

# HPLC-ICP-MS 法测定玩具材料中可迁移的三价铬和六价铬

## ICPMS-073

**摘要：**本文参考欧盟标准《EN71-3：2013-2014 玩具安全第三部分：特定元素的迁移》的附录 F 和《GB/T 34435-2017 玩具材料中可迁移六价铬的测定高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法》，建立了使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 联用分离测定玩具材料中可迁移三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 含量的方法。该方法测定三价铬和六价铬的方法检出限分别为 0.028 mg/kg 和 0.025 mg/kg，可满足玩具材料中不同形态铬含量的同时分析需求。

**关键词：**EN71-3 玩具材料 三价铬 六价铬 HPLC-ICP-MS

铬是人体必需的一种微量元素，但其对人体的效用与其存在的价态有关。三价的铬是对人体有益的元素，而六价铬是有毒的，其毒性除了免疫毒性、生殖毒性、肾脏毒性、神经毒性外，严重的还可致癌或者致突变，国际癌症研究中心明确六价铬化合物为人类致癌物。

玩具材料作为一类婴童极易接触吸吮物料，其有害物质的含量限制水平一直是全球关注的焦点。欧盟玩具安全指令 (2009/48/EC) 除了规定 16 种可迁移元素含量限值之外，还提出了元素形态分析的要求，包括三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 和有机锡。其中对第 II 类

材料液体油漆、指画颜料、胶料等的限值最严格，要求实验室 (Cr III) 的方法检出限需小于 0.064 mg/kg，(Cr VI) 的方法检出限需小于 0.026 mg/kg。EN71-3:2013 作为指令的协调标准，也提供了参考的分析方法。

本文使用络合剂 EDTA-2Na 将三价铬 (Cr III) 络合形成阴离子之后，选用阴离子交换色谱柱，使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 联用建立起完全分离准确定量分析三价铬和六价铬的方法。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LC-20Ai 高效液相色谱仪，岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用盐酸为 ICP-MS 级，乙二胺四乙酸二钠为 ACS 级，硝酸铵为 LC-MS 级，氨水为 LC-MS 级，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品前处理

称取经过制样处理的玩具材料油漆样品 0.2 g (称准至 0.001 g) 于带塞三角瓶中，用 10 mL 0.07 mol/L 的盐酸在约 20°C 的温度下浸泡试样。测量混合物的 pH 值，并使用约 2 mol/L 的盐酸调节 pH 达到 1.0 至 1.5 之间，使混合物避光。在温度为 (37±2) °C 时持续搅拌一小时，然后使混合物在 (37±2) °C 下放置一小时。接着立刻使用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤样品，取 1 mL 过滤后的迁移溶液，加入 0.07 mol/L 的氨水 1 mL 之后再加入 8 mL EDTA-2Na (pH 7.0) 溶液。将所配置的溶液，在 50°C 的环境中放置 1 小时。

## 1.4 实验条件

表1 HPLC-ICP-MS实验条件

HPLC	
色谱柱	Hamilton PRP-X100 (250*4.1mm; 10 μm)
流动相	150 mM 硝酸铵 (pH 7.0)
流动相流速	1.0 mL/min
进样体积	50 μL
ICP-MS	
高频功率: 1.2 kW	等离子体气流速: 8.0 L/min
辅助气流速: 1.1 L/min	载气流速: 0.7 L/min
雾化器类型: 同心	采样深度: 5.0 mm
雾室温度: 5°C	碰撞气种类和流速: He (6.0 mL/min)
池气体: -21V	能量过滤器电压: 7.0V

## 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

以三价铬和六价铬的单价态溶液标准物质为对照品，配制浓度为 10 mg/L，介质为 20 mM EDTA-2Na (pH 7.0) 的三价铬标准溶液于 50 mL 容量瓶中，将容量瓶置于烘箱中 50°C 静置一小时，使得三价铬与 EDTA 充分络合之后，取出冷却至室温并以此为中间溶液往低浓度稀释。配制三价铬与六价铬混合标准溶液系列浓度如表 2 所示，同时配制三价铬与六价铬的单价态标准溶液用于定性分析。

表2 形态Cr标准溶液浓度

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
三价铬	52	0.00	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00
六价铬	52	0.00	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00

## 2.2 形态铬标准曲线如下：

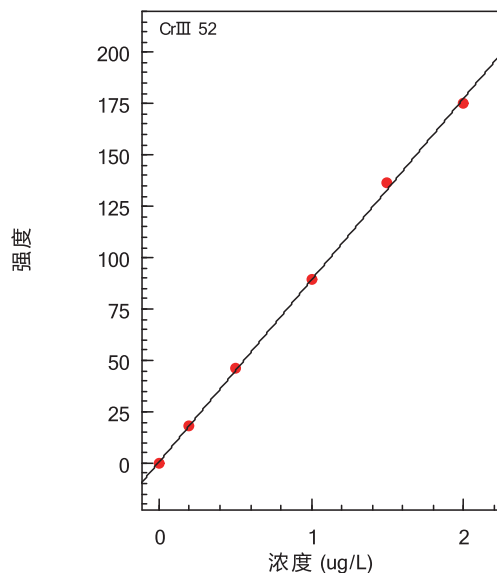


图1 三价铬的标准曲线  $r=0.99965$

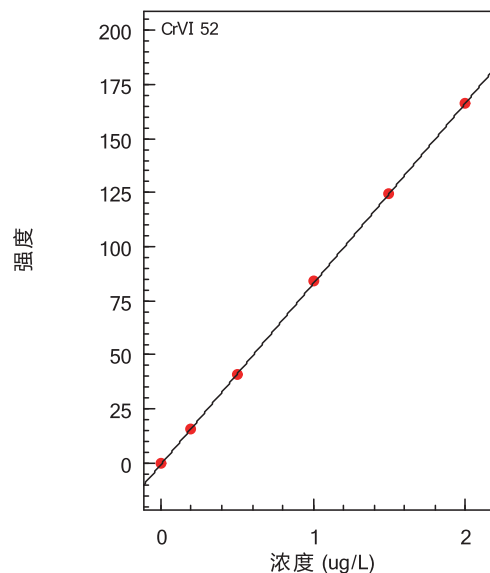


图2 六价铬的标准曲线  $r=0.99996$

## 2.3 形态铬色谱图

选用 Hamilton PRP-X100(250\*4.1mm; 10  $\mu$ m) 色谱柱，在 150 mM 硝酸铵 (pH 7.0) 的流动相体系下，采用等度洗脱的方式分离三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI)，4 min 以内，三价铬和六价铬即可达到完全分离，其保留时间分别为三价铬 3.084 min 和六价铬 2.695 min。图 3 为所选色谱体系下，以 ICPMS-2030 作为检测器、进样量 50  $\mu$ L 时部分样品的 2 种铬形态色谱分离图。

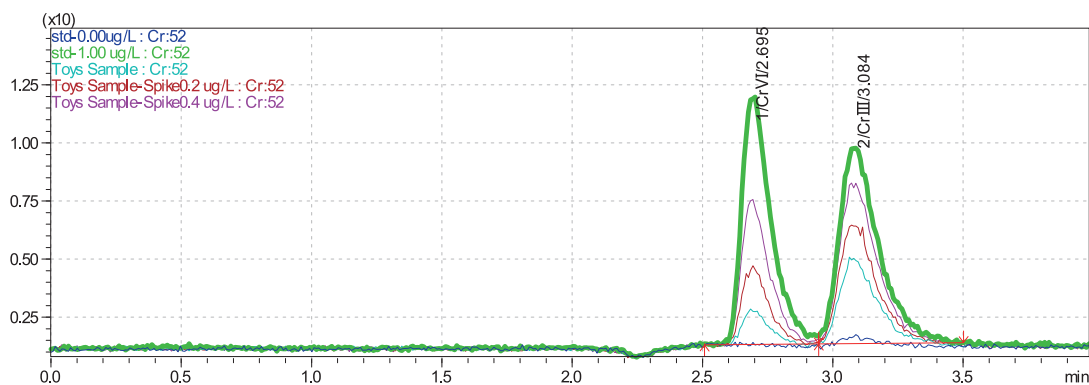


图3 三价铬和六价铬的色谱图

## 2.4 检出限考察

在进样体积为 50  $\mu$ L 时，对浓度为 0.2  $\mu$ g/L 样品溶液考察三价铬和六价铬的信噪比，折算信噪比  $S/N=3$  时为仪器检出限，并依据样品前处理过程和稀释倍数计算方法检出限，结果如下：

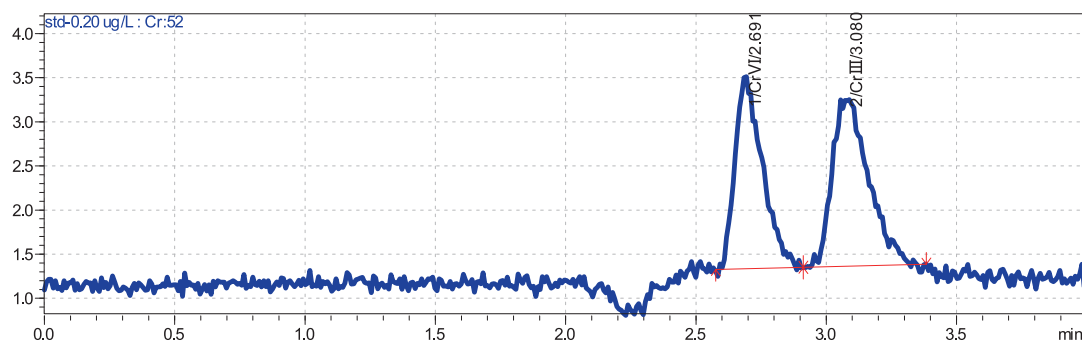


图4 0.2 µg/L三价铬和六价铬混合标准溶液的色谱图

表3 灵敏度考察结果

名称	仪器检出限 (µg/L)	方法检出限 (mg/kg)
三价铬	0.056	0.028
六价铬	0.050	0.025

## 2.5 样品分析结果

使用 HPLC 分离三价铬和六价铬，ICPMS-2030 测定第 II 类玩具材料液体油漆中两种形态铬的含量，并进行加标回收率实验。同一样品重复进样 3 针考察测量重复性。实验结果见表 4。

表4 玩具材料样品分析结果

铬形态	测定结果 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)	加标回收率 (%)	RSD (n=3) (%)
三价铬	0.43	0.20	0.60	85	2.41
		0.40	0.81	95	0.87
六价铬	0.14	0.20	0.32	90	1.31
		0.40	0.58	110	1.61

## 结论

本文将高灵敏度的 ICPMS-2030 与岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用，利用 EDTA 与目标离子络合后反相色谱分离的机理，建立了快速测定玩具材料中的三价铬和六价铬的分析方法。将所建立方法应用于玩具材料中的铬形态分析，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.9999$ ，加标回收率良好，方法准确、可靠。该方法不仅可以同时分析不同形态的铬，并且具有灵敏度高，检出限低，易于操作的特点，为玩具材料样品中的铬形态分析测定提供了有用的参考。