

EDX-7200 筛选分析玩具塑料中的 8 种有害元素含量

EDX-080

摘要：参考《玩具塑料中锑、砷、钡、镉、铬、汞、铅、硒元素的筛选测定 能量色散 X 射线荧光光谱法（征求意见稿）》国标规定的方法，使用能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7200 建立元素工作曲线，对玩具塑料中的 8 种重金属元素进行筛选分析。实验结果表明，工作曲线法准确度高，重复性好，快速无损分析，操作简单，无需化学前处理，对环境友好。

关键词：玩具塑料 8 种有害元素 EDX-7200 筛选分析

技术特点：

- ❖ 工作曲线法准确度高，重复性好，完全能够满足国标的要求。
- ❖ 操作简单，快速无损分析，无需化学前处理，不产生化学污染。

欧盟玩具 EN71-3EN 71-3(1994, 2000) 标准《对某些元素迁移的要求》于 1994 年 12 月 13 日颁布，2000 年 10 月正式实施。

美国玩具检测标准 ASTM F963-17 已于 2017 年 9 月 01 日成为强制标准。

两个标准均规定测试玩具材料中可溶性有害元素含量及限定值，有害元素及限定值详见表 1。

国标《玩具塑料中锑、砷、钡、镉、铬、汞、铅、

硒元素的筛选测定 能量色散 X 射线荧光光谱法（征求意见稿）》规定了 EDX 筛选分析方法。某塑料材料中某元素的溶出量一定不会大于该元素的总量，只要测试玩具塑料中有害元素总量小于某一限量值，则溶出量一定合格。参考以上国标规定的方法，使用能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7200 建立各元素工作曲线，对玩具塑料中的有害元素含量进行筛选分析。

表 1 EN71-3EN 71-3 和 ASTM F963-17 规定玩具材料中可溶性有害元素限定值 (单位: mg/Kg)

有害元素	Cd	Pb	Hg	Cr	Sb	As	Se	Ba
限量值	75	90	60	60	60	25	500	1000

实验部分

1.1 仪器

能量色散 X 射线荧光光谱仪：EDX-7200

1.2 分析条件

靶材：	Rh	氛围：	大气
光管电压：	0-50 kV	滤光片：	1~5 #
光管电流：	0-1000 μ A 自动	准直器：	10 mm



图 1 EDX-7200

样品前处理

块状样品直接分析，粉状或液状样品、小样品直接装样品杯中分析，样品无需化学前处理。

结果与讨论

3.1 标准样品

使用日本住友化学 PE 材质的玩具标样和某国产 PVC 材质的玩具标样，各浓度值详见表 2。

表 2 PE 和 PVC 标样各元素的浓度值 (mg/kg)

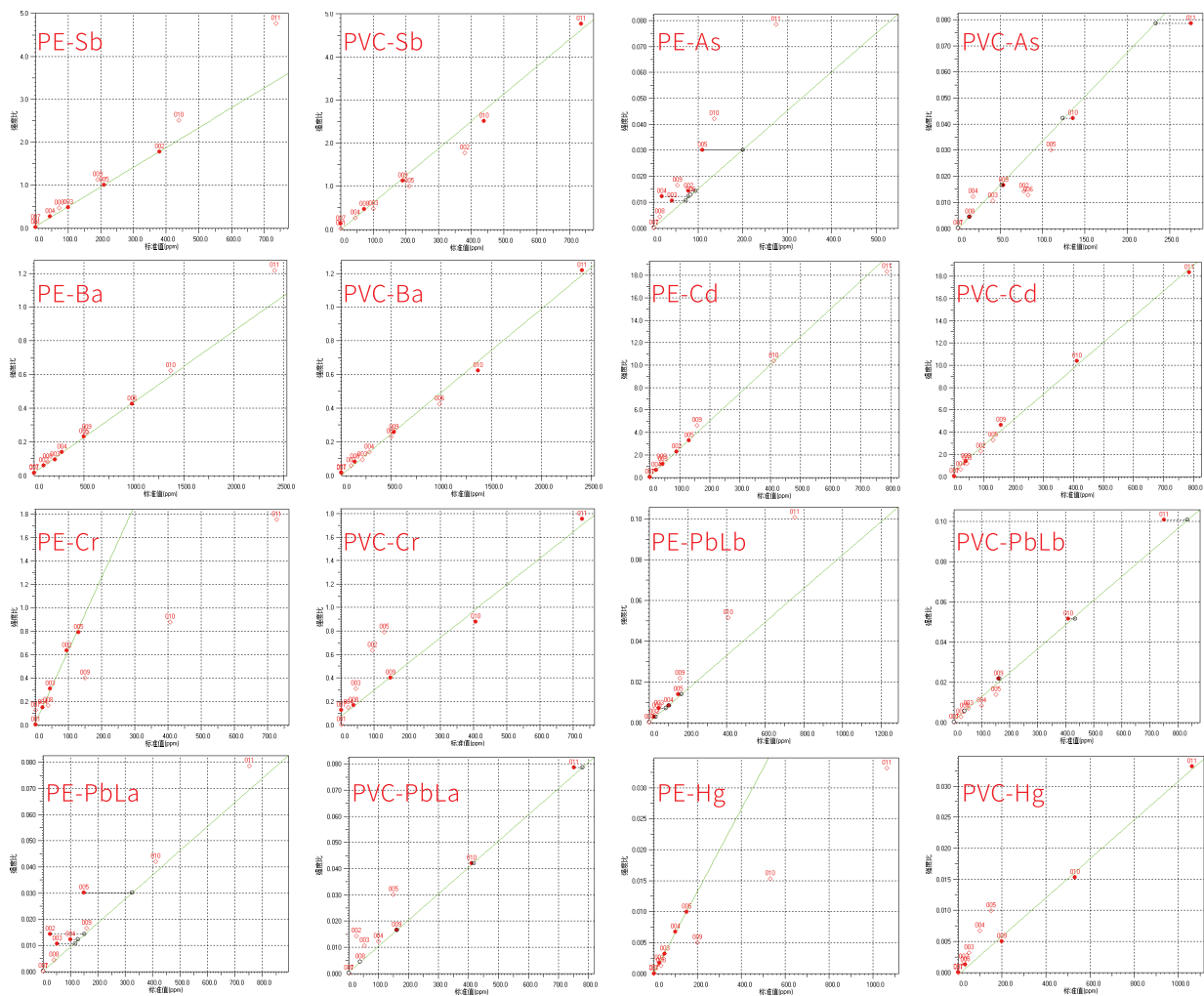
材质	项目	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
PE	PE-1	0	0	0	0	0	0	0	0
	PE-2	380	78	98	89	94	26	25	39
	PE-3	100	41	210	43	45	52	50	160
	PE-4	45	18	280	22	22	100	100	23
	PE-5	210	110	500	130	130	150	150	82
	PE-6	-	83	980	-	-	-	-	410
PVC	PVC-0	0	0	0	0	0	0	0	0
	PVC-H2211	72.6	14.0	136	39.4	38.3	39.1	32.3	112
	PVC-H2112	191	53.8	530	158	149	160	198	389
	PVC-H2111	439	136	1367	412	406	410	531	1021
	PVC-H2022	736.3	275.1	2406.8	787.2	726.7	752.4	1063	1867.6

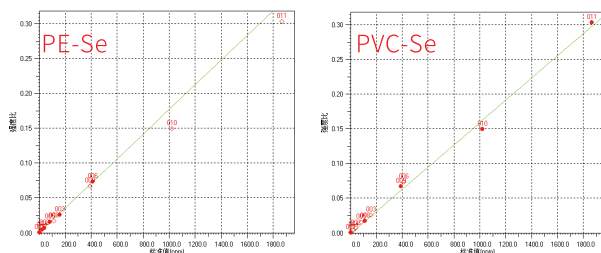
3.2 方案 1: PE-PVC 分开法

PE/PVC 各元素二条工作曲线共存以 CI 分界自动选择 PE 或 PVC 工作曲线。

3.2.1 元素工作曲线

使用日本住友化学 PE 材质的玩具标样和某国产 PVC 材质的玩具标样建立 2 曲线共存，以 CI 分界自动选择 PE/PVC 多重校正工作曲线，元素曲线如图 2。





说明: PbLb 使用了对 Se 的重叠校正, As 使用了对 PbLb 的重叠校正, PbLa 使用了对 As 的重叠校正。

图 2 元素工作曲线

3.2.2 检出下限分析

使用工作曲线对 PE/PVC 空白样品进行连续 10 次定量分析, 空白样品浓度的 3 倍标准偏差即为检出下限。详见表 3。

表 3 工作曲线法分析空白的检出下限 (mg/kg)

项目	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	PbLa	Hg	Se
PE	检出下限 (30s)	6.3	0.6	26.1	3.3	1.5	0.6	0.6	0.6
	检出下限 (100s)	4.2	0.3	24.3	1.2	0.6	0.3	0.3	0.3
PVC	检出下限 (30s)	6.9	0.6	22.2	3.3	6.9	0.9	1.2	0.6
	检出下限 (100s)	6.6	0.3	20.4	2.1	5.1	0.3	0.6	0.3

3.2.3 重复性分析

对 PE/PVC 样品进行连续 10 次定量分析, 重复性详见表 4。

表 4 工作曲线法重复性分析结果 (mg/kg)

项目	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	PbLa	Hg	Se	
PE	10 次平均值 (30s)	207.5	108.6	482.2	127.1	127.9	150.7	151	149.5	85.0
	SD	3	0.4	17.6	2	1.5	0.5	0.5	0.4	0.3
	RSD (%)	1.5	0.3	3.6	1.6	1.2	0.3	0.4	0.3	0.3
PVC	10 次平均值 (30s)	756.9	276.2	2483	781.5	754.1	756.1	755.9	1081	1886
	SD	10.2	0.6	21.3	14.7	5.1	2.4	1.6	2.4	3.9
	RSD (%)	1.3	0.2	0.9	1.9	0.7	0.3	0.2	0.2	0.2

3.2.4 准确度对照分析

对 RM-EC681K 样品进行定量对照分析, 偏差在标准规定的允许范围 (参考 GBT 26125, 30% 的允许误差) 以内, 完全满足标准的要求, 结果详见表 5。

表 5 实际样品对照分析结果 (mg/kg)

项目	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	PbLa	Hg	Se	
RM-EC681K	测试值	109.7	25.1	56	133.9	114.9	92.4	91.7	21.1	7.2
	参考值	99	29.1	-	137	100	98	98	23.7	-
	偏差 (%)	10.8	-13.7	-	-2.3	14.9	-5.7	-6.4	-11.0	-

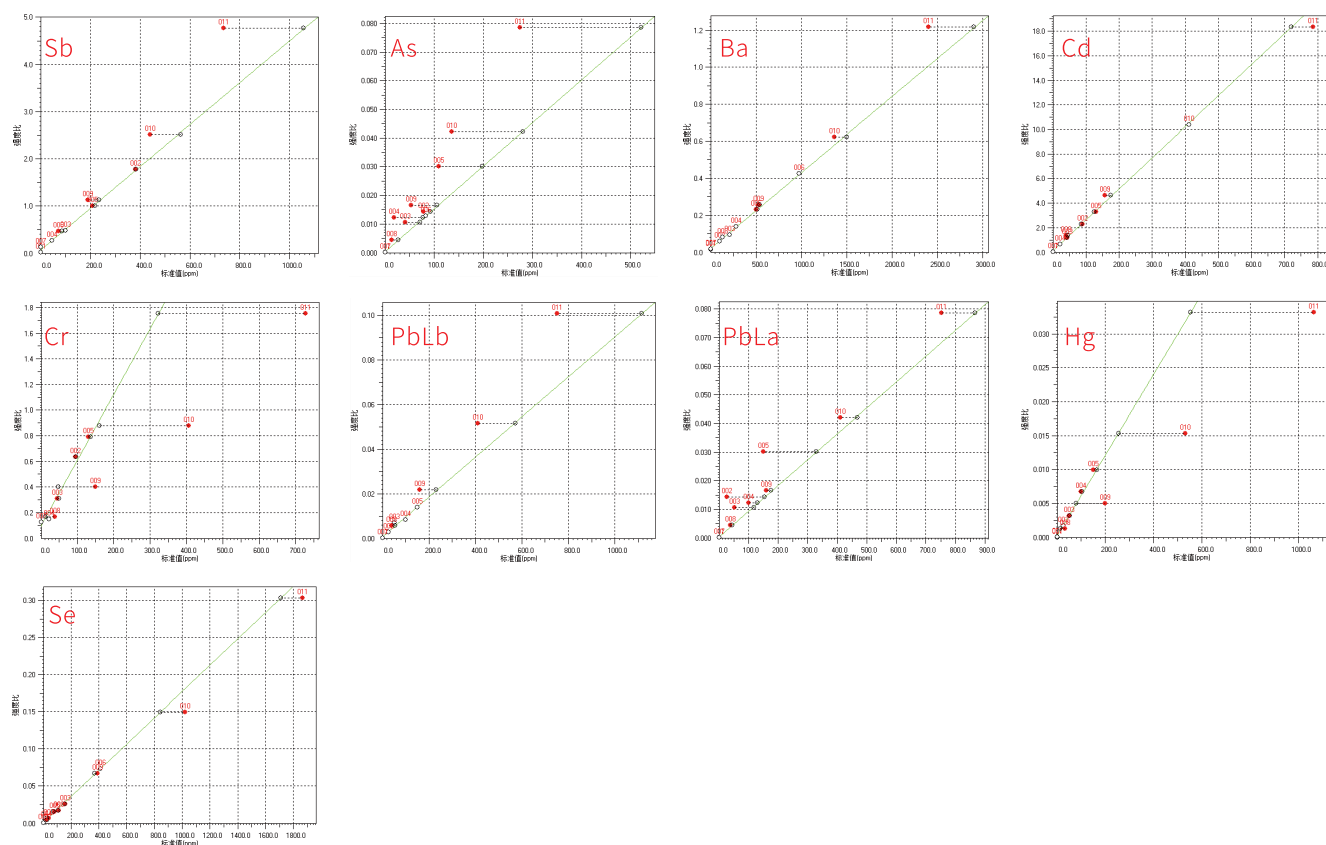
说明: 1) - 表示没有给定参考值; 2) 偏差 (%) = 【(测试值 - 参考值) / 参考值】 x 100 %。

3.3 方案 2: PE-PVC 合一工作曲线法

PE/PVC 各元素工作曲线使用基体校正到一条工作曲线。

3.3.1 元素工作曲线

使用日本住友化学 PE 材质的玩具标样和某国产 PVC 材质的玩具标样建立一条校正元素曲线，样正元素曲线如图 3。



说明：除 bLb 使用了对 Se 的重叠校正、As 使用了对 PbLb 的重叠校正、PbLa 使用了对 As 的重叠校正外，所有元素均使用了 Cl 元素的基体校正。

图 3 元素工作曲线

3.3.2 检出下限分析

使用工作曲线对 PE/PVC 空白样品进行连续 10 次定量分析，空白样品浓度的 3 倍标准偏差即为检出下限。详见表 6。

表 6 工作曲线法分析空白的检出下限 (mg/kg)

项目	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	PbLa	Hg	Se
PE	检出下限 (30s)	6.6	0.6	30.3	3.3	1.5	0.6	0.6	0.6
	检出下限 (100s)	4.2	0.3	24.9	1.2	0.9	0.3	0.3	0.3
PVC	检出下限 (30s)	8.4	0.6	26.7	2.7	17.7	0.9	1.5	0.3
	检出下限 (100s)	7.8	0.3	24.0	1.8	13.5	0.3	0.9	0.3

3.3.3 重复性分析

对 PE/PVC 样品进行连续 10 次定量分析，重复性详见表 7。

表 7 工作曲线法重复性分析结果 (mg/kg)

项目	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	PbLa	Hg	Se
10 次平均值 (30s)	210.4	110.8	485.4	134.9	133.4	148.4	148.9	149.1	94.3
PE SD	3.1	0.4	12.6	1.9	2.7	0.4	0.5	0.5	1.1
RSD (%)	1.5	0.3	2.6	1.4	2	0.3	0.3	0.3	1.2
10 次平均值 (30s)	750.6	288.1	2571	894.2	764.3	745.1	736.9	1067	2112
PVC SD	6.3	4	26.4	18.9	6.5	4.2	4.2	9.3	38.8
RSD (%)	0.8	1.4	1.0	2.1	0.9	0.6	0.6	0.9	1.8

3.3.4 准确度对照分析

对 RM-EC681K 样品进行定量对照分析, 偏差在标准规定的允许范围 (参考 GBT 26125, 30% 的允许误差) 以内, 完全满足标准的要求, 结果详见表 8。

表 8 实际样品对照分析结果 (mg/kg)

项目	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	PbLa	Hg	Se
测试值	113.1	29.0	46	137.9	115.7	88.7	88.3	20.4	7.4
RM-EC681K 参考值	99	29.1	-	137	100	98	98	23.7	-
偏差 (%)	14.2	-0.3	-	0.7	15.7	-9.5	-9.9	-13.9	-

说明: 1) - 表示没有给定参考值; 2) 偏差 (%) = 【(测试值 - 参考值) / 参考值】x100 %。

■ 结论

参考《玩具塑料中锑、砷、钡、镉、铬、汞、铅、硒元素的筛选测定 能量色散 X 射线荧光光谱法 (征求意见稿)》国标规定的方法, 使用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7200 建立元素工作曲线, 对玩具塑料中 8 种重金属元素进行筛选分析, 可以初步判定是否符合玩具塑料中有害元素的限定要求。实验结果表明, 工作曲线法定量分析精度高, 重复性好, 无损快速分析, 操作简单方便, 无需化学前处理, 不产生化学污染, 且完全能够满足标准的要求, 是一种快速有效针对玩具塑料中有害元素的筛选分析方法。

岛津应用云

