

离子色谱-电感耦合等离子体质谱 (IC-ICPMS) 联用 同时测定玩具中可迁移 Cr (III)与 Cr (VI)

青岛盛瀚色谱技术有限公司

标准解读

铬是一种具有多价态的金属，最常见的有 Cr (III) 和 Cr (VI)，其中 Cr (VI) 毒性是 Cr (III) 的 100 倍以上，对人类、动物及水生生物均有非常大的毒害作用，被国际癌症研究署 (IARC) 列为一级致癌物。

2009/48/EC 一直被业界认为是目前“国际上要求最为严格的玩具安全技术法规”，所有进入欧盟市场的玩具无一例外地要首先满足该指令要求，基于各类技术手段的提升及风险评估机制的健全，自 2011 年 7 月生效以来，2009/48/EC 进行了多次更新。

2019 年 4 月欧洲标准化委员会 (CEN) 发布了最新的玩具安全标准 EN 71 第 3 部分：特定元素的迁移的 2019 版 (EN71-3 : 2019)，用于替代 EN 71-3 : 2013 + A3 : 2018。该新版本将被赋予欧盟各国国家标准的地位，与其冲突的国家标准将最晚在 2019 年 11 月 18 日前被取代。

此次标准最大的变化是对第 III 类玩具材料：可以刮削的玩具材料 (表 1 所示材料类别) 中六价铬的限量做了很大程度的降低，从之前的 0.2mg/kg 降低至 0.053mg/kg (表 2 所示限量指标)，换算到实际检测溶液中含量低至 ng/L 级别，超出了光谱的检测能力，因此检测灵敏度更高的色谱-无机质谱联用成为六价铬分析的首选方法。

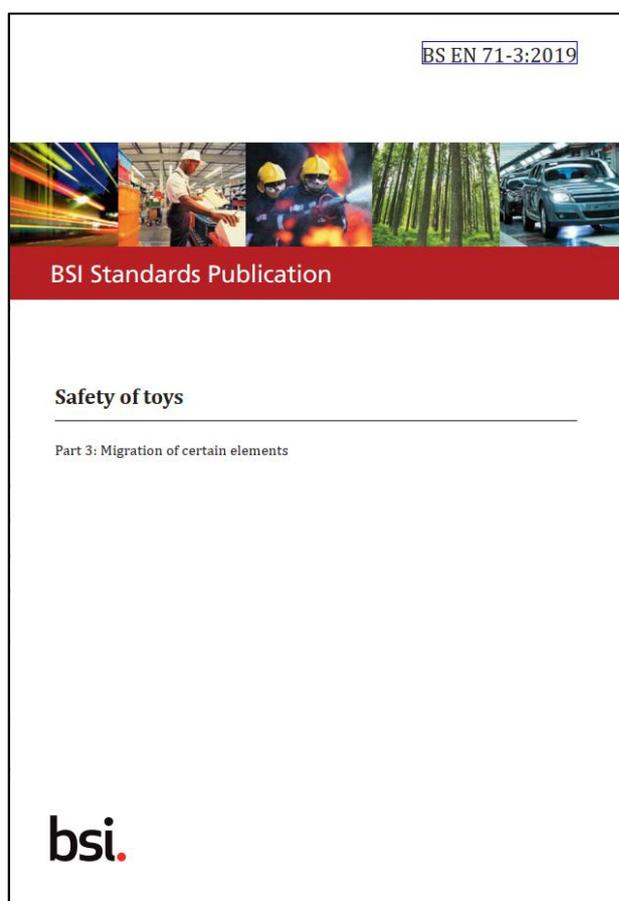


表 1 已确定的材料类别对照表

玩具材料	第 I 类	第 II 类	第 III 类
油漆、清漆、生漆、印刷油墨、聚合物、泡沫的涂层及类似的涂层			X
聚合物和类似材料，包括有或无纺织物增强的层压材料，但不包括其他纺织物			X
纸和纸板			X
天然或合成纺织物			X
玻璃、陶瓷、金属材料			X
木材、纤维板、硬质板、骨头、皮革及其他固体材料			X
压缩颜料片，会留下痕迹的材料或玩具中以固体形式存在的类似材料（如彩色铅笔芯、粉笔、蜡笔）	X		
软性造型材料，包括造型黏土和石膏	X		
液体颜料，包括指画颜料、清漆、生漆、笔中的液体墨水及玩具中以液体形式存在的类似材料 [如史莱姆 (Slime)、泡泡水]		X	
固体胶水		X	

表 2 玩具材料的迁移限量

元素	迁移限量		
	第 I 类 mg/kg	第 II 类 mg/kg	第 III 类 mg/kg
铝	5 625	1 406	70 000
铈	45	11.3	560
砷	3.8	0.9	47
钡	1 500	375	18 750
硼	1 200	300	15 000
镉	1.3	0.3	17
三价铬	37.5	9.4	460
六价铬	0.02	0.005	0.2 / 0.053 ^a
钴	10.5	2.6	130
铜	622.5	156	7 700
铅	2.0	0.5	23
锰	1 200	300	15 000
汞	7.5	1.9	94
镍	75	18.8	930
硒	37.5	9.4	460
锶	4 500	1 125	56 000
锡	15 000	3 750	180 000
有机锡	0.9	0.2	12
锌	3 750	938	46 000

^a 第 III 类玩具材料（可刮取玩具材料）的六价铬迁移限量已由委员会指令 EU 2018/725 修订。新限量（0.053 mg/kg）的生效日期为 2019 年 11 月 18 日，在此日期前，适用 0.2 mg/kg 限量。



此针对六价铬的检测，EN 71-3:2019 版还有以下几个方面的变动：

- (1) 明确了迁移及分析过程中 pH 的调节步骤。此次版本更新对样品前处理过程中 pH 的调节步骤规定的更加详细和具体。
①迁移前-检查 pH 值：对于同批试样（即同一时间进行迁移程序的试样）中的每种材料类型，应检查并测量其中至少一个溶液的 pH 值。如果测得的 pH 值小于 1.10 或大于 1.30，还应检查该批试样中此类型材料的所有剩余溶液；
②迁移后-调节 pH 值：完成迁移后应进行 pH 值检查，以确保在整个迁移过程中保持正确的 pH 值；
③进样前-中和迁移液：移取迁移溶液和氨水溶液，加入流动相后完全混匀。检查所得溶液的 pH 值，必要时使用合适浓度的氨水溶液或盐酸溶液将 pH 值调整至 7.5 ± 0.5 。
- (2) 检测方法的变更。六价铬的检测从原来的反向色谱原理分离三价铬与六价铬，变更为基于离子交换原理实现，并利用离子色谱或生物惰性液相与 ICP-MS 联用进行检测的方法。
- (3) 三价铬定量方法的变更。上一版本 EN 71-3 中，三价铬和六价铬同时进行分析和定量，最新版本标准变更为三价铬的含量由总铬含量减去六价铬含量计算得出。
- (4) 检出限和定量限的变更。上一版本中对六价铬的检出限规定为 0.026mg/kg，更新后检出限为 0.00075mg/kg，此次变更之后，使得此标准可以满足所有类别材料中六价铬的分析（虽然 II 类材料中六价铬的检出限为 0.005mg/kg，但在前处理过程中需要稀释 125 倍，而 III 类材料需要稀释 1250 倍，所以两者检出限接近）。

新旧标准主要技术变化情况如表 A.1 所示：



表 A.1 本欧洲标准与前一版本之间的主要技术变化

章节/段落/表/图	变化内容
3	新增了样品和实验室样品的术语和定义，删除了检出限、定量限和其他材料（无论可否浸染色）的术语和定义。
4	修改了表 2 中第 III 类材料的六价铬限量，以便和新的法定限量保持一致。
6	修改了试剂和仪器清单
7	为了便于标准的使用，修改并重新编写了取样和样品制备程序，特别是取消了筛分的要求，同时删除了关于试验筛要求的附录（前一版本附录 C）。此外，还对除蜡程序进行了修订。
8	修改了迁移程序，引入了迁移前后均须进行 pH 值检查的详细流程。
9	修改了迁移溶液的稳定性。将测试方法（包括附录 E、附录 F 和附录 G）的附录性质改为规范性。引入了修改附录中的规范性方法和使用代替方法的性能要求。
10	修改了计算方法，特别是三价格的计算方法改为由总铬浓度中减去六价铬浓度。
11	根据测试方法的确认结果，特别是实验室间比对的结果，引入了方法性能数据。
附录 B	新引入了一个含有方法开发信息的资料性附录。
附录 C	新增了一个含有再现性评估数据的资料性附录。
附录 D	新增了一个关于使用目视粒径比较材料的附录。
附录 E	对常规元素的测试方法作了细微修改。
附录 F	使用六价格的测试方法代替了三价格和六价格的测试方法，该方法可以满足所有材料类别的六价铬限量要求。
附录 G	修改了有机锡的测试方法。
附录 H	修改了关于原理的多项内容，新增了取样和除蜡的原理。
注： 以上仅列出了相对前一版本的主要技术变化，并未列出相对前一版本所有细节修改。	



传统液相色谱泵头以及阀材质为不锈钢材质，含有 10%-20%的 Cr，可能导致检测背景高，出现无法准确进行低浓度六价铬定量的情况。生物惰性液相虽然可以避免这种现象的出现，但其价格高昂。全 PEEK 材质的离子色谱仪在六价铬的分离上与生物惰性液相无差异，其凭借其低成本优势，成为 EN71-3:2019 六价铬分析的首选。

本文采用盛瀚 CIC-D120 型离子色谱仪与安捷伦 Agilent 7800 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪联用，依据欧盟 EN 71-3:2019 标准，实现对玩具中 Cr(III)与 Cr(VI)的分离和检测。

仪器配置及测试条件



图 1 盛瀚 CIC-D180 离子色谱仪+安捷伦 Agilent 7800 ICP-MS

离子色谱仪器参数

淋洗液：75 mmol NH_4NO_3 ，用氨水调节 pH 值至 7.1 左右

淋洗方式：等度洗脱

流速：0.8 mL/min

进样体积：100 μL

ICP-MS 仪器配置及参数

ICP-MS 需具备配套软件的高级采集 (TRA) 和色谱软件功能。



参数设置根据不同型号产品分别进行设置。

分析质量数： ^{52}Cr

反应模式：He 碰撞模式

试剂及标准溶液

1. Cr(III)与 Cr(VI)标准溶液：市售有证标准溶液
2. 浓氨水：优级纯
3. 浓硝酸：优级纯
4. 超纯水：电阻率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C)

结果与讨论

1、工作曲线

工作曲线范围 :5ppt、10ppt、20ppt、50ppt ,Cr(III)与 Cr(VI)在工作曲线范围内线性良好 , R^2 均大于 0.999。

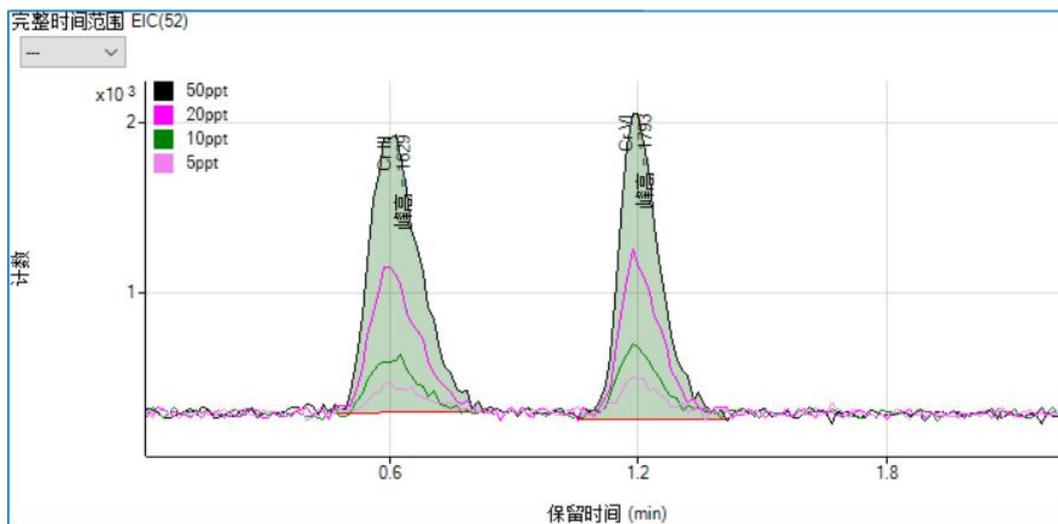


图 2 5ppt-50ppt 工作曲线叠加图



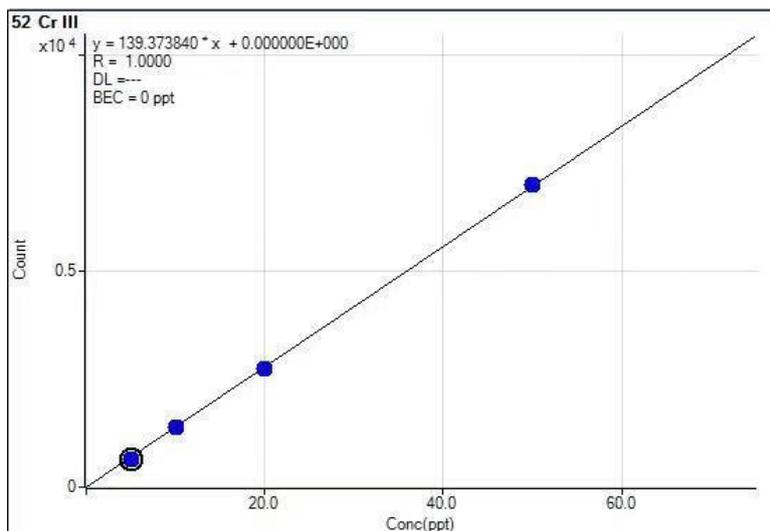


图 3 Cr (III) 标准工作曲线图

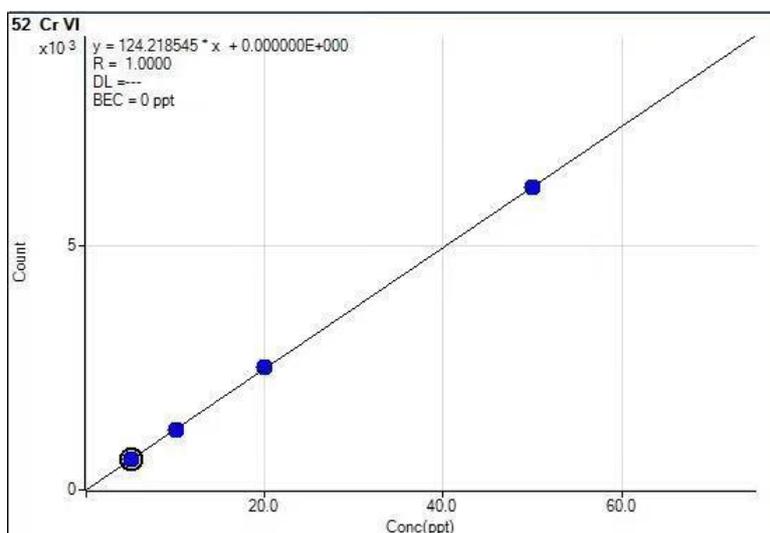


图 4 Cr (VI) 标准工作曲线图

2、重复性实验

以 10ppt Cr(III)和 Cr(VI)的混合溶液进样，重复进样 11 次获得的样品测试数据 (表 3)，可以看出三价铬和六价铬的分析重现性均非常理想，相对标准偏差 (RSD) 均小于 1.5%。



Sample	52 Cr III	52 Cr VI
Sample Name	Conc. [ppt]	Conc. [ppt]
10ppt	9.982	9.959
10ppt	10.06	9.92
10ppt	10.103	9.92
10ppt	10.203	9.874
10ppt	9.967	9.821
10ppt	10.003	9.736
10ppt	9.96	9.514
10ppt	10.032	9.982
10ppt	10.182	9.813
10ppt	10.039	9.913
10ppt	10.289	9.805
Average	10.075	9.842
SD	0.108	0.132
RSD	1.071%	1.336%

图 5 10ppt Cr(III)和 Cr(VI)混合溶液进样 11 次测试重复性数据

结论

采用盛瀚 CIC-D180 型离子色谱仪与安捷伦 Agilent 7800 电感耦合等离子体质谱仪联用，可以实现对玩具中 Cr(III)与 Cr(VI)的分离和检测。在 100 μ L 进样量下，5ppt-50ppt 浓度范围内，Cr(III)和 Cr(VI)的线性相关系数 R^2 均大于 0.999，10ppt 标准点回读 11 次重复性 RSD < 1.5%，满足欧盟 EN 71-3:2019 标准要求。

