

ICS 97.200.50

Y 57



ZZB

制 造 团 体 标 准

T/ZZB 0130—2016

木制玩具

Wooden toys

ZHEJIANG MADE

2016 - 10 - 31 发布

2016 - 11 - 30 实施

浙江省浙江制造品牌建设促进会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 基本要求	3
5 技术要求	4
6 试验方法	9
7 检验规则	11
8 抽样	12
9 标识、包装、贮存、运输	12
10 质量承诺	12
附录 A（规范性附录） 特定元素迁移试验方法	14
附录 B（规范性附录） 包装试验	32

ZHEJIANG MADE

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由浙江省浙江制造品牌促进会提出并归口。

本标准由丽水市食品药品与质量技术监督检验检测院牵头组织制订。

本标准主要起草单位：浙江和信玩具有限公司。

本标准参与起草单位：浙江七彩木制工艺品有限公司、宁波怡人玩具有限公司、丽水市食品药品与质量技术监督检验检测院（排名不分先后）。

本标准主要起草人：张维波、王伟影、何彬、陈俊、徐央、周寨盛、毛姚春、万东光、阙菊华、刘增平、姚婷、嵇伟兵、周晓东。

本标准为首次发布。

本标准由丽水市食品药品与质量技术监督检验检测院负责解释。

ZHEJIANG MADE

木制玩具

1 范围

本标准规定了木制玩具的术语和定义、基本要求、技术要求、试验方法、检验规则、包装、贮存、运输、质量承诺。

本标准适用于设计或预定供14岁以下儿童玩耍时使用的木制玩具，也适用于不是专门设计供玩耍、但具有玩耍功能的供14岁以下儿童使用的木制产品。

本标准适用于预定供境内外销售和使用的木制玩具（含试用和免费赠送的木制玩具）。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 1931—2009 木材含水率测定方法
- GB 6675.1—2014 玩具安全 第1部分：基本规范
- GB 6675.2—2014 玩具安全 第2部分：机械与物理性能
- GB 6675.3—2014 玩具安全 第3部分：易燃性能
- GB 6675.11—2014 玩具安全 第11部分：家用秋千、滑梯及类似用途室内、室外活动玩具
- GB 6675.12—2014 玩具安全 第12部分：玩具滑板车
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB 19865—2005 电玩具的安全
- GB/T 22048—2015 玩具及儿童用品中特定邻苯二甲酸酯增塑剂的测定
- GB/T 26710—2011 玩具安全 年龄警告图标
- GB/T 27730—2011 玩具产品中富马酸二甲酯含量的测定 气相色谱-质谱联用（GC-MS）法
- GB/T 28022—2011 玩具适用年龄判定指南
- LY/T 1985—2011 防腐木材和人造板中五氯苯酚含量的测定方法
- SN/T 1045.1—2010 进出口染色纺织品和皮革制品中禁用偶氮染料的测定 第1部分：液相色谱法
- SN/T 1045.2—2010 进出口染色纺织品和皮革制品中禁用偶氮染料的测定 第2部分：气相色谱/质谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

木制玩具 wooden toys

以木材（包括竹）为主要材料制造的玩具。

3.2

玩具 toy

设计或预定供14岁以下儿童玩耍时使用的所有产品和材料。

3.3

活动玩具 activity toy

预定供家庭使用，通常连接至横梁或带有横梁，可承载一个或多个儿童体重的玩具，供儿童在其内部或上面玩耍。例如秋千、滑梯、旋转木马和攀爬架等。

3.4

涂层 coating

在玩具的基体材料上形成或附着的所有材料层，包括油漆、油墨、水性漆、聚合物或其他类似性质的物质，不管是否含金属微粒，也不管是通过何种方法附着在玩具上的，且可用锋利的刀刃移取。

3.5

堆漆 pile paint

由于局部涂料堆积造成的缺陷。

3.6

流痕 flow trace

对流挂处进行处理后，仍可分辨出的流挂痕迹。

3.7

树脂漏 resinous wood; resin bleeding

树干局部受伤后，树脂大量集聚，并浸透其周围的木质所形成，通常称为明子。

3.8

组装玩具 constructional set

预期组装成各种玩具的一组电气、电子或机械部件。

3.9

拖拉玩具 pull toy

在地板或地面上拖拉的玩具。

注：给36个月及以上的儿童使用的玩具不视为拖拉玩具。

3.10

绳索 cord

一根细长的、柔软的材料。

注：玩偶的头发不视为绳索。

3.11

球 ball

设计或预定用来抛、拍、踢、滚、投掷或弹跳的球形、橄榄形、椭圆形的物体。

注1: 本定义包括用绳、弹性绳或类似的绳系在玩具或物体上的球和任何以平面相连的多面体、球体、橄榄形、椭圆形、设计或预定用作球的新颖小巧的物体。

注2: 本定义不包括骰子或永久封闭在弹球游戏机、迷宫或类似的容器中的球。如按可预见的合理滥用测试时, 球不会从容器中脱出, 则认为球被永久地封闭。

3.12

电玩具 Electric toys

至少有一种功能需要使用电的玩具。

3.13

可预见的合理滥用 reasonably foreseeable abuse

在非供应商推荐的条件下, 或不按供应商推荐的用途来使用玩具, 但又有可能发生的情况; 这是由玩具与儿童的正常行为共同作用产生的, 或仅由儿童的正常行为产生。

3.14

易燃性能 flammability

一种材料或产品在规定的测试条件下起火燃烧的能力。

3.15

刮削 scraping

采用机械方法将测试品涂层移取直至基础材料。

4 基本要求

4.1 主要原材料(木材、夹板、中纤板)应满足表1要求。

4.2 辅助原材料(油漆、油墨、五金、塑胶、胶水、纺织品、转印膜、包材等)中属高风险物料的, 需要供应商提供物料清单或质量保证书或相应的第三方检测报告。

4.3 应具有组织架构完整、合理的设计研发团队, 其中产品设计师应具有“玩具设计师”资格证书。能应用3D打印等新技术, 快速有效成型, 验证新设计产品的结构安全性、功能性、有效性能等关键内容, 提高产品的开发质量与速度。

4.4 应保证关键生产工序的质量控制, 具体要求如下:

- a) 裁板工序使用数控电脑裁板机, 保证产品尺寸精准;
- b) 在生产复杂异形产品时使用数控电脑雕刻机, 保证产品尺寸、形状一致;
- c) 在喷漆工序时使用静电喷涂机、循环水帘机, 保证漆膜均匀、减少漆雾吸附产品表面、减少环境污染、保障工作人员的身体健康;
- d) 在移印工序时使用自动多色移印机, 实现各种形状的配件印刷;
- e) 在包装工序时使用无尘包装流水线, 保证玩具产品洁净度。

4.5 企业应配备专业的检测人员, 具有木制玩具风险评估和物理机械性能的检测能力, 应具备的检测设备与检测项目满足表2的要求。

4.6 产品成型车间应配备与空间相适应的中央集尘设备, 具有相应的除尘能力。

表1 主要原材料（木材、夹板、中纤板）要求

类别	要求
木板	A级：表面无粗糙、黑点、水线树心、虫眼、蓝斑、腐朽、霉变，翘曲不明显；色差不超过10%；裂缝≤全长的30%；单面两处死节≤3mm。）
夹板	一级：无翘曲、变形、裂缝、明显蓝斑、虫孔、缺损、鼓泡（分层）、鼓包（凸起）、凹陷、黑心、污渍、霉点；节疤小于3mm；空洞小于1mm；接缝紧密；清水原本色；规格尺寸按设计要求；甲醛释放量≤0.5mg/L。
中纤板	一级：无裂缝、严重撞伤缺损、污渍、明显变形、霉变、腐烂、空心分层、鼓泡碳化；基材密度≥750kg/m ³ ；规格尺寸按设计要求；甲醛释放量≤0.5mg/L。

表2 检测设备与检测项目要求

检测设备	检测项目
小零件试验器	检测玩具是否含有小零件，是否存在儿童吞咽而产生窒息危险。
测试模板（A、B、C）	检测某些特定玩具的形状尺寸，如挤压玩具、摇铃玩具、小球、毛球、学前玩偶等，是否存在儿童吞咽而产生窒息危险。
可触及探头（A、B）	检测玩具被测部分或部件，是否可触及。
锐利边缘测试仪	检测玩具上可触及的金属、玻璃、塑料边缘否存是危险锐利边缘，评估是否存在不合理的伤害危险。
锐利尖端测试仪	检测玩具上可触及尖端是否是危险锐利尖端，评估是否存在不合理的伤害危险。
测厚仪	检测用于包装或玩具中的塑料袋、塑料薄膜的厚度，精度为4μm，评估塑料薄膜是否存在覆盖儿童面部或被吸入而引起窒息危险。
跌落平台	用于模拟玩具经可预见的合理滥用（跌落）后可能造成玩具损坏的情形。
扭力计	用于模拟玩具经可预见的合理滥用（扭）后可能造成玩具损坏的情形。
推拉力计	用于模拟玩具经可预见的合理滥用（拉、压）后可能造成玩具损坏的情形。
电脑拉力试验机	检测玩具组装结构的最大结合力和平均结合力，评估组装结构是否稳定。
震箱机	用于模拟货物在运输途中的颠簸环境，测试产品的结构强度及包装对产品的保护能力。

5 技术要求

5.1 一般要求

5.1.1 外观

5.1.1.1 竹木材质

产品的纹理清楚、颜色均匀，无霉变、虫蛀、死节、树脂漏（明子）、无明显影响使用功能的变形。

5.1.1.2 本色产品

本色产品的装饰应无明显黑点、蓝斑、结疤和裂纹。

5.1.1.3 上色产品涂饰面

应无明显的色差。

5.1.1.4 装饰性图案

图案应清晰、完整，不得有污迹、渗痕，同一产品上相同颜色不得有明显差异。

5.1.1.5 漆膜

应平滑、光亮、牢固；主要表面应无堆漆、起泡、皱纹、泛白及影响美观的补漆、擦毛和流痕。

5.1.1.6 镀层

应牢固、光亮，不得有起泡、脱壳、露底、锈蚀、发毛及明显的擦伤和冲制拉丝。

5.1.1.7 塑料配件

应表面光洁，无飞边及影响美观的缩痕、斑纹、熔合线、生料、色差、划痕和污点等。

5.1.2 含水率

木制部分含水率小于等于14.0%。

5.1.3 装配

应平整、牢固，不得有脱胶、脱钉，无影响美观和功能的明显错位，活动部位应灵活，各项功能完整。

5.1.4 特定产品特殊要求

5.1.4.1 积木玩具

同一副积木玩具按使用说明堆积平稳不倒塌，主要面厚度公差应符合产品设计要求。

5.1.4.2 贴纸玩具

应贴纸平服、无气泡、折皱；宽度不大于3mm的翘角或浮边不得超过一处；同副产品中各组成件的同一画面厚度公差和缝隙不大于0.40 mm。

5.1.4.3 拼板玩具

应预切割完整，圆弧曲率半径公差正面为2 mm，拼板反面不得有宽度超过2 mm的缺口。

5.1.4.4 组装玩具

应装拆自如。

5.1.4.5 拖拉玩具

5.1.4.5.1 按轮子着地平面度测试时，拖拉玩具轮子着地平面度公差应小于或等于1 mm，功能应符合设计规定。

5.1.4.5.2 拖拉玩具的拖拉绳安装强度在拖拉绳的安装强度测试时，应无松开或断裂现象。

5.1.4.6 计算玩具

应数目准确、大小均匀、外观圆滑，无裂缝、节疤，同一产品各档算珠滑动顺畅，叠拢高度公差应小于或等于3 mm。

5.1.4.7 多功能玩具

各项功能应分别符合规定的要求，特殊的性能要求应符合产品设计要求。

5.2 机械和物理性能

5.2.1 基础要求

机械和物理性能除符合GB 6675.1—2014第5.1条、GB6675.2—2014、GB 6675.11—2014、GB 6675.12—2014的规定外，还应符合本标准中小零件、小球、绳索和弹性绳的特殊要求。

5.2.2 小零件

预定供36个月以下儿童使用的玩具及其可拆卸部件，按可预见的合理滥用测试后脱落的部件，按小零件测试测试时，如部件长度能完全容入小零件试验器，则最短边的宽度应增加到33 mm及以上。

5.2.3 小球

预定供36个月以下儿童使用的玩具如果含有球或可拆卸的球，或经可预见的合理滥用测试后脱出的球，则球的直径应大于等于46 mm。

5.2.4 绳索和弹性绳

18个月及以上但不足36个月儿童使用的玩具上的绳索和弹性绳，按绳索厚度测试测量时，玩具上的绳索/弹性绳的厚度（最小尺寸）应大于或等于1.5 mm。本要求不适用于带状物。

5.3 易燃性能

应符合GB 6675.1—2014第5.2条、GB 6675.3—2014的规定。

5.4 电气性能

应符合GB 6675.1—2014第5.4条、GB 19865-2005的规定。

5.5 卫生要求

应符合GB 6675.1—2014第5.5条的规定。

5.6 辐射性能

辐射性能应符合GB 6675.1—2014第5.6条、GB 19865-2005的规定。

5.7 化学性能

5.7.1 特定元素的迁移

5.7.1.1 基于假定材料的摄入，设置了在三种不同类别的玩具中特定元素的迁移限值：

- a) 类别 I：干燥，易碎，粉末状或柔软的玩具材料：这些材料包括在玩的过程中会掉下粉末状材料以及残留在手上的半固体状材料的玩具材料，这些材料可能会被吞咽，手上的污染物会增强与口腔的接触，每天的摄入量是 100 mg；
- b) 类别 II：液体状/粘稠性玩具材料：这些材料包括可吸入和/或在玩的过程中与皮肤接触的液体或粘性玩具材料，每天的摄入量是 400 mg；

- c) 类别III：玩具表面刮出物：这些材料包括由于咬，牙齿刮，吸或者舔而被吸入的有或者没有涂层的固体玩具材料，每天的摄入量是 8 mg。

5.7.1.2 常见玩具材料的类别见表 3，没有在表 3 中列出的玩具应被分到其中一类里。玩具材料中迁移的元素迁移量不能超过表 4 中规定的限量。

表3 分类确定参照表

玩具材料	类别 I	类别 II	类别 III
油漆、油墨、水性漆、聚合物、泡沫涂层或具类似性质的涂层			×
聚合物材料和类似材料，包括不论是否用纺织物增强的层压材料，不包括其他纺织物			×
纸和纸板			×
纺织物，不管是天然的或是合成的			×
玻璃/陶瓷/金属材料			×
其他材料，不管是否被整个染色（例如：木材、纤维板、硬质板、骨头和皮革）			×
玩具上出现的油漆压片、会留下痕迹的材料或类似固体材料（例如：颜色铅笔的铅芯、粉笔、彩色蜡笔）	×		
软性造型材料，包括造型粘土和石膏	×		
供儿童使用的液体油漆，包括指画颜料、水性漆、钢笔油墨和玩具上出现的呈固体状或液体状的类似材料。		×	
胶料		×	

表4 从玩具材料中迁移元素的限量

元素	迁移限量, mg/kg		
	类别 I	类别 II	类别 III
铝	5625	1406	70000
铈	45	10	60
砷	3.8	0.9	25
钡	250	375	1000
硼	1200	300	15000
镉	1.3	0.3	17
三价铬	24.5	9.4	59.5
六价铬	0.02	0.005	0.2
钴	10.5	2.6	130
铜	622.5	156	7700
铅	13.5	3.4	90
锰	1200	300	15000
汞	7.5	1.9	60
镍	75	18.8	930
硒	37.5	9.4	460
锶	4500	1125	56000
锡	15000	3750	180000
有机锡	0.9	0.2	12
锌	3750	938	46000

5.7.2 邻苯二甲酸盐（增塑剂）

应使用安全的塑料添加剂。可触及的玩具材料和部件中塑化材料的6种增塑剂（DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP）的含量不得超过表5规定的限量要求。

表5 限定增塑剂类别和限量要求

范围	限定增塑剂类别及 CAS		限量, %
所有产品	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	84-74-2	三种增塑剂 总含量≤0.1
	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	85-68-7	
	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	117-81-7	
	邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	117-84-0	三种增塑剂 总含量≤0.1
	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	68515-48-0	
		28553-12-0	
	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	26761-40-0	
		68515-49-1	

注：对于单一样品的单一材料的取用量不足10mg时予以豁免。

5.7.3 五氯苯酚及五氯苯酚盐(木材防腐剂)

可触及的玩具材料木材中的防腐剂（五氯苯酚及五氯苯酚盐）的含量不得超过表6规定的限量要求。

表6 木材防腐剂（五氯苯酚及五氯苯酚盐）限量要求

玩具材料	防腐剂类别及 CAS		限量, mg/kg
木材	五氯苯酚及五氯苯酚盐	87-86-5	2

5.7.4 禁用偶氮染料

可触及的玩具材料（A：橡胶、皮革等聚合物；B：纤维织物，无纺布和纤维填充物等纺织品）中禁用偶氮染料（24种）的限量要求应符合表7的要求。

表7 禁用偶氮染料（24种）的限量要求

序号	名称	CAS	限值, mg/kg
1	4-aminodiphenyl 4-氨基联苯	92-67-1	30
2	Benzidine 联苯胺	92-87-5	30
3	4-chloro-o toluidine (2-amino-5-chloro-toluene) 4-氯邻甲苯胺 (2-氨基-5-氯甲苯)	95-69-2	30
4	2-naphtylamine (2-amino-naphtalene) 2-萘胺 (2-氨基萘)	91-59-8	30
5	2-amino-azotoluene 邻氨基偶氮甲苯	97-56-3	30
6	2-amino-4-nitrotoluene 2-氨基-4-硝基甲苯	99-55-8	30
7	4-chloroardline 对氯苯胺	106-47-8	30
8	2,4-diaminoanisole 2,4-二氨基苯甲醚	615-05-4	30
9	4,4'-diaminodiphenylmethane 4,4'-二氨基二苯甲烷	101-77-9	30

表 7 (续)

序号	名称	CAS	限值, mg/kg
10	3,3'-dichlorobenzidine 3,3'-二氯耳关苯胺	91-94-1	30
11	3,3'-dimethoxybenzidine 3,3'-二甲氧基联苯胺	119-90-4	30
12	3,3'-dimethylbenzidine 3,3'-二甲基联苯胺	119-93-7	30
13	3,3'-dimethyl-4,4'-diammodiphenylmethane 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	838-88-0	30
14	p-cresidine (2 methoxy-5-methylaniline) p-克利酞 (2 甲氧基-5-甲基苯胺)	120-71-8	30
15	4,4'-methylene bis-(2-chloroaniline) 4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺)	101-14-4	30
16	4,4'-oxydianiline 4,4'-二氨基二苯醚	101-80-4	30
17	4,4'-thiodianiline 4,4'-二氨基二苯硫醚	139-65-1	30
18	o-toluidine (2-amino-toluene) 邻甲苯胺 (2-氨基甲苯)	95-53-4	30
19	2,4-toluenediamine (2,4-diamino-toluene) 2,4-二氨基甲苯 (2,4-甲苯二氨)	95-80-7	30
20	2,4,5-trimethylaniline 2,4,5-三甲基苯胺	137-17-7	30
21	2-methoxyaniline 2-甲氧基苯胺	90-04-0	30
22	4-amino azobenzene 4-氨基偶氮苯	60-09-3	30
23	2,4-xylylidine 2,4-二甲基苯胺	95-68-1	30
24	2,6-xylylidine 2,6-二甲基苯胺	87-62-7	30
注: 测试要求: 单一产品中面积大于100 cm ² 测试; 小人衣服面积不足100 cm ² , 需测试原材料; 其他单一产品面积不足100 cm ² , 豁免测试, 但仍需符合要求; 白色材料豁免测试, 但仍需符合要求。			

5.7.5 富马酸二甲酯 (生物杀灭剂)

可触及的玩具材料 (A: 橡胶、皮革等聚合物; B: 纤维织物, 无纺布和纤维填充物等纺织品; C: 木材) 中生物杀灭剂 (富马酸二甲酯) 的限量要求应符合表8的要求。

表8 生物杀灭剂 (富马酸二甲酯) 限量要求

玩具材料	生物杀灭剂类别及对应 CAS		限量, mg/kg
A: 橡胶、皮革等聚合物 B: 纤维织物, 无纺布和纤维填充物等纺织品 C: 木材	富马酸二甲酯	624-49-7	0.1

6 试验方法

6.1 外观

外观检查应朝北散射的自然光照下, 或者产品距光源1 m~1.2 m的40 W日光灯下, 用目测进行检查, 检查视距为300 mm~450 mm。

6.2 含水率

按GB/T 1931—2009的规定进行。

6.3 积木、贴纸、拼板及组装玩具

应分别进行堆积、拼接或装拆，用精度 ± 0.02 mm的游标卡尺和精度为 ± 1 mm的钢直尺检验。

6.4 拖拉玩具

6.4.1 轮子着地平面度

将产品放在平板上用精度为 ± 0.1 mm塞尺检验。

6.4.2 拖拉绳安装强度

从安装绳部位500 mm处，将绳固定，从固定处将玩具自然落下，落下次数为3次，若绳的长度不足500 mm时，将其末端固定，只以绳的长度使其落下。

6.5 计算玩具

外观采用目测检查，叠拢高度公差用精度为 ± 1 mm的钢直尺检验。

6.6 机械和物理性能

6.6.1 按GB 6675.2—2014、GB 6675.11—2014及GB 6675.12—2014的规定进行。

6.6.2 可预见的合理滥用测试中拉力测试施加试验力判定指标为： 90 ± 2 N。

6.7 易燃性能

按GB 6675.3—2014的规定进行。

6.8 电气性能

按GB 19865—2005的规定进行。

6.9 卫生要求

按GB 6675.2—2014第5.23条的规定进行。

6.10 辐射性能

按GB 19865—2005第20条的规定进行。

6.11 化学性能

6.11.1 特定元素迁移

按附录A的规定进行。

6.11.2 邻苯二甲酸盐（增塑剂）

按GB/T 22048—2015中的规定执行。

6.11.3 五氯苯酚及五氯苯酚盐（木材防腐剂）

按LY/T 1985—2011中的规定执行。

6.11.4 禁用偶氮染料

按SN/T 1045.1—2010或SN/T 1045.2—2010中的规定执行。

6.11.5 富马酸二甲酯（生物杀灭剂）

按GB/T 27730—2011中的规定执行。

6.12 标识

6.12.1 玩具标识采用目测检查，年龄警告图标的直径用精度为±1 mm 的钢直尺检验。

6.12.2 玩具适用年龄标识按 GB/T 28022—2011 的规定进行。

7 检验规则

7.1 分类

分为出厂检验和型式检验。

7.2 出厂检验

每批玩具产品出厂前，应随机抽取样品，进行出厂检验。

7.3 型式检验

有下列情况之一时，应随时进行型式检验：

- a) 新产品最初定型时；
- b) 主要原材料有较大改变时；
- c) 工艺条件及成型方法改变时；
- d) 停产1年以上后又恢复生产时；
- e) 国家产品质量行政管理部门提出要求时。

7.4 检验项目

见表9。

表9 检验项目

序号	检验项目名称	要求	检验分类		试验方法
			型式检验	出厂检验	
1	一般要求	5.1	√	√	6.1、6.2、6.3、6.4、6.5
2	机械和物理性能	5.2	√		6.6
3	易燃性能	5.3	√		6.7
4	电气性能	5.4	√		6.8
5	卫生要求	5.5	√		6.9
6	辐射性能	5.6	√		6.10
7	化学性能	5.7	√		6.11
8	标识	9.1、9.2	√	√	6.12

8 抽样

8.1 方法

在制造单位生产线末端（经确认合格的产品）、产品仓库或经销单位的销售柜台或仓库。

8.2 数量

8.2.1 除活动玩具外的玩具

8.2.1.1 随机抽取相同规格型号同一批次的样品 3 个，其中 2 个作为检验，1 个作为备用（需要时复检）。

8.2.1.2 （至少有一项功能需要使用电的玩具产品：随机抽取相同规格同一批次的样品 4 个，其中 2 个作为检验，2 个作为备用）。

8.2.2 活动玩具

随机抽取相同规格同一批次的样品 2 个，其中 1 个作为检验，1 个作为备用。

8.3 判定

8.3.1 根据检验结果，技术要求中所有项目均符合时，判定为合格；出现一项或一项以上不符合时，则判定为不合格。

8.3.2 对不合格产品批次，由制造单位返工并经检验合格后允许重新投入销售。

9 标识、包装、贮存、运输

9.1 玩具标识应符合 GB 6675.1—2014 第 5.7 条、GB 6675.2—2014、GB 6675.11—2014 第 5 条、GB 6675.12—2014 第 4.17 条、GB 19865—2005 第 7 条、GB/T 26710—2011 的规定。

9.2 玩具适用年龄标识应符合 GB/T 28022—2011 的规定。

9.3 销售包装应符合 GB 6675 的规定或客户的特殊要求。

9.4 运输包装应适应其运输条件，并按附录 B 进行测试。

9.5 应储存在干燥、通风的室内，温度不高于 40℃、相对湿度不高于 75%。

9.6 产品堆垛应离地面 15 cm，不受到阳光直射。

9.7 在运输过程中，应是有篷运输工具；产品在运输工具的装载空间应紧密规则排列，不留缝隙；不得受到剧烈机械冲击、曝晒、雨淋。

10 质量承诺

10.1 保证采购、使用安全、卫生、环保的原辅材料。原辅料应检验合格后方可使用，建立原辅料进货台帐、领用核销、使用登记核销制度、确保产品可追溯性。

10.2 保证 18 项多环芳烃符合表 10 要求，如客户要求，应及时提供第三方检测报告。

10.3 发货之日起 12 个月内，产品因制造质量问题而发生的损坏，制造商无偿为用户修理或退换；若因用户操作不当或其他非质量问题导致产品无法正常使用，制造商应根据用户的需求协助解决问题。

表10 8项多环芳烃限量要求

类别	限度
1类：与食物接触类材料，可放入口中的材料和三岁以下儿童的玩具	18项多环芳烃总量 ≤ 0.2 mg/kg
2类：与皮肤接触超过30秒（长时接触）的材料和非第一类的玩具	18项多环芳烃总量 ≤ 10 mg/kg

ZHEJIANG MADE

附 录 A
(规范性附录)
特定元素迁移试验方法

A.1 原理

可溶性元素在下列条件从玩具材料上萃取：模拟材料在吞咽后持续与胃酸接触一段时间。可溶性元素浓度按三种不同方法定量：

——基本元素的测试方法：铝、锑、砷、钡、硼、镉、铬、钴、铜、铅、锰、汞、镍、硒、锶、锡和锌；

——三价铬和六价铬的测试方法；

——有机锡的测试方法。

A.2 试剂和仪器

A.2.1 试剂

分析中只能使用经认可的分析纯级试剂，如果不适用，经过检测，具有可接受的低水平杂质的工业级试剂也可用来分析，具体要求如下：

——盐酸溶液 $c(\text{HCl}) = (0.07 \pm 0.005) \text{ mol/L}$ ；

——盐酸溶液 $c(\text{HCl}) = (0.14 \pm 0.010) \text{ mol/L}$ ；

——盐酸溶液 $c(\text{HCl}) \approx 1 \text{ mol/L}$ ；

——盐酸溶液 $c(\text{HCl}) \approx 2 \text{ mol/L}$ ；

——盐酸溶液 $c(\text{HCl}) \approx 6 \text{ mol/L}$ ；

——正庚烷 (C_7H_{16})，99%；

——水，至少达到 GB/T 6682 规定的 3 级纯度。

A.2.2 仪器设备

A.2.2.1 平纹金属丝网不锈钢金属筛：孔径为 0.5 mm 的，公差见表 A.1。

A.2.2.2 pH 测量设备：校准和足够精确以达到本标准的目的。

A.2.2.3 离心机：可高速分离固体。

A.2.2.4 搅拌混合的工具：搅拌时温度为 $(37 \pm 2) ^\circ\text{C}$ 。

A.2.2.5 轨道或直线振荡器、手腕式振荡器、水浴振荡器或磁力搅拌器均可使用。迁移溶液相对样品稳定地振荡是关键。

A.2.2.6 一套容器：总容量为盐酸萃取剂体积的 1.6 至 5.0 倍。

注：使用硼酸盐玻璃器皿可能导致硼的空白值很高。

A.2.2.7 高截留滤纸：无灰滤纸、能截留溶液中 $2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒。

A.2.2.8 滤膜：孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 、 $0.22 \mu\text{m}$ 和 $0.02 \mu\text{m}$ 。

表A.1 测试用筛尺寸和公差/尺寸

单位为mm

额定孔径尺寸	测试用筛额定金属丝直径	公差		
		每个筛孔尺寸最大偏差	平均孔径公差	中等偏差 ^a
0.500	0.315	+0.090	±0.018	+0.054
^a 6%以上的孔径小于额定孔径加上对应数值。				

A.3 取样和样品制备

A.3.1 测试部位选择

A.3.1.1 供测试的实验室试样应是销售状态或待销售的玩具。

A.3.1.2 测试部分应从一个单独的玩具的玩具材料上获得，玩具上的同一种材料可以结合起来作为单独的一个测试部分，但不能再使用其它的玩具样品。

A.3.1.3 测试部分应来自各种玩具材料的每一种颜色。测试部分只有当用物理分析方法不能离散样品时（如点染色、印花纺织物等）允许含一种以上的玩具材料或颜色。

A.3.1.4 不排除可以从能代表A.3.1.1~A.3.1.3所规定材料的材料及其附着的衬底材料上取下的测试部分。

A.3.1.5 第三类玩具（刮出物）上得到材料分为以下两种情况：

- 小于 10 mg 的玩具材料，不做分析。从这样低量的玩具材料中接触到特定元素，可忽略不计；
- 10 mg~100 mg 的玩具材料，应将其视为是 100 mg 的材料进行试验。按使用的测试部件是 100 mg 来计算迁移量，弥补了从低数量的玩具材料迁移出某些元素的低接触。

注：本要求不排除对用于制造玩具之前的玩具材料进行测试，以证明玩具成品的符合性。应评估制造过程不会影响玩具材料的元素迁移。

A.3.2 样品制备

A.3.2.1 概述

空白溶液应确定任何偏差。分析结果应纠正这些偏差。例如：滤纸（A.2.2.8）中或胃酸模拟液中所含的污染物。如果有显著偏差，应检查方法。

A.3.2.2 类别 I 和类别 II

A.3.2.2.1 验样品测试部位获取不少于100 mg的材料。

A.3.2.2.2 如果不能获得100 mg或更多的测试样品，应从实验样品的各种玩具材料上获得质量大于10 mg的样品，如果取得的测试部分的重量仅在10 mg~100 mg之间，分析结果必须按使用的测试部分为100 mg时计算，这弥补了从如此低数量的玩具材料迁移出某些元素的低接触。

A.3.2.2.3 如果玩具材料含有油脂、油、蜡或类似材料，材料应脱蜡。用于分析有机锡的测试部分不应脱蜡。在（37±4）℃下干燥高截留滤纸（A.2.2.6）4小时。称量滤纸，精确到0.1 mg（Wfpl）。使用尽可能小的滤纸，以减少测试部分在脱蜡中的损失。称量测试部分，精确到0.1 mg，放置到预先干燥和称量的滤纸上。计算测试部分重量。用该重量计算测试结果。小心地折叠滤纸以避免测试部分的损失。用合适的实验室设备以沸腾的正庚烷（A.2.1）提取滤纸内的测试部分。

A.3.2.2.4 用正庚烷索氏提取6小时已被证明通常能完全去除蜡质玩具材料中的非极性成分，替代的方法应验证能从相关玩具材料中，完全除去非极性成分。

A.3.2.2.5 在去除了非极性成分后，在 (37 ± 4) ℃下干燥含有脱蜡后试验部分的折叠滤纸4小时以确
保去除所有残留溶剂。称量干燥滤纸包裹，精确到0.1 mg (Wfp2)。用Wfp2计算中0.07 mol/L/HCL的体积。

A.3.2.3 类别III

A.3.2.3.1 油漆、油墨、水性漆、聚合物涂层和类似涂层

A.3.2.3.1.1 采用机械方法（用刮削）在室温下从实验样品上去涂层。如可能获取不少于100 mg，过
孔径0.5 mm的金属筛的测试部分。

A.3.2.3.1.2 如果取得的测试部分的重量仅在10 mg~100 mg之间。在这种情况下，分析结果必须按使
用的测试部分为100 mg时计算。如果可能，纺织物的涂层以粉末的形式刮下。如果是一个厚涂层或难以
移除（例如：柔韧或塑料涂层），涂层可以被剪下并作为聚合物材料测试。

A.3.2.3.2 聚合材料和类似材料

A.3.2.3.2.1 如果可能从聚合材料或类似材料上取下不少于100 mg的测试部分，应从材料截面厚度最
小处剪下测试部分，尽可能使每个试样至少有一个尺寸在6 mm左右。推荐使用预先制备好的参考材料进
行目视比较。

A.3.2.3.2.2 如果不能获得100 mg或更多的测试样品，应从实验样品的各种玩具材料上获得质量大于
10 mg的样品，如果取得的测试部分的重量仅在10 mg~100 mg之间。在这种情况下，分析结果必须按使
用的测试部分为100 mg时计算。

A.3.2.3.3 纸张和纸板

A.3.2.3.3.1 如果可能从纸张或纸板上取下不少于100 mg的测试部分，尽可能使每个试样至少有一个
尺寸在6 mm左右。推荐使用预先制备好的参考材料进行目视比较。

A.3.2.3.3.2 如果不能获得100 mg或更多的测试样品，应从实验样品的各种玩具材料上获得质量大于
10 mg的样品，如果取得的测试部分的重量仅在10 mg~100 mg之间。在这种情况下，分析结果必须按使
用的测试部分为100 mg时计算。

A.3.2.3.3.3 如果要测试的纸张或纸板上油漆、清漆、硝基漆、油墨、胶粘剂涂层或类似涂层，涂
层的测试部分不能分别取下。在这种情况下，测试部分必须按本子条款规定从玩具材料上取下，使测试
部分包括含涂层部位的代表部分。

A.3.2.3.4 纺织物

A.3.2.3.4.1 如果可能，从纺织材料上剪下不少于100 mg的测试部分。

A.3.2.3.4.2 尽可能使每个试样至少有一个尺寸在6 mm左右。推荐使用预先制备好的参考材料进行目
视比较。

A.3.2.3.4.3 如果试样不是同一种材料或颜色，必须从每种不同材料上取下测试部分，以使其质量大
于100 mg。质量为10 mg~100 mg之间的测试部分不需要单独测试，可与其附着材料一起测试，从印花
纺织物取下的试样必须能代表整个材料。

A.3.2.3.5 玻璃/陶瓷/金属材料

玩具或部件可以完全进入小零件测试圆筒并含有可触及的玻璃/陶瓷/金属材料，必须先按
A.3.2.3.1的程序移取玩具上的涂层，然后按A.3.3.2.3.5的程序对玩具或玩具部件进行测试。

注：不含可触及的玻璃/陶瓷/金属玩具材料，与其它不可触及的材料，不需要按A.3.3.2.3.5测试。不能完全进入
小零件圆筒的可触及的玻璃/陶瓷/金属玩具材料也不需要按A.3.3.2.3.5测试。这些不可能被吞咽的大部件，

其特定元素的暴露危害被认为是不显著的。

A.3.2.3.6 其它材料

A.3.2.3.6.1 如果可能，按A.3.2.3.2、A.3.2.3.3、A.3.2.3.4或A.3.2.3.5中适用的程序从玩具材料上取下不少于100 mg的测试部分。

A.3.2.3.6.2 如不能获得100 mg或更多的测试样品，应从实验样品的各种玩具材料上获得质量大于10 mg的样品，如果取得的测试部分的重量仅在10 mg~100 mg之间。在这种情况下，分析结果应按使用的测试部分为100 mg时计算。如果要测的玩具材料上有油漆、清漆、硝基漆、油墨或类似涂层，按A.3.2.3.1的程序进行。

A.3.3 迁移程序

A.3.3.1 概述

A.3.3.1.1 迁移溶液用于元素测定。测定迁移溶液中铬种类和有机锡，应立即稳定和/或进行其它处理。为了防止三价铬和六价铬的相互转化，获得的迁移溶液立即进行中和处理。实验表明，在pH为7.1时，两种物质都是稳定的。加入含有EDTA的流动相与三价铬络合，然后通过LC-ICP-MS液相色谱分离技术分离出三价铬和六价铬；有机锡化合物在衍生化后才能进行测定。

A.3.3.1.2 其它元素，如果配制好的溶液在分析前的保存时间须超过一个工作日，必须加入盐酸加以稳定，使保存的溶液盐酸浓度C(HCl)约为1 mol/L。

A.3.3.2 类别 I 和类别 II

A.3.3.2.1 含油脂、油类、蜡或类似材料的试样

A.3.3.2.1.1 称重，精确到0.05 g，加入Wfp 2×25 g，约 20 °C的水到含有滤纸包的提取容器中。小心浸润使得滤纸被完全浸没。然后加入相同重量的20 °C的0.14 mol/L的盐酸溶液 (A.2.1)，并混合。出于测量添加的目的，添加水和盐酸溶液的密度可以假定为1.0 μg/mL，这些溶液可以用合适的量具以体积的形式量取，精确到0.05 mL。记录下水和盐酸的使用重量或使用体积 (VH_{2O}和VH_{CL})。

A.3.3.2.1.2 振荡混合溶液至少1 min然后测定其pH，pH值大于1.3，在搅拌的同时逐滴添加2 mol/L的盐酸溶液 (A.2.1)，直到pH值为1.2±0.1。关闭并调整容器温度为(37±2) °C (A.2.2.4)，振荡1 h，然后停止振荡使混合物在(37±2) °C下放置1 h。接着立即用0.45 μm或0.22 μm孔径的滤膜将混合物中的可见的固体物分离出来。然后根据需要在高速离心 (A.2.2.3) 将剩余的可见固体物分离。分离必须在上述放置时间结束后尽快完成，离心分离时间不应超过10 min。

A.3.3.2.1.3 有的颜料小颗粒可能通过0.45 μm或0.22 μm孔径的滤膜 (表现为例如：浑浊的溶液，廷德尔光束或有色滤液)。这可能导致在某些情况下迁移量的测量值不准确。因为测量结果不仅包括迁移元素，还包括化学结合了悬浮颗粒元素。如果有这种情况发生，利用孔径0.02 μm滤膜重新过滤，或无法重新过滤的，重复迁移过程和分离步骤，最后利用孔径0.22 μm滤膜过滤。

A.3.3.2.2 不含油脂、油类、蜡或类似材料的试样

A.3.3.2.2.1 用合适规格的容器 (A.2.2.5)，用测试部分质量50倍量的0.07 mol/L的HCL溶液 (A.2.1) 在约20 °C的温度下与测试部分混合。如果合适，柔韧材料诸如粘土或面团状材料应充分悬浮 (例如：通过搅拌)。如果测试部分重量在10 mg到100 mg之间，用5 mL的该溶液混合测试部分。振荡1 min，检查混合物的酸度。

A.3.3.2.2.2 如果测试部分含大量基本为碳酸钙的碱性材料，使用盐酸C(HCL)约6 mol/L (A.2.1) (将pH值调整到1.2±0.1之间以免稀释过度。如果碱性材料数量不大，混合物的pH值又大于1.3，一边摇动

混合物一边逐滴加入盐酸水溶液C (HCL) 约2 mol/L (A. 2. 1) 直到pH值调整到1. 2±0. 1之间, 将混合物避光, 在温度为(37±2) °C时搅拌混合物 (A. 2. 2. 4), 持续1 h, 然后使混合物在(37±2) °C下放置1 h。

A. 3. 3. 2. 2. 3 接着立即用0. 45 μm或0. 22 μm孔径的滤膜将混合物中的可见的固体物分离出来。然后根据需要在高速离心 (A. 2. 2. 3) 将剩余的可见固体物分离。分离必须在上述放置时间结束后尽快完成, 离心分离时间不应超过10 min。

A. 3. 3. 2. 2. 4 有的颜料小颗粒可能通过0. 45 μm或0. 22 μm孔径的滤膜 (表现为例如: 浑浊的溶液, 廷德尔光束或有色滤液)。这可能导致在某些情况下迁移量的测量值不准确。因为测量结果不仅包括迁移元素, 还包括化学结合了悬浮颗粒元素。如果有这种情况发生, 利用孔径0. 02 μm滤膜重新过滤, 或无法重新过滤的, 重复迁移过程和分离步骤, 最后利用孔径0. 22 μm滤膜过滤。

A. 3. 3. 3 类别III

A. 3. 3. 3. 1 油漆、油墨、水性漆、聚合物涂层和类似涂层

A. 3. 3. 3. 1. 1 用合适规格的容器 (A. 2. 2. 5), 用测试部分质量50倍量的0. 07 mol/L的HCL溶液 (A. 2. 1) 在约20 °C的温度下与测试部分混合。如果测试部分重量在10 mg~100 mg之间, 用5 mL的该溶液混合测试部分。振荡1 min, 检查混合物的酸度。如果pH值大于1. 3, 一边摇动混合物一边逐滴加入盐酸水溶液C (HCL) 约2 mol/L (A. 2. 1) 直到pH值调整到1. 2±0. 1之间, 将混合物避光, 在温度为(37±2) °C时搅拌混合物 (A. 2. 2. 4), 持续1 h, 然后使混合物在(37±2) °C下放置1 h。

A. 3. 3. 3. 1. 2 接着立即用0. 45 μm或0. 22 μm孔径的滤膜将混合物中的可见的固体物分离出来。然后根据需要在高速离心 (A. 2. 2. 3) 将剩余的可见固体物分离。分离必须在上述放置时间结束后尽快完成, 离心分离时间不应超过10 min。

A. 3. 3. 3. 1. 3 有的颜料小颗粒可能通过0. 45 μm或0. 22 μm孔径的滤膜 (表现为例如: 浑浊的溶液, 廷德尔光束或有色滤液)。这可能导致在某些情况下迁移量的测量值不准确。因为测量结果不仅包括迁移元素, 还包括化学结合了悬浮颗粒元素。如果有这种情况发生, 利用孔径0. 02 μm滤膜重新过滤, 或无法重新过滤的, 重复迁移过程和分离步骤, 最后利用孔径0. 22 μm滤膜过滤。

A. 3. 3. 3. 2 聚合材料和类似材料

按A. 3. 3. 3. 1程序执行。

A. 3. 3. 3. 3 纸张和纸板

A. 3. 3. 3. 3. 1 用相当于测试部分质量25倍的水 (A. 2. 1) 将上述经制备的测试部分浸渍, 使得到的混合物均匀。将混合物定量转移到尺寸合适的容器 (A. 2. 2. 5) 中。在混合物中加相当于测试部分质量25倍、温度为20 °C的盐酸水溶液C (HCL) =0. 14 mol/L (A. 2. 1. 2)。振荡1 min, 检查混合物的酸度。如果pH值大于1. 3, 一边摇动混合物一边逐滴加入盐酸水溶液C (HCL) 约2 mol/L (A. 2. 1) 直到pH值调整到1. 2±0. 1之间, 将混合物避光, 在温度为(37±2) °C时搅拌混合物 (A. 2. 2. 4), 持续1 h, 然后使混合物在(37±2) °C下放置1 h。接着立即用0. 45 μm或0. 22 μm孔径的滤膜将混合物中的可见的固体物分离出来。然后根据需要在高速离心 (A. 2. 2. 3) 将剩余的可见固体物分离。分离必须在上述放置时间结束后尽快完成, 离心分离时间不应超过10 min。

A. 3. 3. 3. 3. 2 有的颜料小颗粒可能通过0. 45 μm或0. 22 μm孔径的滤膜 (表现为例如: 浑浊的溶液, 廷德尔光束或有色滤液)。这可能导致在某些情况下迁移量的测量值不准确。因为测量结果不仅包括迁移元素, 还包括化学结合了悬浮颗粒元素。如果有这种情况发生, 利用孔径0. 02 μm滤膜重新过滤, 或无法重新过滤的, 重复迁移过程和分离步骤, 最后利用孔径0. 22 μm滤膜过滤。

A. 3. 3. 3. 4 纺织物

按A.3.3.3.1程序执行。

A.3.3.3.5 玻璃/陶瓷/金属材料

A.3.3.3.5.1 将玩具或部件称入50mL的玻璃容器，尺寸为：高60 mm，直径40 mm。加入足量温度为20 °C的盐酸水溶液C (HCL) =0.07 mol/L (A.2.1)，以使能正好覆盖玩具或部件。如果pH值大于1.3，一边摇动混合物一边逐滴加入盐酸水溶液C (HCL) 约2 mol/L (A.2.1) 直到pH值调整到1.2±0.1之间。将容器盖上，使内容物避光并在温度为(37±2) °C放置2小时。

注：这类容器可容纳所有能够进入小零件测试圆筒的部件/玩具。

A.3.3.3.5.2 接着立即用0.45 μm或0.22 μm孔径的滤膜将混合物中的可见的固体物分离出来。然后根据需要的高速离心(A.2.2.3)将剩余的可见固体物分离。分离必须在上述放置时间结束后尽快完成，离心分离时间不应超过10 min。

A.3.3.3.5.3 有的颜料小颗粒可能通过0.45 μm或0.22 μm孔径的滤膜(表现为例如：浑浊的溶液，廷德尔光束或有色滤液)。这可能导致在某些情况下迁移量的测量值不准确。因为测量结果不仅包括迁移元素，还包括化学结合了悬浮颗粒元素。如果有这种情况发生，利用孔径0.02 μm滤膜重新过滤，或无法重新过滤的，重复迁移过程和分离步骤，最后利用孔径0.22 μm滤膜过滤。

A.3.3.3.6 其它材料

按A.3.3.3.2, A.3.3.3.3, A.3.3.3.4或A.3.3.3.5中最适用的方法对材料进行测试。

A.4 分析方法

A.4.1 概述

A.4.1.1 各种类型的样品制备方法，最后都是用ICP-MS, ICP-OES, LC-ICP-MS, GC-MS或其它合适的技术进行分析提取物中元素的含量。应使用确认过的方法。定量限应低于表2中给出的限量。

A.4.1.2 获得的迁移溶液(A.3.3)通过三种不同方法分析(一种分析基本元素，一种分析三价铬和六价铬，一种分析有机锡)。每种方法都需要一定量的迁移溶液。对于基本元素，需要4mL的迁移溶液，三价铬和六价铬需要1mL，有机锡需要5mL。为了测定所有要求的元素，可能有必要对迁移溶液进行额外的稀释。

A.4.2 针对迁移元素

A.4.2.1 工作溶液

A.4.2.1.1 ICP-MS工作溶液

A.4.2.1.1.1 储备溶液(M1)

根据表A.2的方法，用0.07 mol/L的盐酸溶液(A.2.1)稀释市面购买到的单元素储备溶液(浓度=1000 mg/L)到50 mL。

表A.2 储备溶液(M1)配制表

元素	储备液体积, mL	体积, mL	浓度, mg/L
铝	0.5	50.0	10.0
锑	0.5	50.0	10.0

表A.2 (续)

元素	储备液体积, mL	体积, mL	浓度, mg/L
砷	0.5	50.0	10.0
钡	0.5	50.0	10.0
硼	0.5	50.0	10.0
镉	0.5	50.0	10.0
三价铬	0.5	50.0	10.0
钴	0.5	50.0	10.0
铜	0.5	50.0	10.0
铅	0.5	50.0	10.0
锰	0.5	50.0	10.0
汞	0.05	50.0	1.0
镍	0.5	50.0	10.0
硒	0.5	50.0	10.0
锶	0.5	50.0	10.0
锡	0.5	50.0	10.0
锌	0.5	50.0	10.0

注：三价铬是用来检测总铬的，不是三价铬的种类。

A.4.2.1.1.2 稀释储备液 (M2)

取0.5 mL (M1) 溶液，用0.07 mol/L的盐酸 (A.2.1) 稀释到50 mL。

A.4.2.1.1.3 标准溶液

将储备液 (M1) 和 (M2) 用0.07 mol/L的盐酸 (A.2.1) 连续稀释以获得下列表A.3中的校准溶液浓度。

表A.3 工作标准溶液配制表

工作溶液	M1 体积, mL	M2 体积, mL	HCL 体积, mL	总体积, mL	每种元素的浓度, $\mu\text{g/L}^a$
工作溶液 W1		1.25	48.75	50.0	2.5
工作溶液 W2		2.5	47.50	50.0	5.0
工作溶液 W3		5.0	45.0	50.0	10.0
工作溶液 W4	0.125		49.875	50.0	25.0
工作溶液 W5	0.250		49.75	50.0	50.0
工作溶液 W6	0.50		49.50	50.0	100.0

^a 相应的，汞的浓度为 0.25, 0.50, 1.00, 2.5, 5.0 和 10.0 $\mu\text{g/L}$

A.4.2.1.1.4 内标储备溶液

取市面购买的含铋 (Bi)、铟 (In)、锂 (Li) 和钪 (100 $\mu\text{g/mL}$ 的7%硝酸溶液 (体积分数)) 储备溶液250 μL ，稀释到500 mL，制备内标储备溶液。根据表A.3的方法，用0.07 mol/L的盐酸溶液 (A.2.1) 稀释市面购买到的单元素储备溶液 (浓度=1000mg/L) 到50mL。该溶液可以被用来制备标准溶液和样品溶液，或进入雾化室前，通过连续流动混合溶液。

A.4.2.1.2 ICP-OES工作溶液

A.4.2.1.2.1 储备溶液 (M1)

工作溶液为多元素溶液。市面购买到单元素（见表A.2）储备溶液（浓度=1000 mg/L）。

A.4.2.1.2.2 稀释储备液 (M2)

取0.5 mL (M1) 溶液，用盐酸 (A.2.1) 连续稀释单种元素的储备溶液。最终定容到250 mL，以获得按表A.4配制的校准溶液。

表A.4 工作溶液配制表

工作溶液	M1 体积, mL	总体积, mL	每种元素的浓度度 ^a , μg/l
工作溶液 W1	0.125	250.0	5
工作溶液 W2	0.25	250.0	10
工作溶液 W3	1.25	250.0	50
工作溶液 W4	2.5	250.0	100
工作溶液 W5	5.0	250.0	200

^a 相应的，汞的浓度为 0.50, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 μg/l

A.4.2.2 程序

测试迁移溶液 (A.3.4) 元素的浓度需在校准曲线范围内，因此稀释迁移溶液时必要的，例如稀释倍数可以是2、20、200、2000。

A.4.2.3 分析

A.4.2.3.1 概述

迁移元素可以直接通过ICP（电感耦合等离子体）来分析确定迁移元素（铝、镉、砷、钡、硼、镉、铬、钴、铜、铅、锰、汞、镍、硒、锶、锡和锌）的含量，可以使用表A.5中的参数。

表A.5 ICP 参数

参数	设置/类型	
	ICP-MS	ICP-OES
雾化器	高灵敏度石英	石英矩管、高固
雾化室	石英气旋	石英“海喷”
RF 功率	1600W	1200-1600W, 伊特姆 装置
等离子氩气流量	17L/min	16.5L/min
雾化氩气流量	1.02L/min	0.75L/min
辅助氩气流量	1.2L/min	1.5L/min
进样器	2.0mm i. d. 石英	2.3mm i. d. 石英
模式	KED ^a	同时
驻留时间	50 ms (每 AMU)	20~30 s 稳定
总采集时间	180 s	10-2-s 测量
CeO ⁺ /Ce ⁺	<2%	

表A.5 (续)

参数	设置/类型	
	ICP-MS	ICP-OES
气体	氦气	氩气
气体流量	4.4 mL/min	
RPQ	0.45	
* 对于硼和铝, 最好使用标准模式。		

A.4.2.3.2 检出限和定量限

表A.6给出了用ICP-MS得出的一般元素的典型的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。

表A.6 典型的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

元素	LOD, mg/kg	LOQ, mg/kg
铝	0.073	0.146
铈	0.014	0.029
砷	0.027	0.055
钡	0.027	0.054
硼	0.039	0.078
镉	0.059	0.118
总铬	0.023	0.048
钴	0.019	0.039
铜	0.010	0.020
铅	0.061	0.122
锰	0.050	0.099
汞	0.010	0.021
镍	0.042	0.083
硒	0.147	0.294
锶	0.067	0.134
锡	0.110	0.221
锌	0.097	0.197

A.4.3 针对三价铬和六价铬的分析方法

A.4.3.1 原理

A.4.3.1.1 适用于迁移溶液 (A.3.3) 中三价铬和六价铬的定量。

A.4.3.1.2 为了防止三价铬和六价铬的相互转化, 获得的迁移溶液立即进行中和处理。实验表明, 在pH为7.1时, 两种物质都是稳定的。加入含有EDTA的流动相与三价铬络合, 然后通过LC-ICP-MS液相色谱分离技术分离出三价铬和六价铬。

A.4.3.1.3 如果一次运行同时检测三价铬和六价铬, 一个很高的三价铬的峰可能会干扰六价铬的峰。可通过与EDTA络合来解决, 使得在色谱图中只显示六价铬的峰。三价铬的值既可以通过检测迁移溶液也可以通过检测络合反应之后的迁移溶液获得, 或通过测总铬, 三价铬=总铬-六价铬。

A.4.3.2 试剂

- A.4.3.2.1 水, $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。
- A.4.3.2.2 盐酸, HCL (30% d=1.15 g/mL或相当)。
- A.4.3.2.3 四丁基氢氧化铵 (TBAH), 40%质量水溶液, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NOH}$, CAS号2052-49-5。
- A.4.3.2.4 乙二胺四乙酸二钾 (EDTA), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CAS号7379-27-3。
- A.4.3.2.5 氨水溶液, $\text{C}(\text{NH}_3(\text{aq}))=(0.07 \pm 0.005)\text{mol/L}$, 在1000mL容量瓶中加入氨水(25%水溶液)5.3mL。用水(A.4.3.2.1)定容到刻度然后小心混匀。
- A.4.3.2.6 (冰)醋酸, 100%。
- A.4.3.2.7 甲醇, CH_3OH 。
- A.4.3.2.8 A盐酸溶液, $\text{C}(\text{HCL})=(0.07 \pm 0.005)\text{mol/L}$ 。
- A.4.3.2.9 三价铬1000 mg/L水溶液。
- A.4.3.2.10 六价铬1000 mg/L水溶液。
- A.4.3.2.11 铬储备液(M1) 取0.5 mL市面购买到的单元素储备溶液(浓度=1000 mg/L), 以流动相溶液(A.4.3.2.14)稀释到50 mL。将稀释后的溶液在50 °C保持1 h。
- A.4.3.2.12 稀释的储备液(M2), 取0.5 mL储备溶液(M1), 以流动相(A.4.3.2.14)稀释到50mL。
- A.4.3.2.13 工作溶液(校正标准) 在加入2.5 mL氨水(A.4.3.2.5)和2.5 mL盐酸溶液(A.4.3.2.8)后, 将储备液((M2)用流动相溶液(A.4.3.2.14)连续稀释以获得下列表A.7中的校准溶液浓度。使工作溶液在50 °C保持1 h。
- A.4.3.2.14 流动相溶液: 准确称取647 mgTBAH(A.4.3.2.3)和243 mgEDTA(A.4.3.2.4)精确到1 mg, 用纯水(A.4.3.2.1)定容到1000 mL, 用醋酸调节pH到7.1。

表A.7 工作标准溶液的制备

工作溶液	M2 体积, μL	总体积, mL	每种元素的浓度, mg/L
工作溶液 W1	50	25	0.2
工作溶液 W2	100	25	0.4
工作溶液 W3	150	25	0.6
工作溶液 W4	200	25	0.8
工作溶液 W5	250	25	1.0
工作溶液 W6	500	25	2.0

A.4.3.3 设备

- A.4.3.3.1 容量瓶, 玻璃。
- A.4.3.3.2 带一次性枪头的可调移液器。
- A.4.3.3.3 ICP-MS, 配有HPLC模块。
- A.4.3.3.4 pH-计。

A.4.3.4 程序

取1mL的迁移溶液(A.3.3), 加入1mL氨水溶液(A.4.3.2.5), 再加入8mL流动相溶液(A.4.3.2.14)。使溶液在50°C保持1h。

注1: 调节pH值(A.3.3.2)时, 添加氨水的总量应与添加盐酸的总量相同, 加入8mL流动相溶液后, 调节pH值达到7.1, 这需要根据要求进行调整。

注2: 已经证明锰(VII)会将铬(III)氧化成铬(VI)。

A. 4. 3. 5 分析

A. 4. 3. 5. 1 概述

A. 4. 3. 5. 1. 1 进样品和校准溶液到LC-ICP-MS系统中。

A. 4. 3. 5. 1. 2 下列色谱分析法与ICP-MS参数设置可用于三价铬和六价铬的定量测定，见表A. 8、表A. 9。

表A. 8 LC-ICP-MS 色谱方法参数设置

参数	设置
流动相	1mM 四丁基氢氧化铵 (TBAOH) +0.6mMEDTA (钾盐); pH7.1。 然后加入 2% (体积分数) 甲醇水溶液
柱子	C8, 单官能基团填料, 3 μ m, 33 \times 4.6mm
流速	1.5mL/min
运行时间	3min
柱温	环境温度
自动进样器冲洗试剂	2%甲醇/95%HPLC 级水
进样体积	50 μ L
样品制备	用流动相稀释
检测器	ICP-MS
总分析时间	3min

表A. 9 ICP-MS 参数铬 (III) 和铬 (VI)

参数	ICP-MS
雾化器	高灵敏度石英
雾化室	石英气旋
RF 功率	1600W
等离子氩气流量	15L/min
雾化氩气流量	0.98L/min
辅助氩气流量	1.2L/min
注射器	2.0mm i. d. 石英
模式	DRC
驻留时间	1000ms
总获取 (Acquisition) 时间	180 s
CeO ⁺ /Ce ⁺	<2%
气体	NH ₃
气体流量	0.50mL/min
RPq (阻滞电位四级杆)	0.70

A. 4. 3. 5. 2 检出限和定量限

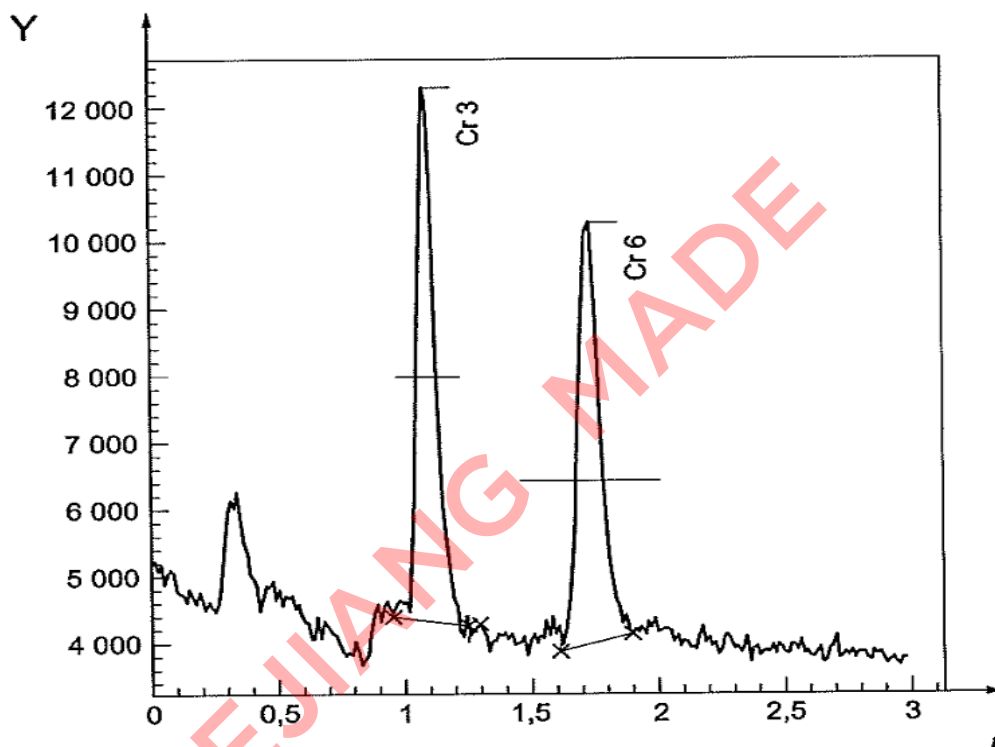
见表A. 10

表A.10 玩具中典型的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

元素	LOD, mg/kg	LOQ, mg/kg
铬 (III)	0.064	0.128
铬 (VI)	0.026	0.053

A.4.3.5.3 色谱图

色谱图示例见图A.1, Y 代表强度, 单位为cps, T 代表时间, 单位为min。



图A.1 0.6ppb 铬 (III) 和铬 (VI) 色谱图举例

A.4.4 针对有机锡的分析方法

A.4.4.1 原理

A.4.4.1.1 此方法用于表A.11中涉及的可迁移溶液 (A.3.3) 中有机锡化合物和/或阳离子。

A.4.4.1.2 有机锡化合物在它们的结构中包含有一半的有机部分, 有机锡化合物只能按照标准衍生化后才能进行测定。

A.4.4.1.3 大多数有机锡化合物是极性的, 不能通过气相色谱法直接分析, 需要衍生化成非极性的烷基锡后才能进行分析。

A.4.4.1.4 烷基化有机锡化合物的性能与母体化合物完全不同, 四烷基化的有机锡化合物已经烷基化, 如四丁基锡, 无需衍生化就可以直接测定。

A.4.4.1.5 本标准方法利用四乙基硼酸原位衍生化生成乙基有机锡衍生物。乙基化衍生物用正己烷萃取和GC/MS全扫描模式分析。定量优先选用单离子模式。

A.4.4.1.6 浓度是全过程使用内标混合物来校准测定的。内标物应与有机锡化合物响应值比较。三丁基锡 (d27)

表A.11 有机锡化合物和阳离子

RnSn(4-n) ⁺ (化学式)	R	n	化学名	缩写
MeSn ³⁺	甲基	1	甲基锡阳离子	MeT
BuSn ³⁺	丁基	1	丁基锡阳离子	BuT
Bu ₂ Sn ²⁺	丁基	2	二丁基锡阳离子	DBT
Bu ₃ Sn ⁺	丁基	3	三丁基锡阳离子	TBT
Bu ₄ Sn	丁基	4	四丁基锡阳离子	TeBT
OctSn ³⁺	辛基	1	正辛基锡阳离子	MOT
Oct ₂ Sn ²⁺	辛基	2	二正辛基锡阳离子	DOT
Pro ₂ Sn ²⁺	丙基	2	二正丙基锡阳离子	DProT
Ph ₂ Sn ²⁺	苯基	2	二苯基锡阳离子	DPhT
Ph ₃ Sn ⁺	苯基	3	三苯基锡阳离子	TPhT

A.4.4.2 试剂

A.4.4.2.1 水, 使该方法免于干扰。

A.4.4.2.2 盐酸, HCL (37%)。

A.4.4.2.3 (冰) 醋酸CH₃COOH。

A.4.4.2.4 醋酸钠, 3aq, CH₃COONa · 3H₂O。

A.4.4.2.5 无水硫酸钠。

A.4.4.2.6 甲醇, CH₃OH。

A.4.4.2.7 正己烷C₆H₁₄。

A.4.4.2.8 四乙基硼化钠 NaB, (C₂H₅)₄, CAS号15523-24-7。

A.4.4.2.9 甲基三氯化锡 MeTCL, CH₃SnCl₃, CAS号993-16。

A.4.4.2.10 丁基三氯化锡 BuTCL, C₄H₉SnCl₃, CAS号1118-46-3。

A.4.4.2.11 二丁基二氯化锡 DBTCL, (C₄H₉)₂SnCl₂, CAS号683-18-1。

A.4.4.2.12 三丁基氯化锡 TBTCL, (C₄H₉)₃SnCl, CAS号1461-22-9。

A.4.4.2.13 四丁基锡 TeBT, (C₄H₉)₄Sn, CAS号1461-25-2。

A.4.4.2.14 单辛基三氯化锡 MOTCL, C₈H₁₇SnCl₃, CAS号3091-25-6。

A.4.4.2.15 二氯二辛基锡 DOTCL, (C₈H₁₇)₂SnCl₂, CAS号3542-36-7。

A.4.4.2.16 二丙基二氯化锡 DProTCL, (C₃H₇)₂SnCl₂, CAS号867-36-7。

A.4.4.2.17 二苯基二氯化锡 DPhTCL, (C₆H₅)₂SnCl₂, CAS号1135-99-5。

A.4.4.2.18 三苯基氯化锡 TPhTCL, (C₆H₅)₃SnCl, CAS号639-58-7。

A.4.4.2.19 三丁基氯化锡(d27), TBTCL(d27), (C₄D₉)₃SnCl, CAS号1257647-76-9。

A.4.4.2.20 四丁基锡(d36), TeBT(d36), (C₄D₉)₄Sn, CAS号358731-92-7。

A.4.4.2.21 三苯基氯化锡(d15), TPhTCL(d15), (C₆D₅)₃SnCl, CAS号358731-94-9。

A.4.4.2.22 盐酸溶液, c(HCL)=(0.07±0.005)mol/L。

A.4.4.2.23 醋酸盐缓冲液, 在500 mL容量瓶中, 将约16.6g醋酸钠(A.4.4.2.4)溶解于250 mL水(A.4.4.2.1)中, 用水定容到刻度, 然后小心混匀。

A.4.4.2.24 衍生剂(2%质量浓度水溶液), 称取约200 mg四乙基硼化钠(A.4.4.2.8)至10 mL容量瓶中, 用水(A.4.4.2.1)定容到刻度, 该溶液不稳定, 必须现配现用。

注: 应警惕衍生剂的易燃性。

A.4.4.3 多组分溶液和配制试剂

A. 4. 4. 3. 1 概述

因混合标液的稳定性问题,建议制备几种溶液包含烷基化程度相同的有机锡化合物(例如四组溶液,分别为单-,二-,三-和四取代的化合物)。稳定性可以评估不存在降解产物。

A. 4. 4. 3. 2 甲醇中多组分的标准溶液

储备液A:制备1000 mg/L的有机锡阳离子溶液,称取表A. 12中指定的有机锡化合物,精确到0.1 mg,到100 mL容量瓶中。这些化合物以少量甲醇(A. 4. 4. 2. 6)溶解。然后用甲醇稀释到刻度,小心混匀。如果在4 °C下存放于暗处,溶液可以保存1年。

表A. 12 机锡要求的部分和它们对应 100mg 的有机锡离子(表示为 TBT 阳离子)的称重因子

有机锡氯化物 (OTCl _x)	称取份额 mg	(OTCl _x) 分子量	有机锡 分子量	称重因子 ^a	有机锡阳离子	相对分子量 ^b
Methyl tin trichloride 甲基三氯化锡	82, 8	240, 1	133, 7	0, 557	MeT 甲基锡	2, 169
Di-n-propyl tin dichloride 二正丙基二氯化锡	95, 1	275, 8	204, 9	0, 743	DProT 二正丙基锡	1, 416
Butyl tin trichloride 丁基三氯化锡	97, 4	282, 2	175, 8	0, 623	BuT 丁基锡	1, 650
Dibutyl tin dichloride 二丁基二氯化锡	104, 7	303, 6	232, 7	0, 767	DBT 二丁基锡	1, 245
Tributyl tin chloride 三丁基氯化锡	112, 2	325, 2	289, 7	0, 891	TBT 三丁基锡	1, 000
n-Octyl tin trichloride 正辛基三氯化锡	116, 6	338, 1	231, 7	0, 686	MOT 正辛基锡	1, 251
Di-n-octyl tin dichloride 二正辛基二氯化锡	143, 4	415, 6	344, 7	0, 830	DOT 二正辛基锡	0, 840
Tetrabutyl tin 四丁基锡	119, 6	346, 7	346, 7	1, 000	TeBT 四丁基锡	0, 835
Diphenyl tin dichloride 二苯基二氯化锡	118, 6	343, 6	272, 7	0, 794	DPhT 二苯基锡	1, 063
Triphenyl tin chloride 三苯基氯化锡	132, 9	385, 2	349, 7	0, 908	TPhT 三苯基锡	0, 829

^a 重量系数=摩尔质量(有机锡阳离子)/摩尔质量(有机锡氯化物)。
^b 与三丁基锡对比。

A. 4. 4. 3. 3 OC校准溶液

工作溶液B:从储备液A(A. 4. 4. 3. 2)中,用甲醇稀释到浓度为10 mg/L的OC(表示为TBT阳离子)(稀释因子为100)。

A. 4. 4. 3. 4 甲醇中混合的内标溶液

A. 4. 4. 3. 4. 1 内标储备液C:称100 mg的三丁基氯化锡(d27)(A. 4. 4. 2. 19)、100 mg四丁基锡(d36)(A. 4. 4. 2. 20)和100 mg氯化三苯基锡(d15)(A. 4. 4. 2. 21)到100 mL容量瓶中,精确到0.1 mg。用少量甲醇溶解。用甲醇定容到刻度,然后小心混匀。

A. 4. 4. 3. 4. 2 如果在4 °C下存放于暗处，溶液可以保存1年。

A. 4. 4. 3. 5 甲醇中的内标工作溶液

内标工作溶液D (2 mg/L氘代OCT溶液)：移取0.2 mL的内标储备溶液C到100 mL容量瓶中，用甲醇定容小心混匀。

A. 4. 4. 4 设备

A. 4. 4. 4. 1 容量瓶，10 mL、50 mL、100 mL和1000 mL。

A. 4. 4. 4. 2 带一次性枪头的有机溶液可调量程移液枪，从10~100 μ L，100~1000 μ L和1~5 mL。

A. 4. 4. 4. 3 一次性50 mL，带螺旋盖的丙烯锥形管。

A. 4. 4. 4. 4 多管搅拌器。

A. 4. 4. 4. 5 气相色谱仪，配分流/不分流进样口。

A. 4. 4. 4. 6 自动进样装置。

A. 4. 4. 4. 7 电子轰击 (EI) 模式质谱。

A. 4. 4. 4. 8 应小心避免污染。因此容量瓶、设备任何与试验样品及其提取物接触的器皿必须专用。避免用洗碗机和清洗机清洗，优先用乙醇和正己烷清洗。

A. 4. 4. 4. 9 为了减少吸附造成的回收率的损失，应使用聚丙烯容器而不用玻璃容器。

A. 4. 4. 4. 10 应验证空白值和回收率。

A. 4. 4. 5 程序

A. 4. 4. 5. 1 样品衍生化

移取5 mL迁移溶液 (A. 3. 3)，添加0.1 mL内标溶液D (A. 4. 4. 3. 5)，添加5 mL醋酸缓冲液 (A. 4. 4. 2. 24) 到可迁移溶液中，调节pH到4.7。然后添加0.5 mL的2%的四甲基硼化钠 (A. 4. 4. 2. 25) 和2 mL正己烷溶液 (A. 4. 4. 2. 7)。用搅拌器混合摇匀30 min (A. 4. 4. 4. 4)，然后静置直至两相分离完全。用GC-MS分析正己烷有机相。

A. 4. 4. 5. 2 校准曲线

拿7根一次性50 mL管，每管加入5 mL胃液模拟液 (A. 4. 4. 2. 23) 并且用移液枪 (A. 4. 4. 4. 2) 分别添加为0 μ L、20 μ L、50 μ L、100 μ L，0.20 mL、0.50 mL、和1.5 mL的工作溶液B (A. 4. 4. 3. 3)。添加0.1 mL内标溶液D (A. 4. 4. 3. 5)，添加醋酸缓冲液5 mL (A. 4. 4. 2. 24) 到所得的迁移溶液调节pH为4.7。然后添加0.5 mL 2% 四甲基硼化钠 (A. 4. 4. 2. 25) 和正己烷2 mL (A. 4. 4. 2. 7)。用搅拌器 (A. 4. 4. 4. 4) 混合摇匀30分钟后静置，直到两相完全地分离。然后用GC-MS分析正己烷有机相。

A. 4. 4. 6 分析

A. 4. 4. 6. 1 概述

A. 4. 4. 6. 1. 1 根据制造商的指导书优化仪器 (A. 4. 4. 4. 5)。

A. 4. 4. 6. 1. 2 用选择例子监测 (SIM) 模式监测被分析物 (见表A. 13)。

A. 4. 4. 6. 1. 3 量化的气相色谱信号，建议用峰面积评估。

A. 4. 4. 6. 1. 4 进样顺序如下：

- a) hexane 正己烷；
- b) blank extract 空白提取物；
- c) calibration solutions 校准溶液；

- d) hexane 正己烷;
e) sample extracts 样品提取物。

A. 4. 4. 6. 1. 5 气相色谱和质谱的条件参数示例分别在A. 4. 4. 6. 1和A. 4. 4. 6. 2给出。

表A. 13 有机锡离子的选择离子监测

有机锡阳离子	缩写	m/z
Methyl tin 甲基锡	MET	163, 165, 191, 193
Butyl tin 丁基锡	BuT	121, 149, 179, 235
Di-n-propyl tin 二正丙基锡	DProT	191, 193, 233, 235
Dibutyl tin 二丁基锡	DBT	205, 207, 261, 263
Tributyl tin 三丁基锡	TBT	205, 207, 289, 291
n-Octyl tin 正辛基锡	MOT	177, 179, 289, 291
Tetra butyl tin 四丁基锡	TeBT	177, 179, 289, 291
Diphenyl tin 二苯基锡	DPhT	195, 301, 305
Di-n-octyl tin 二正辛基锡	DOT	261, 263, 307, 375
Triphenyl tin 三苯基锡	TPhT	347, 349, 351
内标物		
Tributyl tin(d27) 三丁基锡 (d27)	TBT(d27)	217, 281, 318
Tetrabutyl tin(d36) 四丁基锡 (d36)	TeBT(d36)	190, 254, 318
Triphenyltin(d15) 三苯基锡 (d15)	TPhT(d15)	364, 366

A. 4. 4. 6. 2 GC工作条件

GC工作条件如下:

- 注射条件: 脉冲不分流, 脉冲压力为 30 kPa, 脉冲时间=0.5 min, 吹扫流量=50 mL/min, 清洗时间为 2 min;
- 注射温度: 275 °C;
- 载气: 氦; 恒流: 1 mL/min;
- 色谱柱: 5%联苯-95 % 二甲基聚硅氧烷共聚物, 30 m×0.32 mm, ID×0.25 μm 膜厚;
- 升温程序: 50 °C (1 min)—20 °C/min—280 °C (2, 5 min);
- 注射体积: 2 μl。

A. 4. 4. 6. 3 MS工作条件

MS 工作条件如下:

- 口: 280 °C;
- 离子源电压: 70 eV ;
- 电子倍增器: 独立源;
- 选择离子监测模式: 选择至少三种最大丰度的无干扰离子碎片。

注: 使用条款 A. 5. 3 计算。有机锡化合物的浓度已经以 TBT 表示, 正如如何配置工作溶液一样。因此计算公式中的R (相对分子量) 无需代入。公式中的C (浓度) 对应可迁移溶液中的有机锡化合物的浓度。在正己烷中有机锡化合物的浓度必须转换成可迁移溶液中的浓度。

A. 4. 4. 6. 4 检出限和定量限

见表A. 14

表A.14 典型的检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

有机锡阳离子	缩写	LOD mg/kg	LOQ mg/kg
Methyltin 甲基锡	MET	0.06	0.12
Butyltin 乙基锡	BuT	0.08	0.16
Tributyltin 三丁基锡	TBT	0.12	0.24
Monooctyltin 单辛基锡	MOT	0.37	0.74
Diocetyl tin 二辛基锡	DOT	0.17	0.35
Dibutyltin 二丁基锡	DBT	0.08	0.16
Dipropyltin 二丙基锡	DProT	0.26	0.52
Tetrabutyltin 四丁基锡	TeBT	0.12	0.24
Diphenyltin 二苯基锡	DPhT	0.54	1.08
TRIphenyltin 三苯基锡	TPhT	0.15	0.29

A.4.4.6.5 GC/MS图谱

GC/MS图谱示例见图A.2, Y 代表强度, T 代表时间 (单位为min)。

A.5 结果计算

A.5.1 基本元素

A.5.1.1 校准曲线

通过元素标准溶液浓度和检测信号的对应关系, 绘制每个元素的校准曲线。校准曲线定量化的相关系数应为0.990或更好。

A.5.1.2 迁移量计算

通过公式 (1) 计算样品中元素的含量, 报告结果中有效数字的位数由测量精确度决定:

$$Migration = \frac{C \cdot V \cdot 1000 \cdot f}{A} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

Migration (迁移量) —— 样品释放出的元素含量, 单位为 mg/kg;

C —— 迁移溶液中元素的浓度, 单位为 mg/L;

V —— 加入的模拟液的体积, 单位为 mL;

A —— 样品的质量, 单位为 mg;

f —— 稀释因子。

A.5.2 三价铬和六价铬

A.5.2.1 校准曲线

通过元素标准溶液浓度和检测信号的对应关系, 绘制每个元素的校准曲线。校准曲线定量化的相关系数应为0.990或更好。

A.5.2.2 迁移量计算

通过公式(1)计算样品中元素的含量,计算稀释因子f需要考虑中和过程和络合过程,报告结果中有效数字的位数由测量精确度决定。

A.5.3 有机锡

A.5.3.1 校准曲线

通过使用内标和有机锡的对应关系,进行校准。校准曲线定量化的相关系数应为0.990或更好。

A.5.3.2 单种有机锡的迁移量计算

每个被检测的有机锡阳离子迁移量应按公式(2)计算:

$$Migration = \frac{C \cdot V \cdot R \cdot 1000 \cdot f}{A} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

Migration(迁移量)——样品释放出的有机锡含量,单位为mg/kg;

C ——迁移溶液中物质的浓度,单位为mg/L;

V ——加入的模拟液的体积,单位为mL;

A ——样品的质量,单位为mg;

R ——相对分子量,见表A.15;

f ——稀释因子。

注:当使用A.4.4描述的程序时,有机锡的浓度已经用TBT表征来配制工作曲线(见表A.15)。因此,公式中的R不需要包含在内。公式中的C反映了迁移溶液中有机锡的浓度。正己烷相中的有机锡浓度需要转化为迁移溶液中的浓度。

表A.15 有机锡阳离子的分子量

有机锡阳离子	分子量 g/Mol	相对分子量 ^a
甲基锡	133.7	2.169
丁基锡	175.8	1.650
二丁基锡	232.7	1.245
三丁基锡	289.7	1.000
四丁基锡	346.7	0.835
n—辛基锡	231.7	1.251
二—n—辛基锡	344.7	0.840
二—n—丙基锡	204.9	1.416
联苯基锡	272.7	1.063
三苯基锡	349.7	0.829

注:除表中列出的有机锡外,其它有机锡也可能存在于玩具中,本表包含一个系列,但不是所有有机锡的成分列表。

^a 相对于三丁基锡。

A.5.3.3 有机锡迁移量的计算







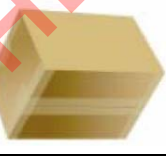
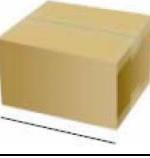


有机锡的迁移量应通过把所有检测到并定量的单有机锡的迁移值相加来计算。有机锡的迁移量用三丁基锡来表示,本标准中是对总有机锡的要求。在A.4.4中,规定了检测单个有机锡化合物的迁移的方法。选择是基于毒性和接触(存在于玩具)的。其他有机锡化合物也可能存在于玩具中。

附录 B
(规范性附录)
包装试验

B.1 摔箱测试

除重的和大的产品外，所有产品包装后应通过摔箱测试，即外箱中的产品在摔箱测试后仍然处于良好状态。摔箱测试依照表B.1执行。

表B.1 摔箱测试

跌落顺序	图片	跌落顺序	图片
第一次跌落： 最脆弱的角		第六次跌落： 面积最小面的对面	
第二次跌落： 已跌落脚旁最短边		第七次跌落： 面积第二小的面	
第三次跌落： 已跌落角旁第二短边		第八次跌落： 面积第二小的面的对面	
第四次跌落： 已跌落角旁最长边		第九次跌落： 面积最大的面	
第五次跌落： 面积最小的面		第十次跌落： 面积最大的面的对面	
注：重量为0~9kg的，跌落高度76cm；重量为9.1~20kg的，跌落高度为61cm。			

B.2 重及大的定义

定义如下：

- a) 一边尺寸大于 900mm；
- b) 两边及以上大于 600mm；
- c) 重量超过 20kg。