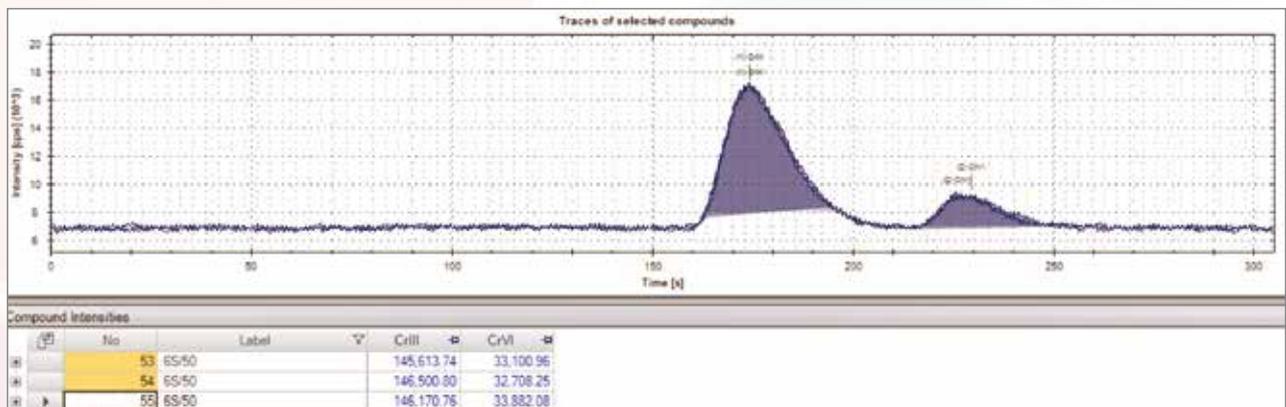
### 仪器参数

仪器参数	设置值	仪器参数	设置值
RF 功率 (W)	1550	Q Cell 气体 (mL/min)	4.5 (He)
冷却气 (L/min)	14	KED 电压 (v)	4
辅助气 (L/min)	0.8	驻留时间 (ms)	200
雾化气 (L/min)	1.1	分析质量数	52Cr

### 0.01、0.05、0.10、0.50、1.00µg/L Cr (III) 和 Cr (VI) 的校准曲线



### 实际样品稳定性测试：样品三次测试色谱重叠图及积分值



**结果表明：**按照 EN71-3 附录推荐方法，采用 C8 色谱柱，以四丁基氢氧化铵作为离子对试剂，其方法检出限可以达到 0.01 µg/L，以 500 稀释倍数换算到样品中的测定下限为 5 µg/kg，优于指令附录中的 26 µg/kg，加标回收率 80 ~ 99%。可以满足玩具中三类和一类样品中 Cr (VI) 的 20 和 200 µg/kg 的要求。

# Cr的形态分析

## 离子色谱IC-ICP-MS测定Cr ( III ) 和Cr ( VI )

在最新版EN71-3指令中推荐方法能分析提取液中Cr ( III ) 和Cr ( VI ) ， 但仅能满足III类样品的限量要求， 其定量限高于I、II类玩具样品的限量要求。并指出能符合条款8和9的其它分析方法， 如IC-UV-Vis和IC-ICP-MS也可用于该指令相关测试。

本方法采用全惰性PEEK材料的ICS-1100离子色谱仪与iCAP Qc ICP-MS联用，使用AG7阴离子保护柱，可以在120秒内快速分离Cr ( III ) 和Cr ( VI ) ， 同时提高了检测灵敏度，使Cr ( VI ) 的检出限可达5ng/L。

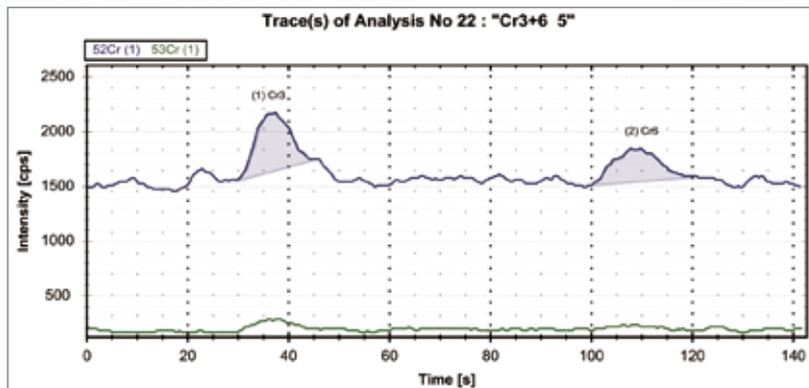
样品和标准制备等同于指令推荐的方法。

### 色谱条件

色谱柱	Dionex IonPac AG7 4*50mm
流动相	0.6 mmol EDTA ( 2Na ) 、0.07mol NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 、定容至1000mL去离子水中，用氨水调pH至7.1左右
洗脱方式	等度
流速	1.0mL/min
进样体积	200μL
持续时间	150s

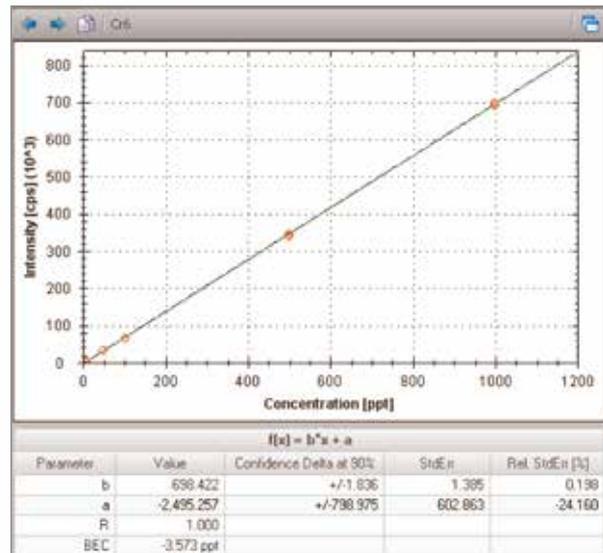
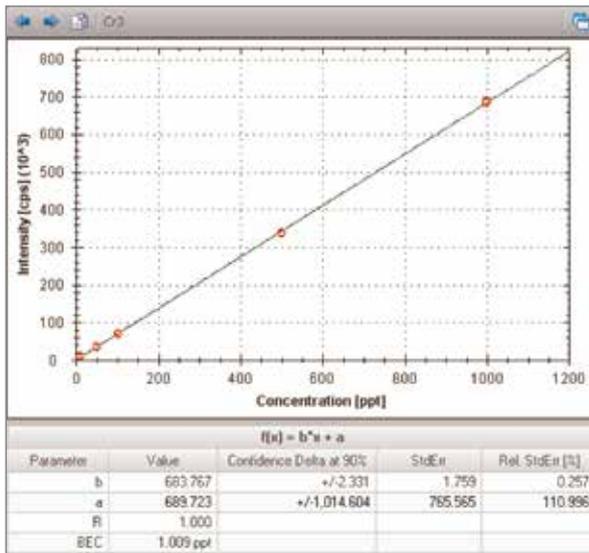
### 仪器参数

仪器参数	设置值	仪器参数	设置值
RF功率 ( W )	1550	Q Cell 气体 ( mL/min )	3.5 ( He )
冷却气 ( L/min )	14	KED 电压 ( v )	3
辅助气 ( L/min )	0.8	驻留时间 ( ms )	200
雾化气 ( L/min )	1.15	分析质量数	52Cr



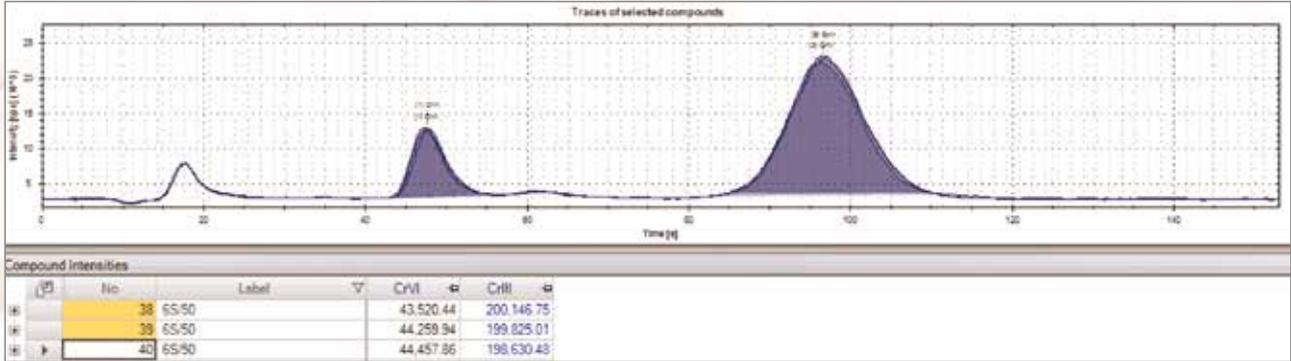
0.005μg/L Cr ( III ) 和Cr ( VI ) 的色谱图，信噪比 S/N >3

### 0.005、0.010、0.050、0.10、0.50、1.00μg Cr ( III ) 和Cr ( VI ) 的校准曲线





### 实际样品稳定性测试：样品三次测试色谱重叠图及积分值



**结果表明：**IC-ICP-MS 联用，比较指令推荐方法具有 Cr ( III ) 和 Cr ( VI ) 分离度好，检出限更低，测定速度快的特点，能够满足二类玩具 0.005mg/kg 的 Cr ( VI ) 检测的要求

## HPLC-ICP-MS搭配离子色谱柱

### 分析二类玩具样品中的Cr ( VI ) 方法

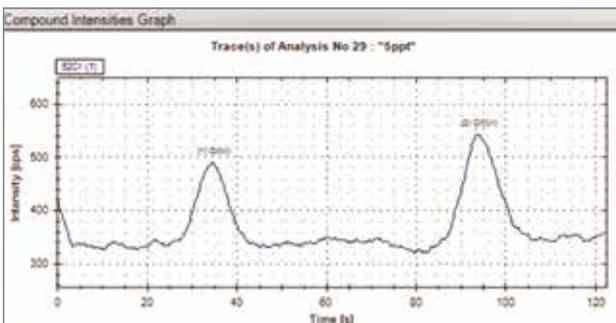
本方法采用钛钢合金高效液相色谱与iCAP Qc ICP-MS联用技术搭配离子色谱柱达到Cr ( III ) 和Cr ( VI ) 同时分离，并且为了满足二类玩具样品要求在进样量仅100μL的条件下，Cr ( VI ) 的检出限可达5ng/L。

#### 色谱条件

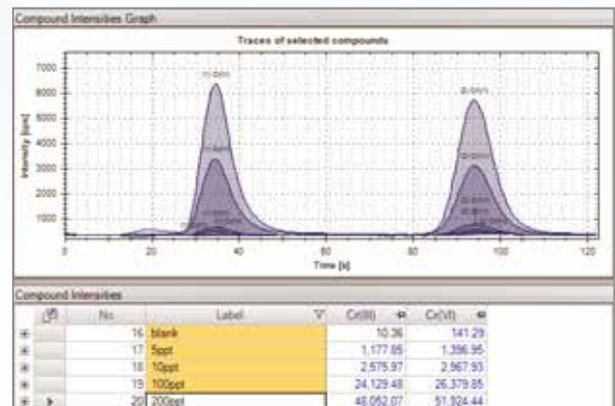
色谱柱	Dionex IonPac AG7 4*50mm
流动相	0.6 mmol NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 、定容至1000mL去离子水中，用氨水调pH至7.1左右
洗脱方式	等度
流速	1.2mL/min
进样体积	100μL
持续时间	120s

#### 仪器参数

仪器参数	设置值	仪器参数	设置值
RF功率 ( W )	1550	Q Cell 气体 ( mL/min )	3.5 ( He )
冷却气 ( L/min )	14	KED 电压 ( v )	3
辅助气 ( L/min )	0.8	驻留时间 ( ms )	200
雾化气 ( L/min )	1.15	分析质量数	52Cr



0.005μg/L Cr ( III ) 和 Cr ( VI ) 的色谱图，信噪比 S/N > 5



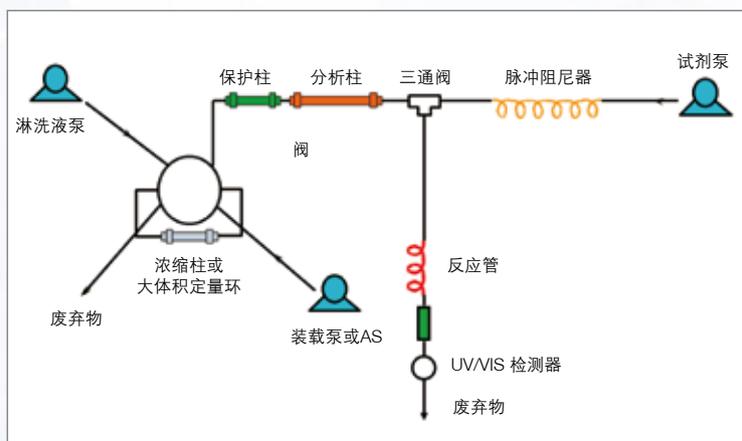
5、10、100、200ng/L Cr ( III ) 和 Cr ( VI ) 的色谱图叠加图

# 离子色谱-柱后衍生紫外检测法 (IC-UV)

## 测定玩具样品中Cr(VI)

美国EPA标准已经规定水体中三价铬和六价铬的分离检测使用赛默飞公司的离子色谱分离-柱后衍生紫外可见检测技术检测。针对玩具材料这种更复杂和要求更高的检测要求，我们开发出成本低廉，稳定可靠的IC-UV方法，检测条件如下：

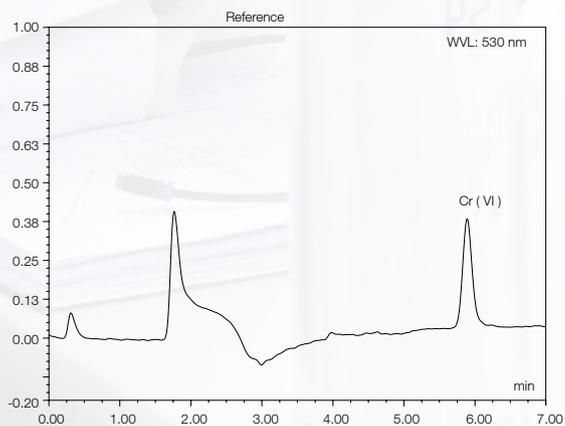
仪器	ICS系列离子色谱系统+AXP泵+柱后衍生装置+紫外可见检测器（见图）
分析柱	IonPac AS7（4mm × 250mm）
保护柱	IonPac NG1（4mm × 50mm）
流动相组成	250 mmol/L (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /100 mmol/L NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, 1.0mL/min
柱后衍生试剂	2mmol/L DPC/10% 甲醇/1.0N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ，流速为0.5mL/min，
反应管体积	750μL
进样量	1200μL
柱温	30℃
检测方式	紫外可见检测器，530nm检测



离子色谱柱后衍生紫外检测系统结构图

### 样品前处理

按照EN-71附录要求准备样品，按其提取样品的要求，用0.07N HCl 37℃提取1小时。浓氨水与水按1：1稀释配成溶液B。提取的样品5mL 加入溶液B 70μL，摇匀，pH试纸测试pH值在7-9之间。

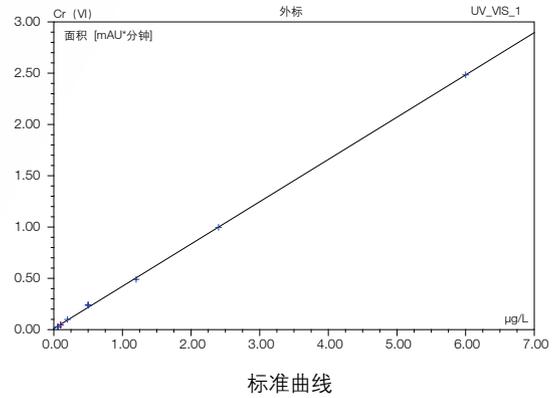


0.1 μg/L 六价铬标准溶液色谱图



### 线性与检出限

配制浓度分别为0.05、0.10、0.20、0.5、1.0、2.0、5.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，分别进样。以标准溶液的质量浓度为横坐标，相应峰面积为纵坐标绘制标准曲线。标准曲线如右图所示。相关系数为0.9997，具有极好的线性。以3倍基线噪音算，直接进样的检测限为0.01 $\mu\text{g/L}$ 。



### 精密度

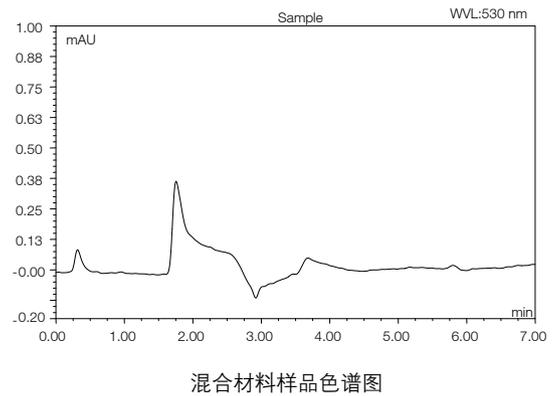
0.4 $\mu\text{g/L}$ 标准样品连续6次进样测定，保留时间的RSD为0.07%，峰面积的RSD为0.94%，表明低浓度样品连续进样保留时间及峰面积均可保持较好的重复性。

### 实际样品的分析及加标回收率

利用上述方法，我们对实际样品进行分析，结果如下表所示。平均加标回收率为98.23%，准确性良好。样品及样品加标色谱图见右图。

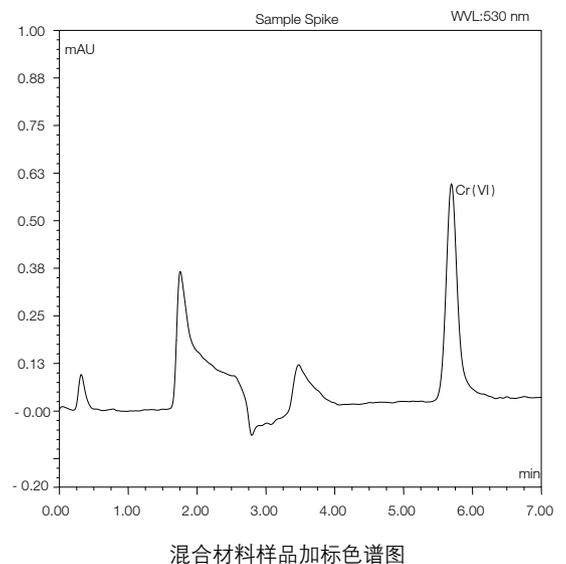
样品测定及加标回收率实验结果

样品名称	含量 $\mu\text{g/L}$	加标量 $\mu\text{g/L}$	测得值 $\mu\text{g/L}$	回收率%
透明塑料	n.a.	0.4604	0.4484	97.39
蓝色布料	n.a.	0.5088	0.5030	98.86
浅黄色液体	n.a.	0.4887	0.4884	99.94
白色布料	n.a.	0.4353	0.4290	98.55
纸卡白色涂层	n.a.	0.5148	0.5010	97.32
银色金属	0.3361	0.4782	0.8015	97.32



### 结果表明：

使用IonPac AS7柱，硫酸铵和氨水做淋洗液淋洗，可以分析玩具材料样品中 $\mu\text{g/kg}$ 级别的六价铬，检测限可达1 $\mu\text{g/kg}$ ，完全满足玩具中六价铬的检测要求。



# 将仪器管理交给我们， 您只需专注科学

当您购买了Thermo Scientific产品时，您也同时获得了令人放心的服务，因为一支庞大的服务专家团队将支持您取得长期的成功。我们将一直致力于帮助我们的客户提高实验室生产效率，让您更专注于分析及研究工作。

让我们的专业助您取得成功！



禹重科技® UZONGLAB

成分分析仪器 | 表面测试仪器 | 样品前处理仪器

上海市闵行区春申路2525号芭洛商务大楼  
电话：021-8039 4499 传真：021-5433 0867  
上海|北京|沈阳|太原|长沙|广州|成都|青岛|香港  
全国销售和售后服务电话：400-808-4598

邮编：201104, China  
邮箱：shanghai@uzong.cn

更多信息请访问：www.uzong.cn

ThermoFisher  
SCIENTIFIC



了解我们



微信公众号