

ICS 97.200.50
Y 57



中华人民共和国国家标准

GB/T 38423—2019

玩具中特定元素总含量的测定

Determination of total concentration of certain elements in toys

(ISO 8124-5:2015, Safety of toys—Part 5:Determination of total concentration of certain elements in toys,MOD)

2019-12-31 发布

2019-12-31 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 8124-5:2015《玩具安全 第 5 部分：玩具中特定元素总含量的测定》。

本标准对 ISO 8124-5:2015 的结构调整如下：

- 第 3 章根据术语在标准正文中引用的顺序，对其条目顺序进行了调整。
- 第 5 章新增两条条目，并根据仪器和设备在标准正文中引用的顺序，对其条目顺序进行了调整。
- 第 8 章将原国际标准中悬置段新增 8.1 概述处理。

本标准与 ISO 8124-5:2015 的技术性差异及其原因如下：

——关于规范性引用文件，本标准做了具有技术性差异的调整，以适应我国的技术条件，调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中。具体调整如下：

- 用修改采用国际标准的 GB 6675.2 代替了 ISO 8124-1；
- 用修改采用国际标准的 GB 6675.4 代替了 ISO 8124-3；
- 用修改采用国际标准的 GB/T 6682 代替了 ISO 3696；
- 增加引用了 GB 6675.14；

——因 GB 6675.4 中指画颜料可迁移元素限值和 ISO 8124-3 中的要求不同，第 9 章测试方法的检出限的指画颜料的要求和 ISO 8124-5 不同(见第 9 章)；

——因在日常检测中有部分油漆含 Ti、Zr 等元素，用本标准的方法不能完全消解，在附录 A 的 A.4.2 中增加了一种可供选择的酸体系(见附录 A)；

——增加了附录 B，补充了精密度数据。

本标准做了下列编辑性修改：

- 为与我国技术标准体系一致，将本标准名称改为《玩具中特定元素总含量的测定》；
- 修改了公式中的符号。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国玩具标准化技术委员会(SAC/TC 253)归口。

本标准起草单位：广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心、广东杰信检验认证有限公司、通标标准技术服务有限公司、必维申美商品检测(上海)有限公司、亿科检测认证有限公司、深圳市计量质量检测研究院、浙江方圆检测集团股份有限公司、深圳出入境检验检疫局工业品检测技术中心、江苏出入境检验检疫局轻工产品与儿童用品检测中心、北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心、上海出入境检验检疫局机电产品检测技术中心、广东出入境检验检疫局粤东玩具检测中心、宁波出入境检验检疫局轻工产品检测中心、上海市质量监督检验技术研究院、国家日用小商品质量监督检验中心、中国家用电器研究院、奥飞娱乐股份有限公司、北京中轻联认证中心。

本标准主要起草人：刘崇华、欧阳雨、唐春燕、何晓燕、杨晓兵、卫碧文、张曜、罗小芳、胡丹、麦宝华、梁建勋、洪锦清、林殷、李智、蔡宇峰、陈德文、曹焱鑫、卢宣本。

玩具中特定元素总含量的测定

警示——使用本标准的人员应具有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关规定的条件。

1 范围

1.1 本标准规定了玩具材料和玩具部件中锑、砷、钡、镉、铬、铅、汞和硒特定元素总含量测定的取样、消解和仪器分析方法。

注:其他特定元素经过验证后可参照本标准的测试方法进行测定。鼓励制造商依据本标准的测试方法和GB 6675.4—2014 的限量对玩具制造中使用的原材料进行符合性判定,以增加产品符合 GB 6675.4—2014 要求的可能性。

1.2 本标准适用于以下类型的玩具材料:

- 色漆,清漆,生漆,油墨,聚合物涂层和类似的涂层;
- 聚合物和类似材料,包括无论是否有纺织物增强的层压材料,但不包括其他纺织物;
- 纸和纸板;
- 天然或合成纺织物;
- 金属材料,无论是否附着涂层;
- 其他可浸染色材料,无论是否被浸染色(如木材、纤维板、硬纸板、骨头和皮革);
- 会留下痕迹的材料(例如铅笔中的石墨材料和钢笔中的液体墨水);
- 软性造型材料,包括造型黏土和凝胶;

——用在玩具中的颜料,包括指画颜料、清漆、生漆、釉质粉及其他类似的固态或液态材料;

——构成玩具一部分或具有预期玩耍价值的包装材料。

注:玻璃、陶瓷和其他含硅材料或氟化聚合物和氟化聚合物涂层等类型的材料不在本标准的范围内,本标准没有提供这些材料的消解方法(参见附录 A 的 A.1)。

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 6675.2 玩具安全 第2部分:机械与物理性能(GB 6675.2—2014,ISO 8124-1:2000,MOD)

GB 6675.4 玩具安全 第4部分:特定元素的迁移(GB 6675.4—2014,ISO 8124-3:2010,MOD)

GB 6675.14 玩具安全 第14部分:指画颜料技术要求及测试方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

基体材料 base material

可以在其表面形成或附着涂层(3.2)的材料。

3.2

涂层 coating

在玩具的基体材料上形成或附着的,且可用锋利的刀刃刮取所有材料层,包括色漆、清漆、生漆、油墨、聚合物或其他类似性质的物质,不管其是否含金属微粒,也无论是通过何种方法附着在玩具上的。

注:该定义包括沉积在金属表面上的金属涂层如电镀层。然而只有当电镀层可以通过刮削(3.6)去除时才需要单独测试,否则电镀层和基体材料一起进行测试。

3.3

实验室样品 laboratory sample

包括在市场销售和待进入市场销售的产品。

3.4

测试试样 test portion

从实验室样品(3.3)可触及部件上取得的单一材料。

3.5

混合测试试样 composite test portion

由几种类似材质材料混合组成的测试试样。

注:该定义排除了不同类型材质材料的混合,例如不允许纺织品和油漆涂层混合。

3.6

刮削 scraping

将涂层(3.2)从基体材料(3.1)分离的机械过程。

3.7

完全消解 complete digestion

测试试样完全被分解。

3.8

样品空白 sample blank

除了不加测试试样外,使用与测试试样(3.4)相同的试剂、消解方式等条件进行样品消解过程所得的溶液。

3.9

测试方法的检出限 detection limit of a method

实验室采用所用方法进行样品空白(3.8)试验所得测试结果的标准偏差的3倍。

4 原理

在高温强酸条件下,使用电热板、石墨消解仪、微波消解系统对测试试样进行消解,分解破坏材料基质,使目标元素溶出。采用合适的分析仪器对消解液中的特定元素进行测定。

5 试剂和仪器

5.1 试剂

仅使用分析纯及以上试剂。试剂和水中分析物或干扰物质的浓度应远低于能被测定的最低浓度且可以被忽略。

5.1.1 水,至少达到 GB/T 6682 规定的 3 级水要求。

5.1.2 浓硝酸,1.40 g/mL,65%(质量分数),分析纯。

5.1.3 10%(体积分数)硝酸,向 500 mL 水(5.1.1)中加入 100 mL 浓硝酸(5.1.2),用水(5.1.1)稀释

至1 000 mL。

5.1.4 浓盐酸, 1.19 g/mL, 37%(质量分数), 分析纯。

5.1.5 过氧化氢, 1.11 g/mL, 30%(质量分数), 分析纯。

注: 过氧化氢不稳定, 在低温(4 ℃及以下)下储存。

5.1.6 二氯甲烷, 分析纯。

5.1.7 丙酮/乙醇溶液, 无水乙醇(分析纯)和丙酮(分析纯)1:1 体积混合。

5.2 仪器和设备

5.2.1 所有玻璃器皿应在硝酸(5.1.3)中浸泡至少 2 h, 在使用前用去离子水冲洗。

5.2.2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

5.2.3 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

5.2.4 微波消解系统, 配备样品架和消解罐。消解罐为适用于微波消解的闭口容器, 宜使用能承受温度至少为 225 ℃, 内部压力至少为 3 000 kPa 的消解罐。消解内罐应为 PTFE(聚四氟乙烯)/TFM [α -三氟甲基- β , β -二氟乙基)-1,3,5-苯三甲酸盐]或 PTFE/PFA(全氟烷氧基乙烯)或其他化学惰性材料。消解罐应配备安全阀或安全片, 以防止罐体破裂或罐盖蹦出。

注 1: 某些新型微波消解系统不需要使用高压消解罐, 只要能达到相同的消解效果, 这些系统也可使用。

注 2: 对于不同实验室使用的不同型号和不同制造商的微波消解系统, 可能存在许多不同的、特定的安全指引和操作建议。操作人员需要根据设备手册, 制造商提供的或和文献资料有关安全操作指引来正确操作使用微波消解设备和消解罐(参见 A.3, 微波消解的注意事项)。

注 3: 定期检查内罐是否有化学或物理降解。

注 4: 消解某些样品时(如: 蜡笔), 消解罐内压可能超过 3 000 kPa, 此时, 选择使用合适压力等级的消解罐, 例如 5 000 kPa。

5.2.5 电热板, 表面温度至少可达 140 ℃。

注: 如果电热板能够进行所需的额外加热, 可将 12 mm~25 mm 厚的耐热玻璃板放置在电热板上, 以减少电热板出现局部过热现象。

5.2.6 石墨消解仪, 具有温度调节功能的可加热套管装置(可选择具有程序设定或程序升温功能的设备), 加热温度至少可达 140 ℃, 并配有合适的消解容器。

5.2.7 手术刀片, 或其他合适的刮削或切割工具。

5.2.8 实验室研磨机。

5.2.9 球磨机, 最好用硬质合金研磨机。

5.2.10 离心机, 离心能力可达(5 000±500) g, 并配有离心管。

5.2.11 分析天平, 精确至 0.000 1 g。

5.2.12 聚丙烯或 PTFE 微孔滤膜, 孔径为 0.45 μ m。

5.2.13 容量瓶, 10 mL 或 25 mL, 带瓶塞。

5.2.14 移液管, 1 mL、5 mL、10 mL、20 mL 等。

5.2.15 烧杯, 25 mL、50 mL、100 mL 等。

5.2.16 滤纸和漏斗。

6 测试试样的取样和混合

6.1 测试试样的取样

供测试的玩具样品应是用于销售或待销的玩具, 测试试样应从单个玩具样品的可触及部分(见 GB 6675.2)上获取。单个玩具上同种材料可以结合起来作为同一个测试试样, 但不应同时采用其他玩

具的材料。

如果样品不是同一种材料或颜色,则尽可能从每种不同材料或颜色上移取测试试样。当有足够的材料时,宜测试试样的质量在 100 mg 左右。少于 10 mg 的材料免于测试,并在报告中注明[见第 12 章 c)]。

6.2 混合测试试样

若可以满足检出限要求并且材料性质相似,则最多可以混合 3 个测试试样形成混合测试试样。不同材质的材料不得混合测试,例如不能将纺织品和油漆涂层相混合。当计算材料中目标元素的含量时,应假设在消解的测试试样中发现的目标元素都源于某一种测试试样,并使用单个测试试样的质量计算特定元素的总含量(参见 A.1.2)。

7 测试试样的制备

7.1 色漆、清漆、生漆、油墨、聚合物涂层和类似的涂层

在室温下,采用刮削方法从玩具样品上获取涂层,注意避免刮取到基体材料。平版印刷物(点印刷)中各种颜色的涂层难以分离,则选取有代表性的测试试样即可。在不超过环境温度的条件下将样品分割成任何方向的长度不大于 2 mm 的小片,以利于消解。

某些沉积在非聚合物基材上的涂层比较难刮取,可以加入几滴溶剂,如二氯甲烷(5.1.6)或丙酮/乙醇溶液(5.1.7),以使涂层软化,方便刮取。

如果使用溶剂处理,应确保所有残留在样品中的溶剂在称重前被完全蒸发除去。

7.2 聚合物和类似材料,包括无论是否有织物增强的层压材料,但不包括其他织物

使用手术刀片或其他合适的刮削或切割工具将洁净干燥的材料剪碎,切割或研磨成任何方向上长度不大于 2 mm 的碎片。

7.3 纸和纸板

使用合适的切削工具将材料切成任何方向上长度不大于 2 mm 的碎片。

如果待测试的纸或纸板上有色漆、清漆、生漆、印刷油墨、胶粘剂涂层或类似涂层,该测试试样的涂层不易单独移取。在这种情况下,从材料上直接移取包含涂层的代表性部位作为测试试样。打印材料中,墨水已成为基体材料的一部分时,测试试样制备时应将墨水和基体材料视为一个整体。

7.4 天然或合成织物

使用合适的切削工具将材料切成任何方向上长度不大于 2 mm 的碎片。质量为 10 mg~100 mg 的材料或颜色应作为从主体材料上获取的测试试样的组成部分,并应作为不同于主体材料的测试试样另行测试。

从印花织物上移取的测试试样应是整体材料的代表性试样。

7.5 其他可浸染色材料,无论是否被浸染色

使用合适的工具将材料切割,刮擦或研磨成任何方向上长度不大于 2 mm 的碎片。

7.6 会留下痕迹的材料

如果玩具样品不是同一种类型材料,应分别从每种不同的会留下痕迹的材料上移取 10 mg~100 mg 的测试试样。将材料切割成任何方向上长度不大于 2 mm 的碎片。

7.7 软性造型材料,包括造型黏土和凝胶

以实验室样品的形式从每种不同的材料或不同颜色的材料获取测试试样,即不需把材料干燥。将材料切割成任何方向上长度不大于 2 mm 的碎片。

7.8 颜料,包括指画颜料、清漆、生漆和呈固体状或液体状的类似材料

7.8.1 固体材料

使用合适的工具,研磨,粉碎或将样品切割成任何方向上长度不大于 2 mm 的颗粒。

以粉末形式提供的指画颜料应按照制造商提供的使用说明书的指引,用水(5.1.1)进行稀释,然后按照 7.8.2(液态材料)制备。

7.8.2 液态材料

在取样前,通过搅拌或摇动 5min 确保液体均匀,确保所有沉降材料混匀到样品中,然后立即移取 10 mg~100 mg 测试试样。少于 10 mg 的材料免于测试(见 6.1,测试试样的取样),并在报告[见第 12 章 c)]中注明。如果液体在预期用途中会凝固或干燥,则应将样品涂在干净的玻璃板上,干燥至恒重后,按照 7.1(色漆、清漆、生漆、油墨、聚合物涂层和类似涂层)步骤进行制备。在测试报告[见第 12 章 f)]中注明材料是在干燥还是液体状态下进行测试。

7.9 金属材料(无论是否附着涂层)

先按 GB 6675.2 对玩具或部件进行小零件测试,若玩具或玩具部件能完全容入小零件器且含有可触及的金属材料,则金属材料应进行测试。

使用合适的切割和研磨工具,获取 10 mg~100 mg 测试试样。

若有可能,尽量从金属材料的未被涂覆部分获得测试试样。如果金属部分被涂覆,应去除所有可以刮取的涂层(包括电镀涂层)。不能通过刮削去除的电镀层应与金属基材一起进行测试。少于 10 mg 的材料免于测试(见 6.1,测试试样的取样),并在报告[见第 12 章 c)]中注明。

8 测试试样的消解和分析

8.1 概述

第 8 章提供了微波消解法(8.2)以及电热板和石墨消解仪消解法(8.3)三种消解方式,采用电热板和石墨消解仪消解试样时应在通风橱中进行。8.2(微波消解法)和 8.3(电热板和石墨消解仪消解法)描述了如何使用王水[3 份盐酸(5.1.4)和 1 份硝酸(5.1.2)]和反王水[1 份盐酸(5.1.4)和 3 份硝酸(5.1.2)]消解测试试样,然后用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)或电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行定量分析。其他检出限满足要求(参见表 1)的仪器也可以使用。

王水和反王水最好在试样存在时即时制备。盐酸和硝酸的混合顺序并不重要,但应保持一致性。样品空白随每批样品进行前处理。

允许实验室使用适当的不同的微波消解系统和消解条件。然而,实验室应根据设备制造商的建议和对不同类型材料消解的经验确定最佳消解条件,最基本的要求是完全消解。如果在消解过程中安全泄压阀或安全系统启动导致消解终止,则应使用新的测试试样和合适的额定压力消解罐重新进行消解。

如果需要定量测定砷或汞的含量,应使用密闭容器采用石墨消解仪(5.2.6)或微波消解系统(5.2.4)。

注 1: 在采用电热板和石墨消解仪消解过程中,试样中某些挥发性元素如砷和汞易于损失,但实验室测试结果表明,

使用王水时汞不会损失。

注2：过氧化氢可用于电热板和石墨消解仪的消解，但如果用于微波消解，要注意避免在加热循环期间潜在的压力积聚导致事故和样品损失。

注3：硝酸和盐酸产生的烟雾有毒，可在通风橱中操作。

8.2 微波消解法

8.2.1 采用 ICP-MS 分析

称取 10 mg~100 mg 测试试样，精确至 0.1 mg，置于微波消解罐中，小心地加入 1.5 mL 浓盐酸(5.1.4)，然后加入 4.5 mL 浓硝酸(5.1.2)。为了减少基质干扰的可能性，宜使用与标准曲线溶液相同的试剂。

等最初的反应消失后再密封高压微波消解罐。

8.2.2 采用 ICP-OES 分析

更换 8.2.1(采用 ICP-MS 分析)中的酸为以下混合物：4.5 mL 浓盐酸(5.1.4)和 1.5 mL 浓硝酸(5.1.2)并进行消解。

8.2.3 微波消解条件

微波消解系统(5.2.4)应配有密封的高压微波消解罐，根据设备制造商推荐并经实验室优化后的条件和温度进行消解。

8.2.4 冷却和稀释

消解程序结束后，冷却至少 5 min，然后将消解罐转移到通风橱进一步冷却，直到样品消解液温度低于 40 °C(通常需要至少 1 h)。小心打开消解罐并检查测试试样是否完全消解。

如果消解不完全(例如有原始样品，或烧焦的测试试样的固体块)，则应使用新的测试试样和替代的消解条件重复消解，直至完全消解。如果无法完全消解，则应使用其他方法(见 A.4.2, 不完全消解)。这些方法不属于本标准的范围，其使用应在最终的测试报告中注明[见第 12 章 d)]。

消解完成后，将消解液用水全部转移至烧杯中，并在电热板上蒸发至约 1 mL。冷却，加入约 4 mL~5 mL 水，然后加入 3 滴~4 滴浓盐酸(5.1.4)。将消解溶液过滤到 25 mL 容量瓶(5.2.13)中，或者在样品较少时，为避免过度稀释，可将消解液过滤到 10 mL 容量瓶(5.2.13)中，用水(5.1.1)稀释定容至刻度线，并尽快地对稀释的消解液进行定量分析。

8.3 电热板和石墨消解仪消解法

8.3.1 采用 ICP-OES 分析

称取 10 mg~100 mg 测试试样，精确至 0.1 mg，置于 25 mL 烧杯或其他消解容器中，小心加入 4.5 mL 浓盐酸(5.1.4)，然后加入 1.5 mL 浓硝酸(5.1.2)。反应完全后，逐滴加入 1 mL 过氧化氢(5.1.5)(可选)，如果反应容器是烧杯，应盖上表面皿。在电热板(5.2.5)或者石墨消解仪(5.2.6)上加热(表面温度约 140 °C)，直到蒸发掉大部分酸。

注：在电热板消解的情况下，为了避免交叉污染或样品损失，注意避免溶液沸腾或蒸干。可蒸发至最终体积约 1 mL。该 1 mL 消解物主要是浓缩的硝酸与来自样品的反应产物。

如果消解 1 h 后仍然观察到棕色烟雾或在溶液中观察到颗粒，则应继续加热。以相同的比例(3:1)加入适量的浓盐酸(5.1.4)和浓硝酸(5.1.2)，以防止样品蒸干。当样品停止发出棕色烟雾时，消解完成。将反应容器从电热板或石墨消解仪上转移，冷却至室温。

如果不能完全消解,应使用替代方法(见 A.4.2,不完全消解)。

用大约 4 mL~5 mL 水(5.1.1)冲洗烧杯和表面皿的底部,然后加入 3 滴~4 滴浓盐酸。必要时过滤(5.2.12 或 5.2.16),然后将消解液转移到 25 mL 容量瓶中。在样品量较少时,为避免过度稀释,可将消解液过滤到 10 mL 容量瓶中,用水(5.1.1)稀释定容至刻度线,并尽快地对稀释的消解液进行定量分析。当消解液配制成 25 mL 体积时,溶液中含有约 4%(体积分数)硝酸(1 mL)和少量(<0.5%)盐酸。用于仪器分析的校准曲线溶液基体应与此待测溶液一致。如果消解物配制成 10 mL,校准曲线溶液也应与基体匹配。仪器定量前,通过过滤(5.2.12 或 5.2.16),离心(5.2.10)或溶液沉降去除溶液中的颗粒。应尽快地对稀释的消解液进行定量分析。

8.3.2 采用 ICP-MS 分析

更换 8.3.1(采用 ICP-OES 分析)中的酸为以下混合物:1.5 mL 浓盐酸(5.1.4)和 4.5 mL 浓硝酸(5.1.2)并按照 8.3.1 的步骤进行消解。

注:为了减少潜在的基质干扰,宜使用与标准曲线溶液相同级别的试剂。

9 测试方法的检出限

实验室可选择合适的仪器分析技术对稀释消解溶液进行定量分析,但根据 GB 6675.4 及 GB 6675.14 中玩具材料最大可接受元素迁移限量的 1/10,方法检出限不得大于表 1 所示值。

表 1 玩具材料中总量元素的方法检出限要求

单位为毫克每千克

玩具材料	元素							
	锑 (Sb)	砷 (As)	钡 (Ba)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	铅 (Pb)	汞 (Hg)	硒 (Se)
1.2 中规定的玩具材料 (除造型黏土和指画颜料)	6	2	100	7	6	9	6	50
造型黏土	6	2	25	5	2	9	2	50
指画颜料	1	1	35	1	2	2	1	5

10 结果计算

试样中特定元素的总含量以各元素的质量分数计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$X_T = \frac{\rho_E \times V_i \times f}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_T —— 试样中特定元素的总含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ_E —— 试样稀释定容后消解液中的特定元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_i —— 定容体积,单位为毫升(mL);

f —— 样品溶液稀释倍数;

m —— 测试试样或混合试样中某一种材料的质量,单位为克(g)。

如果使用混合测试,结果应按照 A.1.2(测试试样的混合)中所述进行计算。

11 精密度

精密度数据参见附录 B。

12 试验报告

试验报告至少应包含以下内容：

- a) 测试的产品和/或材料的类型和名称；
- b) 使用的标准；
- c) 由于质量不足而无法测试的材料(见 6.1 和第 7 章)；
- d) 使用的替代消解方法(当使用本标准方法无法完全消解而采用其他消解方法时,应在测试报告中加上声明,说明它们超出了本标准的范围)；
- e) 根据第 10 章计算的测试结果(结果的表示)；
- f) 测试试样的选择和组成的细节,包括是否使用混合测试试样,如果是液体材料,注明是在液体还是干燥状态下进行测试；
- g) 由于协议或其他原因产生对规定的制备和消解程序的偏离；
- h) 测试责任人或经理的签名；
- i) 测试日期。

附录 A

(资料性附录)

背景情况和理论说明

A.1 使用和适用性

A.1.1 概述

本标准旨在提供一种确定玩具材料中特定元素是否存在和存在的元素总含量水平的方法。该结果可用于决定是否需要进行进一步测试 GB 6675.4—2014。例如在所有特定元素的总含量在或低于 GB 6675.4—2014 表 1 所列的水平(的情况下,该材料特定元素的迁移量不可能会超过 GB 6675.4—2014 表 1 的限制要求。

注：本标准仅针对 GB 6675.4—2014 表 1 中列出的 8 个元素。测试实验室要对本标准详细介绍的方法进行内部验证。总含量结果也可用于判定是否违反其他法规或标准对某些元素总含量的限制。

如 1.2 中所述,本标准不适用于玻璃,陶瓷和硅质材料。在其他标准,如 CPSC-CH-E1002-08.3,可以找到上述材料中某些特定元素的总含量的测定方法。

A.1.2 测试试样的混合

混合测试是可行的,但要注意避免分析结果的错误。如果在混合材料中使用非常小的样品质量测

试,称量误差可能会变大。因此,只要有可能,宜混合测试试样质量在 100 mg 左右。如果不能获得如此质量,单个测试试样的质量不得小于 10 mg。混合测试试样中的每种材料要足量,并适当考虑使用的天平的称重能力,对稀释后的消解溶液的方法检出限(见表 1)和随后的仪器分析。不允许不同类型材料的混合,例如纺织品和油漆涂层混合。只有类似的材料可以混合在一起成为混合测试试样(3.5)。当计算材料中的目标元素的浓度时,假设所有这些在消解的样品中发现的元素仅来自其中一种材料。使用这个假设和混合测试试样中各个材料的质量,可以计算单一材料中目标元素的总含量。在考虑这种混合样品的结果时,要有足够的“安全系数”用于分析每个步骤的称重误差和误差传导以确保不合格材料得到正确识别。测试试样最多宜由 3 个单独测试试样混合,任何测试结果的结果大于 80% 限量时,要重新测试单个测试试样。

例如:测试聚合物材料中的钡元素。

GB 6675.1 对玩具塑料中的钡元素规定了最大限量为 1 000 mg/kg,安全系数取 80%,1 000 mg/kg 的 80% 为 800 mg/kg。800 mg/kg 可以认为是安全限量,即含量高于 800 mg/kg 的混合测试试样要单独测试各组成部分。假设从黄色、红色和蓝色塑料的混合测试中得到以下钡含量数据(见表 A.1)。

表 A.1 混合测试试样中钡的试验结果

测试试样	测试试样质量 mg	安全限量 mg/kg	混合测试试样的 仪器分析结果 mg/L	混合测试试样中 钡含量 mg/kg	计算钡含量,假设所有 贡献来自同一个 测试试样 mg/kg
混合测试	100	800	1.1	275	825
黄色塑料	31	800	—	—	887 ^a

9

GB/T 38423—2019

表 A.1 (续)

测试试样	测试试样质量 mg	安全限量 mg/kg	混合测试试样的 仪器分析结果 mg/L	混合测试试样中 钡含量 mg/kg	计算钡含量,假设所有 贡献来自同一个 测试试样 mg/kg
红色塑料	34	800	—	—	809 ^a
蓝色塑料	35	800	—	—	786 ^a
注:本标准推荐的安全系数为 80%。实验室可根据其经验和累积的历史数据选取合适的值。					
^a 单个测试试样的含量计算可以使用在第 10 章中给出的计算公式,其中质量用单个测试试样的质量代替。如式(A.1)所示。					

$$X_T = \frac{\rho_E \times V_i}{m_1} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

X_T —— 样品中特定元素的总含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ_E —— 仪器测定的元素质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_i —— 定容体积,单位为毫升(mL);

m_1 —— 单个测试试样的质量,单位为克(g)。

在上述实例中,可以看出,混合测试试样的结果为 825 mg/kg,略微超过安全限值,但是通过使用单个测试试样的质量计算,可以做出更准确的决策,重新测试可以按材料进行。在这个例子中,黄色和红色塑料的结果均超过 800 mg/kg 的安全限值,因此宜作为单独材料重新测试。蓝色塑料的结果低于安全限量,因此不需要重新测试。

A.2 范围

在 1.2 中的“构成玩具的一部分”是指该包装具有玩耍功能,如属于拼图一部分的包装盒子,不包括仅含简单说明的包装。

A.3 微波消解的注意事项

本标准没有规定微波消解系统的使用条件。允许测试实验室使用适当的微波系统和消解条件。然而测试实验室宜根据设备制造商的建议和实验室的消解各种类型材料的经验确定最佳消解条件,尽可能使测试试样完全消解。

微波消解设备因制造商而异。请务必参阅具体的设备手册和制造商的文献,以便正确和安全地操作微波设备和容器。如下是大多数设计常见的一些预防措施:

- 定期检查微波消解容器的垫片,以检查是否有任何化学或物理变化,并更换有缺陷的部件。
- 消解方法涉及使用腐蚀性强可引起灼伤的强酸。处理酸时,宜穿实验服,佩戴手套和护目镜。
- 硝酸和盐酸会释放有毒和刺激性的烟雾。消解和往样品加酸始终在通风橱中进行。

不宜使用家用(厨房)微波炉,因为使用本标准所述程序存在非常严重的危害。例如,释放到空腔中的酸蒸气可能会腐蚀当门打开时防止磁控管关闭的安全装置,这可能会使操作员暴露于微波能量中。此外,产生的烟雾可能是非常危险的。

A.4 选择合适的消解体系

A.4.1 选择合适的酸混合物消解

见 8.2(微波消解法)和 8.3(电热板和石墨消解仪消解法)。该部分规定了王水和反王水的使用,取决于分析仪器的选择。使用王水是理想的,因为高浓度的氯化物有利于形成稳定的氯-络合物,例如汞,氯浓度低时,汞会氧化和沉降。然而,如果最终分析仪器是 ICP-MS,则高浓度氯化物存在缺点:在等离子体中产生的多原子离子(例如氯化氩⁴⁰Ar³⁵Cl⁺),其可能与待测元素(例如砷⁷⁵As⁺)重叠而产生干扰。这种类型的干扰不会影响 ICP-OES 的测量,因为 ICP-OES 测试结果取决于发射的不同波长的特征光谱,而不是同位素离子的信号。因此,当使用 ICP-OES 时,使用王水[3 份盐酸(5.1.4)和 1 份硝酸(5.1.2)],无论盐酸和硝酸的加入顺序),当使用 ICP-MS 时,使用反王水[1 份盐酸(5.1.4)和 3 份硝酸(5.1.2)],无论盐酸和硝酸的加入顺序)。已知在 ICP-MS 设备中使用碰撞反应池能显著减少多原子干扰的影响。

A.4.2 不完全消解

某些类型的聚合材料用规定的消解技术可能无法被完全消解。在这种情况下,需要采用替代方法。可用的选项如下:

- a) 使用马弗炉低温干灰化。由于汞及其盐的挥发性,汞不适合这种方法测定。
- b) 如油漆按本标准消解后剩余白色沉淀物,通常可在原酸体系基础上加 2 mL 氢氟酸后重新消解完全。

若采用替代方法,宜在第 12 章 d)测试报告中注明。

如果测试的最初目的是决定是否需要根据 GB 6675.4—2014 进行迁移测试,那么只要出现不能完全消解的现象,则要进行迁移测试。

A.4.3 样品空白

样品空白宜与每批待测的测试试样一起进行操作。

附录 B
(资料性附录)

从实验室间试验结果得到的精密度数据

由 12 家实验室对 2 种材料的试样进行测定,按 GB/T 6379.2 计算精密度,结果见表 B.1。

表 B.1 方法的精密度

单位为毫克每千克

样品	塑料								油漆
	Ba	Cd	Cr	As	Sb	Se	Hg	Pb	Cr
含量水平	224	70.6	84.5	27.7	78.4	193	78.6	83.2	76.2
重复性限 r	12.5	4.38	10.0	4.04	6.57	21.7	8.21	6.99	5.00
再现性限 R	21.3	9.76	22.1	6.66	22.1	37.4	12.5	17.7	13.6

GB/T 38423—2019

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
- [2] GB 6675.4—2014 玩具安全 第 4 部分:特定元素的迁移
- [3] CPSC-CH-E1002-08.3 Standard Operating Procedure for Determining Total Lead (Pb) in Nonmetal Children's Products
-