



Solutions for Science
since 1875

欧盟玩具新指令 可迁移元素的检测方案



序言

2010年7月，欧盟推出2011年新版《玩具安全指令》，从而取代了1988年版《玩具安全指令》，被认为在物理、化学、机械、电气、卫生等诸项领域里做出了“世界上最严格的规定”。它对玩具的制造、进口以及销售环节明确了更细致也更广泛的责任，实行“可追溯制”，任何玩具必须标有厂名、地址和生产数量信息。同时要求欧盟27个成员国政府对玩具安全共同从源头、从边境海关进行严密的监督和控制，防止危险玩具流入欧盟市场。据此，违反该指令的企业将受到罚款、召回产品的处罚，情节严重的还将被追究刑事责任。

欧盟玩具安全新指令的实施将有助于对儿童健康和安全的保护，新指令的实施对我国玩具生产企业来说既是挑战又是机遇，如何利用国际标准和科学技术来提高产品的质量和安全性，利用国际公认的管理体系和先进经验来改善企业的管理，如何提高科技水平和研发能力，在铅汞等禁用物质的使用上做好豁免替代研究，并从儿童使用的安全性这一根本原则出发，对照新指令进行安全生产的查漏补缺，关注玩具设计和制造过程中可能给儿童带来的窒息、过敏、致癌、辐射等风险是我国玩具生产企业应深层次思考的问题。

岛津公司根据国家法律法规和国家对出口玩具检验监管的有关规定，结合欧盟玩具新指令2009/48/EC，为玩具领域的重金属分析检测提供了整体解决方案。

我们秉承岛津公司“为了人类和地球的健康”这一企业理念，为您奉上《欧盟玩具新指令可迁移元素的检测方案》，希望我们的努力能为您带来有益的帮助。谢谢！

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心
2012年2月

目录

前言	3
1. 法规介绍	4
1.1 中国玩具标准及指令	4
1.2 欧盟玩具标准及指令	4
1.3 美国玩具法规	6
1.4 其他国家玩具法规及标准	6
2. 实验方法	7
2.1 玩具迁移元素的测定	7
2.2 仪器及试剂	7
2.3 测定流程	7
2.4 仪器性能确认	8
2.5 17种可迁移元素的标准曲线	8
2.6 仪器的检出限	14
2.7 方法的检出限	15
2.8 精密度	17
2.9 重现性	18
3. 结论	18
4. 相关检测附件介绍	19
5. 参考标准	20

前言

中国是世界玩具的最大生产地，占据欧美玩具市场60%以上，但是受国际金融危机和玩具召回事件等影响，我国玩具行业的出口遭受了重大打击。根据海关统计，2011年1~6月我国玩具出口金额为41.50亿美元，与上年度同期相比增长11.54%；出口数量为84.83亿个/千克，与上年度同期相比增长31.57%；出口单价为0.49美元/个/千克，与上年度同期相比减少15.22%。此外，国外关于玩具的技术性贸易措施不断提高，如美国《2008消费品安全改进法案》已于2008年8月14日颁布，欧盟玩具新指令2009/48/EC也于2009年6月30日发布，大大提高了玩具的安全性要求，进一步增加玩具产品的出口难度。这些都导致我国玩具行业正处于一个困难时期，许多企业甚至面临倒闭的风险。企业要想成功的走出困境，除了要更新产品设计、提高产品质量外，更需要积极研究国外的技术性贸易措施体系，并采取有效的应对措施。

当前，我国出口玩具质量安全问题十分突出，因安全项目不符合要求遭国外通报的数量逐年增多，特别是近期国外某些国家大规模召回中国产玩具，对我国出口玩具造成了重大影响。检验检疫机构作为出口玩具的检验检疫监督管理主管部门，为加强对出口玩具安全质量的监督管理，提高出口玩具产品质量，保护消费者的安全和健康，促进对外贸易的健康发展，切实采取了各种有效措施，确保我国出口玩具产品质量安全。广大出口玩具生产经营企业应高度重视目前我国出口玩具面临的严峻形势，走依法经营、以质取胜的道路，积极配合检验检疫机构检验监管，认真落实出口玩具质量安全的各项措施，进一步提高产品质量和安全意识，建立健全质量控制体系，加大从原料到最终产品安全质量控制的力度，在检验检疫机构的大力支持下，有效地维护我国出口玩具在国际上的声誉，提高我国出口玩具在国际市场的竞争力。岛津企业管理（中国）有限公司根据国家法律法规和国家对出口玩具检验监管的有关规定，结合欧盟玩具新指令2009/48/EC开发了《欧盟玩具新指令可迁移元素的检测方案》供广大出口玩具生产经营企业参考。

1.法规介绍

目前在国际上占主体地位的玩具标准为欧盟的EN 71《玩具安全系列标准》与美国的ASTM F963《关于玩具的消费品安全规格标准》。我国的标准为GB 6675-2003《国家玩具安全技术规范》，其技术要求方面等同采用国际标准ISO 8124。

1.1 中国玩具标准及指令

1.1.1 中国玩具法规概述

中国对玩具产品安全监管所依据的法律主要是《产品质量法》和《进出口商品检验法》，并根据这两个法律制定了一系列的法规（实施规则）和标准，比较重要的有《强制性产品认证管理规定》、《玩具产品强制性认证实施规则（六项）》、《进出口玩具检验监督管理办法》、GB 6675-2003《国家玩具安全技术规范》和《儿童玩具召回管理规定》等。

1.1.2 中国玩具标准

GB 6675-2003《国家玩具安全技术规范》规定了玩具的机械性能、燃烧安全性能和化学安全性能要求；

GB 19865-2005《电玩具的安全》规定了电动玩具的安全要求；

GB 4343.1和GB 4343.2《电磁兼容 家用电器、电动工具和类似器具的要求》系列和GB 17625《电磁兼容 限值》系列标准规定了电动玩具的EMC要求；

GB 5296.5-2006《消费品使用说明 第5部分：玩具》规定了玩具产品的使用说明；

GB 14746-2006《儿童自行车安全要求》、GB 14747-2006《儿童三轮车安全要求》、GB 14748-2006《儿童推车安全要求》和GB 14749-2006《婴儿学步车安全要求》这四个标准规定了儿童车的安全要求。

1.2 欧盟玩具标准及指令

1.2.1 欧洲玩具法规概述

欧盟玩具指令（88/378/EEC）于1988年推出，已实行了二十多年。在保证玩具产品安全及消除欧盟各国间的贸易壁垒方面取得了巨大的成功，然而，随着时代的变迁，指令的不足之处日渐暴露，为适应快速发展中的玩具产业，欧洲议会于2008年提出新玩具指令草案，并于2008年12月18日投票通过。2009年6月18日正式文本通过，并最终于2009年6月30日在OJ上刊登，新指令的编号为2009/48/EC。新指令设定了2年的过渡期，即符合旧指令要求的产品于2011年7月20日之前可以继续投放市场；而其中化学要求条款的过渡期则是4年，即符合旧指令中化学要求、而不符合新指令中化学要求的产品，可以于2013年7月20日之前继续投放市场。

但是，新方法指令的特点是只制定安全、健康、环境和消费者保护等方面应达到的主要目标和基本要求，并不涉及技术细节，具体细致的技术要求由欧盟协调标准来规定。88/378/EEC的协调标准是EN 71系列标准第1~5、7和8部分和EN 62115。EN 71系列标准详细规定了玩具的机械物理性能、噪声、燃烧性能、化学性能、标签等要求，EN 62115则专门针对电动玩具提出了安全要求。

欧盟对88/378/EEC指令修订的目的是提高玩具的安全性，并改善指令实施的效率。在修改内容中提出了严格的化学安全要求，特别是对可迁移元素的限制从8种增加到了19种（详见表1）。此外新指令首次提出禁止玩具中使用66种过敏性香味剂。新指令增加了55种禁用致敏性香味剂，以及11种含量超0.01%时需要进行标识的过敏性芳香剂。而88/378/EEC指令中则没有明确的禁止有机化合物。

表 1 2009/48/EC 指令

元素	2009/48/EC			88/378/EEC
	干燥、易碎、粉状或易弯曲的玩具材料 (mg/kg)	液态或粘性材料 (mg/kg)	可刮取材料 (mg/kg)	除造型泥以外的材料 (mg/kg)
铝 Al	5625	1406	70000	---
锑 Sb	45	11.3	560	60
砷 As	3.8	0.9	47	25
钡 Ba	4500	1125	56000	1000
硼 B	1200	300	15000	---
镉 Cd	1.9	0.5	23	75
三价铬 Cr ³⁺	37.5	9.4	460	60
六价铬 Cr ⁶⁺	0.02	0.005	0.2	
钴 Co	10.5	2.6	130	---
铜 Cu	622.5	156	7700	---
铅 Pb	13.5	3.4	160	90
锰 Mn	1200	300	15000	---
汞 Hg	7.5	1.9	94	60
镍 Ni	75	18.8	930	---
硒 Se	37.5	9.4	460	500
锶 Sr	4500	1125	56000	---
锡 Sn	15000	3750	180000	---
有机锡	0.9	0.2	12	---
锌 Zn	3750	938	46000	---

1.2.2 欧洲玩具标准 EN 71

欧洲标准化委员会在1978年先后发布了EN71的系列标准，经过不断的更新修改以及增添，到目前已经形成了由11个部分组成的系列标准。

EN 71-1: 2011 Mechanical and physical properties 物理和机械性

EN 71-2: 2011 Flammability 易燃性

EN 71-3: 2000 Migration of certain elements 某些元素的迁移

EN 71-4: 1998 Experimental sets for chemistry and related activities 化学及相关使用的实验装置

EN 71-5: 1993 Chemical toys (sets) other than experimental sets 化学玩具(装置)而非化学实验装置

EN 71-6: 1995 Graphical symbol for age warning labeling 年龄警告标志的图示符号

EN 71-7: 2002 Finger paints- Requirements and test methods 手指彩油的要求与测试方法

EN 71-8: 2011 Activity toys for domestic use 供家庭室内外使用的活动玩具

EN 71-9: 2005 Organic chemical compounds – requirements 有机化合物的要求

EN 71-10: 2005 Organic chemical compounds – sample preparation and extraction 有机化合物 样品前处理及提出

EN 71-11: 2005 Organic chemical compounds – test methods 有机化合物 分析方法

1.2.3 欧盟电玩具安全标准EN 62115:2005/A2:2011/AC:2011《电玩具安全》

欧盟玩具安全指令的协调标准有EN 71系列和EN 62115等，也就是说玩具只要符合相关协调标准，就符合了指令的要求。电玩具除了应符合欧盟玩具安全标准EN 71系列中有关机械物理性能、燃烧性能以及元素转移等安全要求外，还应符合欧盟电玩具安全标准EN 62115:2005《电玩具安全》。

1.3 美国玩具法规

1.3.1 美国玩具法规概述

出口到美国的玩具需要通过ASTM F963标准的测试，同时需要关注CPSC 16CFR的要求与变化，并且需要密切注意美国地方州的法规要求，美国的一些地方法规严于国家的相关规定。

美国总统新签定的《2008消费品安全促进法案》要求在法案生效180天，美国境内出售的玩具必须经过ASTM F963玩具安全标准的检测，这表明标准ASTM F963《关于玩具的消费品安全规格标准》将作为强制性标准得到使用。同时该法案强调儿童玩具年龄界定为12岁及以下，儿童护理产品为3岁及以下；加强了玩具中铅的限制与邻苯二甲酸酯的限制。

1.3.2 美国玩具相关法规 CPSC 16CFR

美国消费品安全委员会(CPSC)制定的美国联邦消费品安全法规第16部分(16 CFR)为美国国家强制性规定。该部分主要针对儿童用品的机械、物理性能、易燃性能、化学性能以及安全标识等方面的要求。CPSC宣布，凡是供消费者使用的、含有铅或铅化合物的油漆和类似表面涂层，其铅含量（按金属铅计算）均不得超过油漆中不挥发物总含量的重量或干漆膜重量的0.009%。对于带有含铅漆（指铅含量超标的油漆或涂层）的玩具、其他供儿童使用的物品、以及供消费者使用的家具物品也被宣布为被禁止的危险产品。

1.3.3 美国玩具检测标准 ASTM F963

美国早在1976年就出版了玩具安全标准PC72-76，在1996年，美国材料测试学会对PC72-76标准进行修改并发布为ASTM F963标准《关于玩具的消费品安全规格标准》，目前该标准的最新版本为ASTM F963-08。

新版玩具标准充分参考了标准EN 71与ISO 8142的安全参数，同时结合了一些伤害及召回事件的实际案例来制定新的标准，如溜溜水球(Water Yo-Yo)的勒杀风险与磁铁的吞食隐患等。

1.4 其他国家玩具法规及标准

1.4.1 国际玩具标准ISO 8124

国际玩具标准化组织ISO/TC181在欧洲玩具标准EN-71、美国玩具标准ASTM F963和其他国家标准的基础上起草了ISO 8124系列国际玩具标准。

ISO 8124-1:2000 Safety of toys — Part 1: Safety aspects related to mechanical and physical properties 玩具安全第1部分 玩具安全相关的机械与物理性

ISO 8124-2:1994 Safety of toys — Part 2: Flammability 玩具安全第2部分 易燃性

ISO 8124-3:1997 Safety of toys — Part 3: Migration of certain elements 玩具安全第3部分 某些元素的转移

1.4.2 日本玩具标准

为了提高玩具的安全性，日本玩具协会（The Japan Toy Association）为针对14岁及14岁以下儿童使用的玩具制定了“玩具安全标准（ST）”，其中S代表Safety，T代表Toy。该标准为自愿性，符合该标准的产品才被允许在产品本身打上ST标志。

日本对玩具的要求主要包括一些针对特殊玩具制定的法规，以及日本玩具协会的玩具安全标准ST 2002和日本消费者协会的幼儿三轮车标准CPSA 0012。

《日本玩具安全标准第3部分:玩具的化学性质》较EN71-3在染色项目、橡胶奶嘴测试项目、金属玩具中可溶性铅的测定项以及玩具零件的材料要求等进行了增修。

在法规方面，《食品卫生法》针对直接接触幼儿（六岁及六岁以下儿童）嘴部并会造成伤害的玩具，规定了其使用

的重金属、玩具原料和玩具的生产标准。对《食品卫生法》所管制幼儿玩具之外的玩具产品，《家用产品有害物质控制法》规定了有害物质含量等各项指标。

1.4.3 加拿大玩具标准

玩具产品在加拿大境内进行广告宣传、销售都必须满足加拿大健康产品安全局制定的《危险产品(玩具)规则》C.R.C., c. 931的要求。该法规对玩具重金属元素铅、汞、镉、砷、钡、镉与硒都有限制要求,此外对四氯化碳、甲醇、石油馏出物、苯、松脂、乙醚等有规定。

2. 实验方法

新的欧盟指令2009/48/EC对迁移元素限制种类大幅增加、限量大幅降低,对仪器的要求更为严格,为了应对市场的需求,验证ICPE-9000仪器及联用各附件(UAG和HVG)能否满足新指令的要求。

2.1 玩具迁移元素的测定

玩具中迁移元素的测定主要是以模拟人体可接触/摄入元素潜在危害为依据,测定元素为Al, As, B, Cu, Pb, Sb, Se, Sn, Zn, Ba, Ni, Co, Sr, Hg, Cd, Cr和Mn 17个元素(由于ICP-OES无法确认元素的价态,对于三价铬和六价铬测试,这里统一测定总铬含量,有机锡用GC-MS测试)

2.2 仪器及试剂

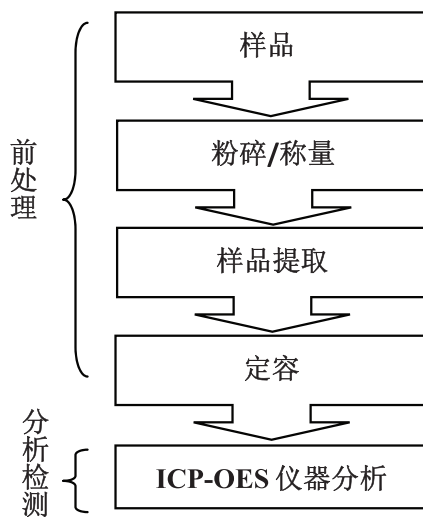
2.2.1 主要使用的仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪	ICPE-9000	岛津制作所
数显水浴恒温振荡器	SHA-BA	常州澳华仪器有限公司
电子分析天平	AUX-220	岛津制作所

2.2.2 主要使用的试剂

0.07±0.005 mol/L盐酸溶液

2.3 测定流程



2.4 仪器性能确认

2.5 17种可迁移元素的标准曲线

实验过程:

(1) 配制一系列的标准溶液如下:

Al, As, B, Cu, Pb, Sb, Se, Sn, Zn: 0.01 mg/L, 0.02 mg/L, 0.05 mg/L, 0.1 mg/L, 0.2 mg/L;

Ba, Ni, Co, Sr: 0.005 mg/L, 0.01 mg/L, 0.02 mg/L, 0.05 mg/L, 0.1 mg/L;

Hg: 0 mg/L, 0.01 mg/L, 0.04 mg/L, 0.08 mg/L;

Cd, Cr, Mn: 0.001 mg/L, 0.005 mg/L, 0.01 mg/L, 0.02 mg/L, 0.05 mg/L

(2) 用ICP-OES或者ICP-OES主机联用附件 (UAG或HVG) 分析上述元素标准溶液。

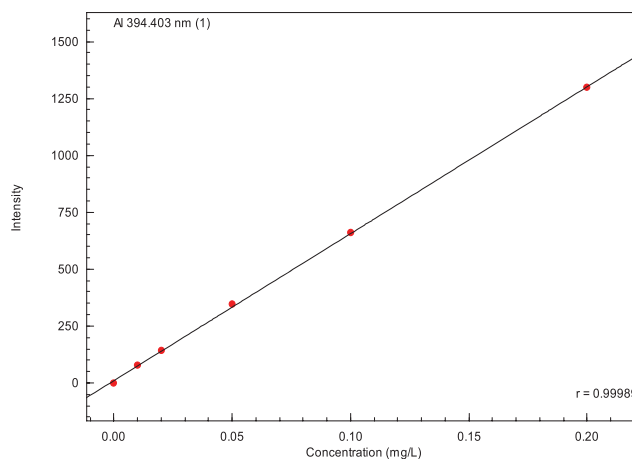
(3) 验证各元素标准曲线的线性相关系数(R)达到最低要求: $R > 0.995$ 。

(4) 实验结果。

Al 的标准曲线

Al 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.01	77.93911
0.02	142.1407
0.05	345.5018
0.1	662.6451
0.2	1297.840

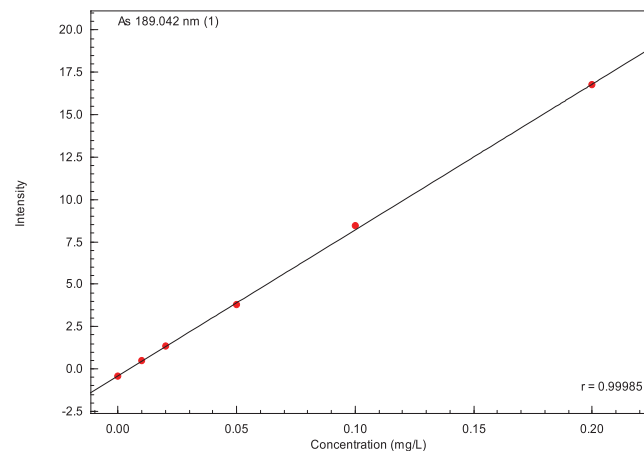
相关系数 $R = 0.99989$



As 的标准曲线

As 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.01	0.5241166
0.02	1.342619
0.05	3.794609
0.1	8.428028
0.2	16.76262

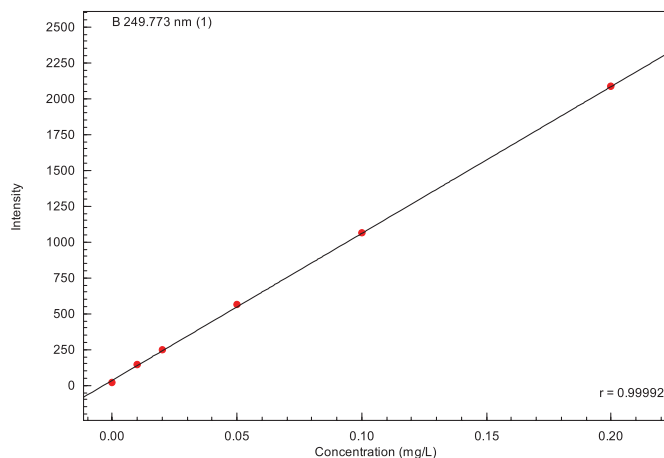
相关系数 $R = 0.99985$



B 的标准曲线

B 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.01	146.3128
0.02	247.7966
0.05	564.4734
0.1	1062.178
0.2	2084.608

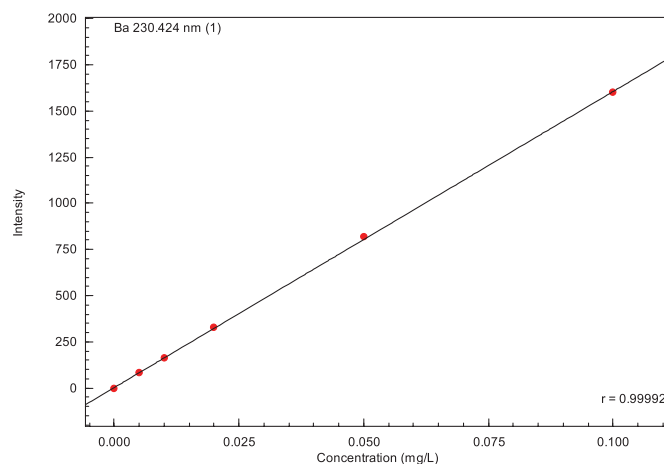
相关系数 R=0.99992



Ba 的标准曲线

Ba 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.005	81.36682
0.01	165.7308
0.02	326.7767
0.05	820.4879
0.1	1600.411

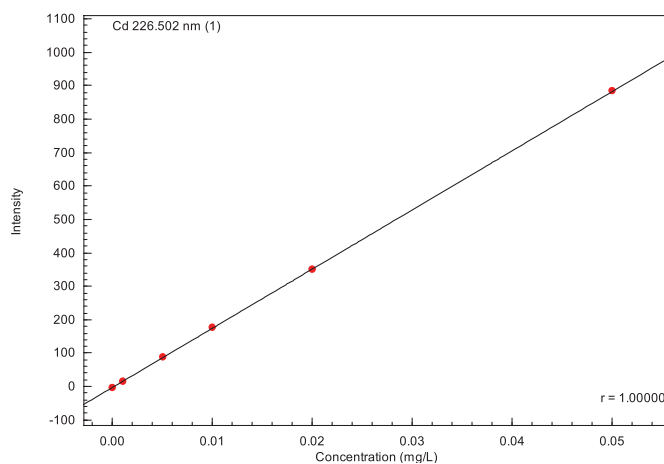
相关系数 R=0.99992



Cd 的标准曲线

Cd 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.001	17.26579
0.005	88.13994
0.01	176.9121
0.02	351.4923
0.05	884.0728

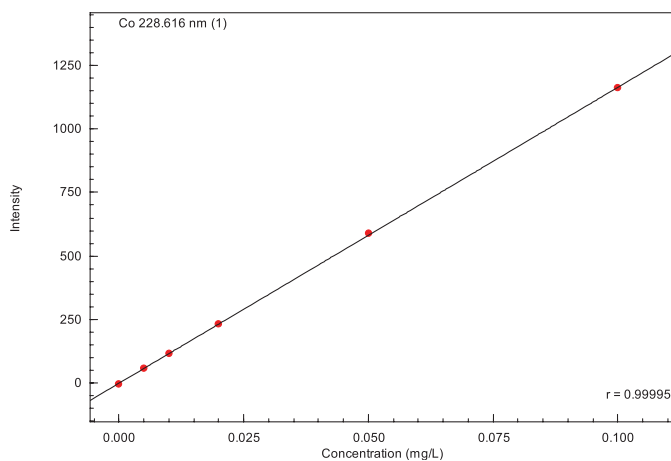
相关系数 R=1.0000



Co 的标准曲线

Co 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.005	58.81710
0.01	118.7874
0.02	233.6516
0.05	591.5958
0.1	1161.124

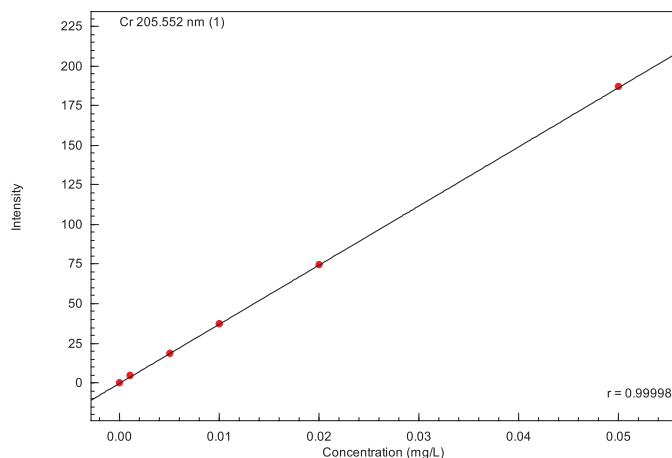
相关系数 R=0.99995



Cr 的标准曲线

Cr 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.001	4.472314
0.005	18.42951
0.01	37.16943
0.02	74.32359
0.05	186.9589

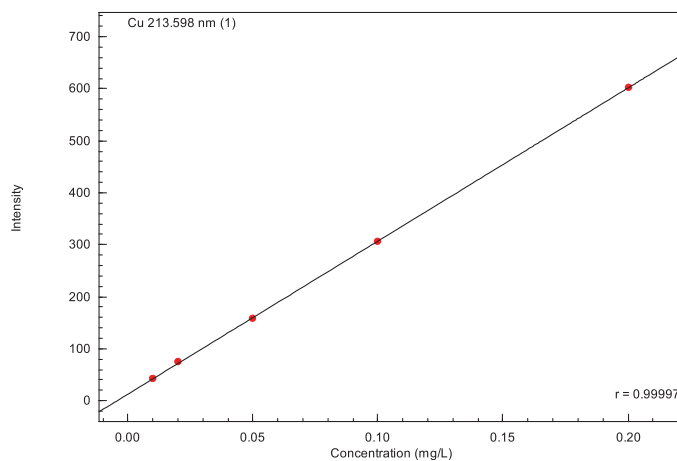
相关系数 R=0.99998



Cu 的标准曲线

Cu 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.01	42.18801
0.02	74.97147
0.05	158.9121
0.1	306.8853
0.2	603.1112

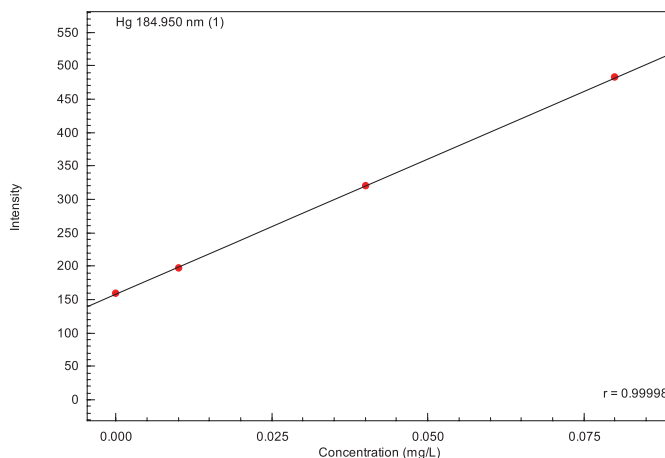
相关系数 R=0.99997



Hg 的标准曲线

Hg 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0	160.0302
0.01	198.0989
0.04	320.0622
0.08	482.4930

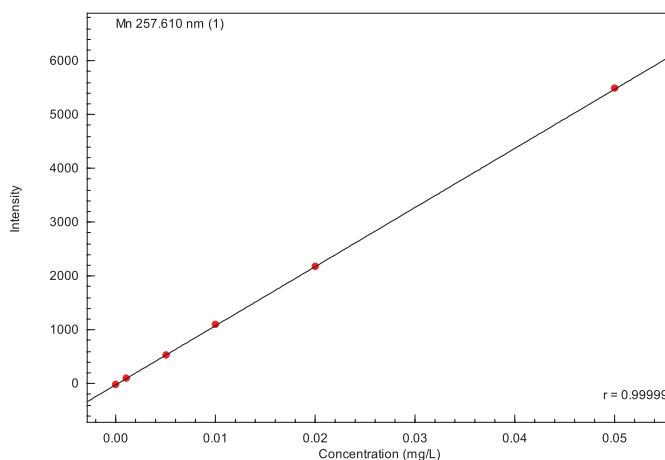
相关系数 R=0.99998



Mn 的标准曲线

Mn 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.001	103.6713
0.005	535.5078
0.01	1093.115
0.02	2171.844
0.05	5489.147

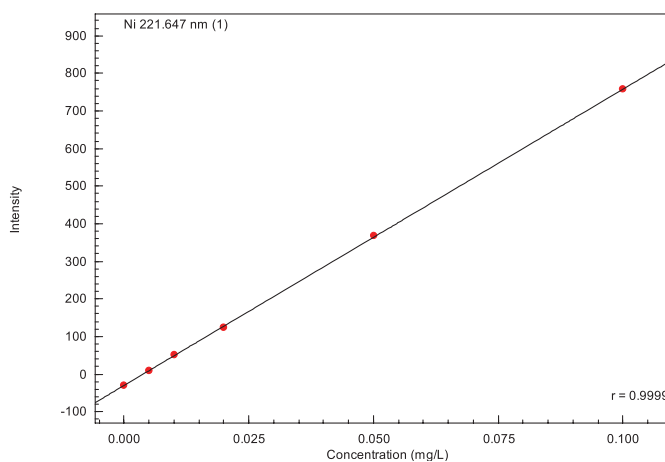
相关系数 R=0.99999



Ni 的标准曲线

Ni 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.005	10.27023
0.01	50.67804
0.02	125.6583
0.05	368.0537
0.1	758.1547

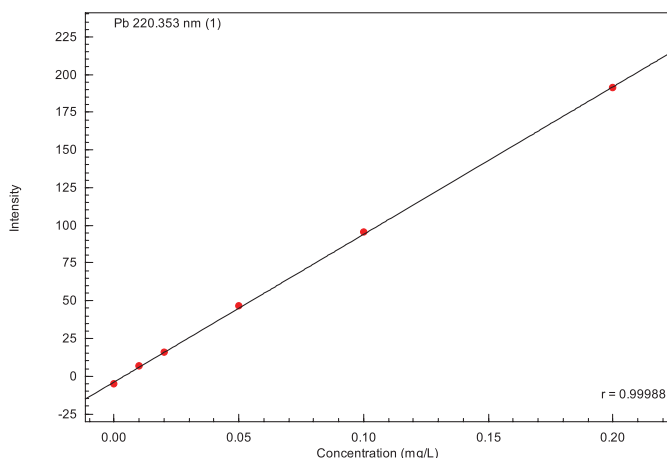
相关系数 R=0.99998



Pb 的标准曲线

Pb 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.01	6.990047
0.02	15.56121
0.05	46.80068
0.1	95.53705
0.2	191.1489

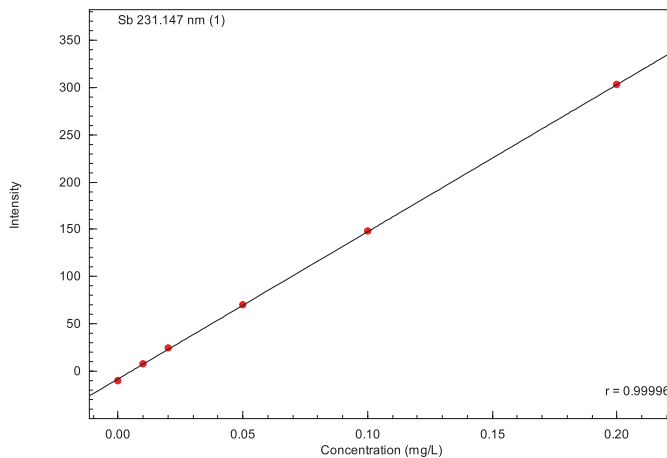
相关系数 R=0.99988



Sb 的标准曲线

Sb 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.01	7.980891
0.02	24.38137
0.05	70.36065
0.1	148.5652
0.2	302.9634

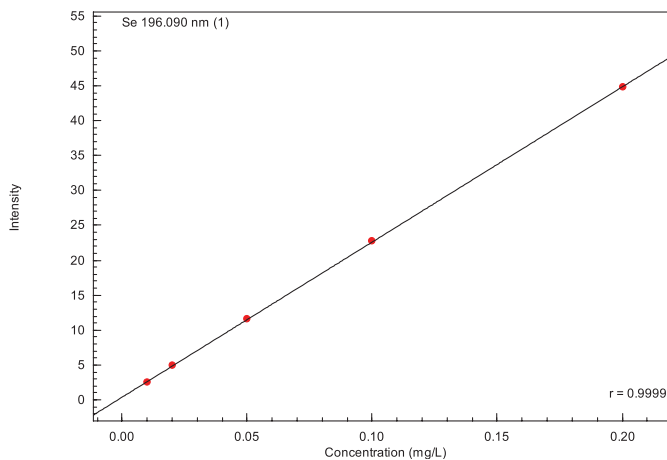
相关系数 R=0.99996



Se 的标准曲线

Se 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.01	2.509406
0.02	4.975438
0.05	11.63812
0.1	22.86012
0.2	44.81165

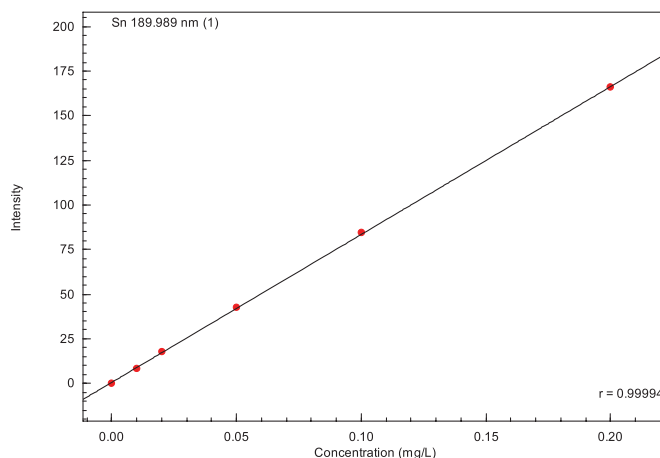
相关系数 R=0.99997



Sn 的标准曲线

Sn 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.01	8.537222
0.02	17.66080
0.05	42.73955
0.1	84.70869
0.2	165.9727

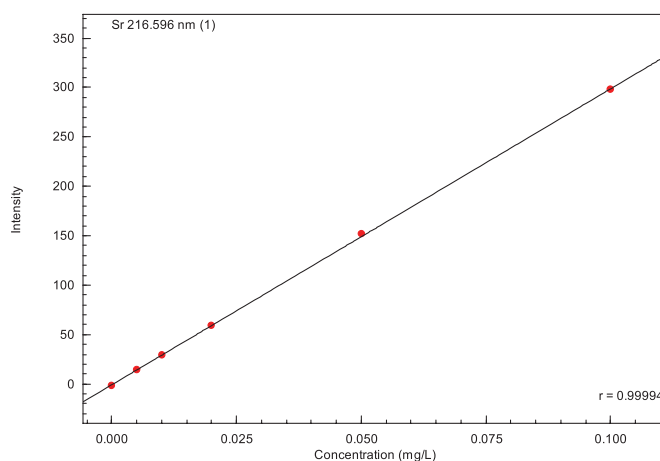
相关系数 R=0.99994



Sr 的标准曲线

Sr 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.005	14.61727
0.01	29.20169
0.02	59.31441
0.05	151.7323
0.1	298.0324

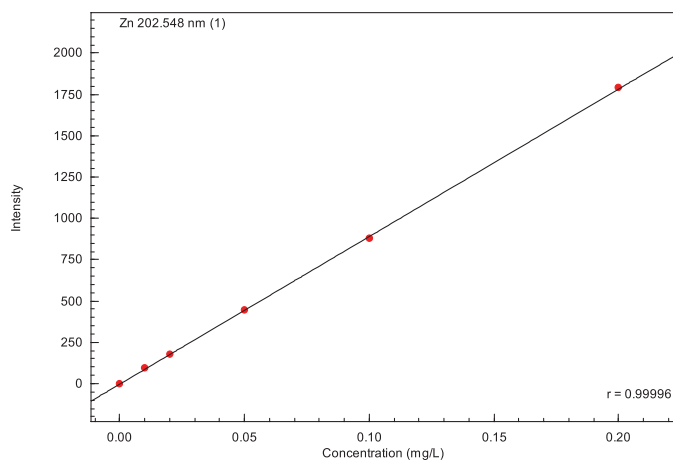
相关系数 R=0.99994



Zn 的标准曲线

Zn 的标准溶液浓度 (mg/L)	测试强度
0.01	92.99402
0.02	178.3017
0.05	446.6192
0.1	881.4413
0.2	1790.533

相关系数 R=0.99996



2.6 仪器的检出限

(1) 实验目的：确认仪器对可迁移元素的检出限。

(2) 实验过程：将试剂空白打入ICP-OES中。重复10次试剂空白，记录可迁移重金属元素的强度。分析10次重复测量值并计算理论仪器检出限（等于 $3 \times SD$ ）。校正仪器检出限信背比为3：1。

(3) 实验结果。

表 2 各元素的仪器检出限

Trial	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Mn (mg/L)	Hg (mg/L)	Ni (mg/L)	Se (mg/L)	Sr (mg/L)	Sn (mg/L)	Zn (mg/L)
1	0.0039	0.0032	0.0000	0.0040	0.0002	0.0048	0.0010	0.0001	0.0004
2	0.0059	0.0033	0.0000	0.0051	0.0003	0.0054	0.0009	0.0014	0.0005
3	0.0048	0.0041	0.0000	0.0050	0.0005	0.0074	0.0009	0.0011	0.0004
4	0.0028	0.0030	0.0000	0.0052	0.0005	0.0071	0.0010	0.0015	0.0003
5	0.0047	0.0042	0.0001	0.0050	0.0004	0.0078	0.0009	0.0026	0.0004
6	0.0022	0.0032	0.0000	0.0058	0.0002	0.0106	0.0009	0.0022	0.0004
7	0.0032	0.0025	0.0000	0.0039	0.0004	0.0067	0.0006	0.0012	0.0004
8	0.0087	0.0025	0.0000	0.0045	0.0002	0.0035	0.0007	0.0008	0.0004
9	0.0009	0.0037	0.0000	0.0050	0.0004	0.0066	0.0012	0.0018	0.0003
10	0.0002	0.0009	0.0000	0.0049	0.0000	0.0016	0.0004	0.0012	0.0003
Standard derivation	0.0025	0.0010	0.0000	0.0006	0.0002	0.0025	0.0002	0.0007	0.0000
Instrumental Detection Limit (3*SD)	0.0074	0.0030	0.0000	0.0018	0.0006	0.0075	0.0006	0.0021	0.0000
Verified IDL	0.01	0.01	0.001	0.01	0.005	0.01	0.001	0.01	0.01
Trial	Al (mg/L)	Sb (mg/L)	As (mg/L)	Ba (mg/L)	B (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Co (mg/L)	
1	0.0061	0.0058	0.0036	0.0002	0.0008	0.0000	0.0007	0.0004	
2	0.0049	0.0048	0.0001	0.0002	0.0008	0.0001	0.0006	0.0003	
3	0.0060	0.0063	0.0028	0.0002	0.0010	0.0000	0.0011	0.0005	
4	0.0057	0.0062	0.0000	0.0002	0.0010	0.0000	0.0010	0.0005	
5	0.0058	0.0060	0.0032	0.0002	0.0009	0.0000	0.0009	0.0006	
6	0.0034	0.0048	0.0020	0.0002	0.0007	0.0001	0.0009	0.0004	
7	0.0043	0.0047	0.0000	0.0001	0.0007	0.0000	0.0009	0.0004	
8	0.0034	0.0040	0.0005	0.0001	0.0006	0.0000	0.0005	0.0003	
9	0.0041	0.0055	0.0062	0.0002	0.0006	0.0001	0.0011	0.0005	
10	0.0016	0.0037	0.0005	0.0000	0.0003	0.0001	0.0006	0.0001	
Standard derivation	0.0014	0.0009	0.0027	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002	0.0002	
Instrumental Detection Limit (3*SD)	0.0042	0.0027	0.0081	0.0003	0.0006	0.0003	0.0006	0.0006	
Verified IDL	0.01	0.005	0.01	0.001	0.01	0.001	0.001	0.001	

(4) 实验结论: 各元素的仪器检出限分别为: Al 0.01 mg/L, Sb 0.005 mg/L, As 0.01 mg/L, Ba 0.001 mg/L, B 0.01 mg/L, Cd 0.001 mg/L, Cr 0.001 mg/L, Co 0.001 mg/L, Cu 0.01mg/L, Pb 0.01mg/L, Mn 0.001 mg/L, Hg 0.01 mg/L, Ni 0.005 mg/L, Se 0.01 mg/L, Sr 0.001 mg/L, Sn 0.01 mg/L, Zn 0.01 mg/L。

2.7 方法的检出限

- (1) 实验目的: 确认ICP-OES对可迁移元素的方法检出限。
- (2) 实验过程: 根据实际操作和检测, 定义一个浓度的标液, 使其按比例换算成样品中的含量满足小于限制要求的十分之一 (由于检出限问题部分元素加标量略微提高), 加标回收, 回收率在 $\pm 20\%$ 间; 相对标准偏差不大于 20% 。
- (3) 实验结果

表 3 各元素的方法检出限

Trial	Al		Sb		As		Ba	
	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)
Spike concentration	0.05	-	0.02	-	0.01	-	0.05	-
1	0.0505	101.0	0.0197	98.5	0.0091	91.0	0.0519	103.8
2	0.0477	95.4	0.0206	103.0	0.0090	90.0	0.0521	104.2
3	0.0555	111.0	0.0189	94.5	0.0094	94.0	0.0524	104.8
4	0.0505	101.0	0.0197	98.5	0.0092	92.0	0.0525	105
5	0.0499	99.8	0.0203	101.5	0.0090	90.0	0.0518	103.6
6	0.0497	99.4	0.0191	95.5	0.0094	94.0	0.0520	104
7	0.0509	101.8	0.0198	99.0	0.0093	93.0	0.0509	101.8
Mean	0.0507	101.3	0.0197	98.6	0.0092	92.0	0.0519	103.9
SD	0.0024	-	0.0006	-	0.0002	-	0.0005	-
RSD (%)	4.6836	-	3.0513	-	1.8827	-	1.0118	-
Verified MDL	0.05		0.02		0.01		0.05	

Trial	B		Cd		Cr		Co	
	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)
Spike concentration	0.02	-	0.005	-	0.01	-	0.01	-
1	0.0189	94.5	0.0053	106.0	0.0095	95.0	0.0094	94.0
2	0.0186	93.0	0.0052	104.0	0.0094	94.0	0.0093	93.0
3	0.0187	93.5	0.0053	106.0	0.0097	97.0	0.0093	93.0
4	0.0189	94.5	0.0052	104.0	0.0095	95.0	0.0094	94.0
5	0.0189	94.5	0.0052	104.0	0.0096	96.0	0.0093	93.0
6	0.0191	95.5	0.0052	104.0	0.0097	97.0	0.0093	93.0
7	0.0189	94.5	0.0053	106.0	0.0095	95.0	0.0094	94.0
Mean	0.0189	94.3	0.0052	104.9	0.00956	95.6	0.00934	93.4
SD	0.0002	-	0.00005	-	0.00011	-	0.00005	-
RSD (%)	0.8582	-	1.01953	-	1.18644	-	0.57212	-
Verified MDL	0.02		0.005		0.01		0.01	

Trial	Cu		Pb		Mn		Hg	
	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)
Spike concentration	0.02	-	0.02	-	0.01	-	0.02	-
1	0.0217	108.5	0.0192	96.0	0.0096	96.0	0.0186	93
2	0.0204	102.0	0.0181	90.5	0.0096	96.0	0.0187	93.5
3	0.0211	105.5	0.0188	94.0	0.0096	96.0	0.0188	94
4	0.0204	102.0	0.0192	96.0	0.0097	97.0	0.0189	94.5
5	0.0213	106.5	0.0182	91.0	0.0096	96.0	0.0187	93.5
6	0.0208	104.0	0.0189	94.5	0.0097	97.0	0.0188	94
7	0.0212	106.0	0.0193	96.5	0.0096	96.0	0.0188	94
Mean	0.0210	104.9	0.01881	94.1	0.0097	96.3	0.0187	93.8
SD	0.0005	-	0.00049	-	0.00005	-	0.0001	-
RSD (%)	2.2923	-	2.5935	-	0.5068	-	0.5203	-
Verified MDL	0.02		0.02		0.01		0.02	

Trial	Ni		Se		Sr		Sn		Zn	
	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)	(mg/L)	Recovery (%)
Spike concentration	0.01	-	0.05	-	0.02	-	0.05	-	0.02	-
1	0.0099	99.0	0.0534	106.8	0.0184	92.0	0.0513	102.6	0.0195	97.5
2	0.0099	99.0	0.0462	92.4	0.0185	92.5	0.0518	103.6	0.0192	96
3	0.0098	98.0	0.0490	98.0	0.0183	91.5	0.0546	109.2	0.0193	96.5
4	0.0099	99.0	0.0514	102.8	0.0184	92.0	0.0527	105.4	0.0195	97.5
5	0.0098	98.0	0.0483	96.6	0.0188	94.0	0.0531	106.2	0.0192	96
6	0.0098	98.0	0.0494	98.8	0.0183	91.5	0.0522	104.4	0.0194	97
7	0.0099	99.0	0.0504	100.8	0.0189	94.5	0.0529	105.8	0.0195	97.5
Mean	0.0099	98.6	0.0497	99.5	0.0185	92.6	0.0527	105.3	0.0194	96.9
SD	0.0001	-	0.0023	-	0.0002	-	0.0011	-	0.0001	-
RSD (%)	0.5423	-	4.6334	-	1.3019	-	2.0243	-	0.7125	-
Verified MDL	0.01		0.05		0.02		0.05		0.02	

(4) 实验结论

在0.07N盐酸中，各元素的方法检出限分别为：Al 0.05 mg/L，Sb 0.02 mg/L，As 0.01 mg/L，Ba 0.05 mg/L，B 0.02 mg/L，Cd 0.005 mg/L，Cr 0.01 mg/L，Co 0.01 mg/L，Cu 0.02 mg/L，Pb 0.02 mg/L，Mn 0.01 mg/L，Hg 0.02 mg/L，Ni 0.01 mg/L，Se 0.05 mg/L，Sr 0.02 mg/L，Sn 0.05 mg/L，Zn 0.02 mg/L。

2.8 精密度

(1) 实验目的：确认可迁移元素的精密度。

(2) 实验过程：ICP-OES测定各浓度标准标准溶液，重复7次读取溶液中各元素的浓度；计算此重复测量的RSD值。RSD不大于20%。

(3) 实验结果。

表 4 各元素的精密度

Trial	Al	Sb	As	Ba	B	Cd	Cr	Co	Cu
Spike concentration	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1	0.0913	0.0945	0.0990	0.0955	0.0979	0.0919	0.0946	0.0941	0.0944
2	0.0895	0.0995	0.0991	0.0941	0.0975	0.0921	0.0946	0.0940	0.109
3	0.0966	0.0939	0.0981	0.0948	0.0977	0.0919	0.0944	0.0938	0.104
4	0.0911	0.0959	0.0995	0.0955	0.0979	0.0920	0.0945	0.0940	0.102
5	0.0894	0.0996	0.0939	0.0955	0.0975	0.0921	0.0949	0.0942	0.095
6	0.0968	0.0943	0.0969	0.0951	0.0987	0.0929	0.0941	0.0940	0.105
7	0.0913	0.0955	0.0995	0.0947	0.0979	0.0922	0.0945	0.0936	0.104
RSD (%)	3.38	2.50	2.07	0.56	0.42	0.38	0.26	0.21	5.26

Trial	Pb	Mn	Hg	Ni	Se	Sr	Sn	Zn
Spike concentration	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1	0.0947	0.0964	0.0972	0.0950	0.0964	0.0943	0.0962	0.0942
2	0.0923	0.0961	0.0974	0.0946	0.101	0.0950	0.0961	0.0946
3	0.0924	0.0960	0.0968	0.0944	0.100	0.0937	0.0939	0.0942
4	0.0931	0.0968	0.0971	0.0947	0.0993	0.0943	0.0954	0.0944
5	0.0948	0.0961	0.0975	0.0957	0.102	0.0949	0.0962	0.0948
6	0.0947	0.0957	0.0968	0.0946	0.103	0.0952	0.0949	0.0945
7	0.0923	0.0966	0.0978	0.0942	0.0996	0.0938	0.0959	0.0943
RSD (%)	1.30	0.39	0.38	0.52	2.13	0.63	0.90	0.23

(4) 实验结论：7次测试结果的RSD均小于20%。

2.9 重现性

(1) 实验目的：验证同一样品数据的重现性。

(2) 实验过程：按照标准要求粉碎，称取约0.3 g，加入0.07 mol/L盐酸在37℃中避光往返震荡（120次/分）1小时，静置1小时后，过滤，ICP-OES直接进行测试。第二天，称取相同质量的样品，方法同上，计算样品中可迁移元素的含量，其中RSD不大于20%。

(3) 实验结果。

表 5 各元素的重现性实验

	测 试 结 果								
	Al	Sb	As	Ba	B	Cd	Cr	Co	Cu
第一次	0.886	0.0316	0.0173	0.0360	2.12	ND	ND	ND	ND
第二次	0.862	0.0318	0.0160	0.0343	2.23	ND	ND	ND	ND
RSD (%)	1.94	0.45	5.52	3.42	3.58	-	-	-	-

	测 试 结 果								
	Pb	Mn	Hg	Ni	Se	Sr	Sn	Zn	-
第一次	0.0758	ND	ND	ND	0.0234	ND	ND	0.107	-
第二次	0.0704	ND	ND	ND	0.0241	ND	ND	0.0981	-
RSD (%)	5.22	-	-	-	2.08	-	-	6.14	-

法注：ND表示未检出或低于检出限。

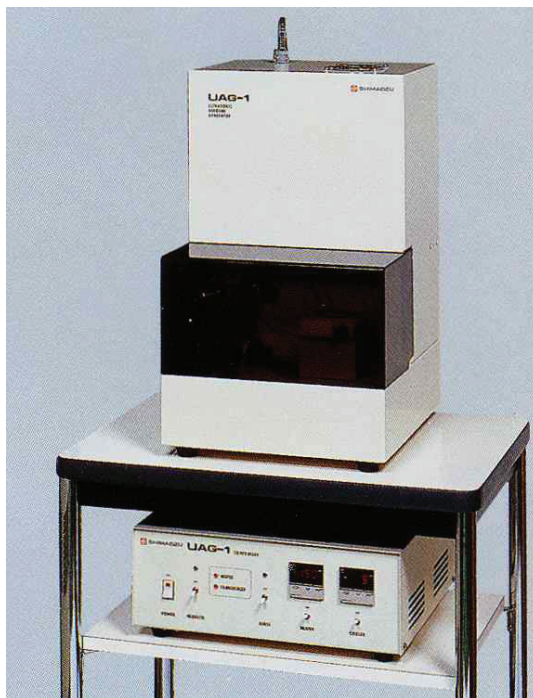
(4) 实验结论：各元素的RSD均小于10%。

3. 结论

ICPE-9000和超声波雾化器、氢化物发生器附件联用，能够应满足欧盟新指令2009/48/EC对干燥、易碎、粉状或易弯曲的玩具材料的元素限制要求。

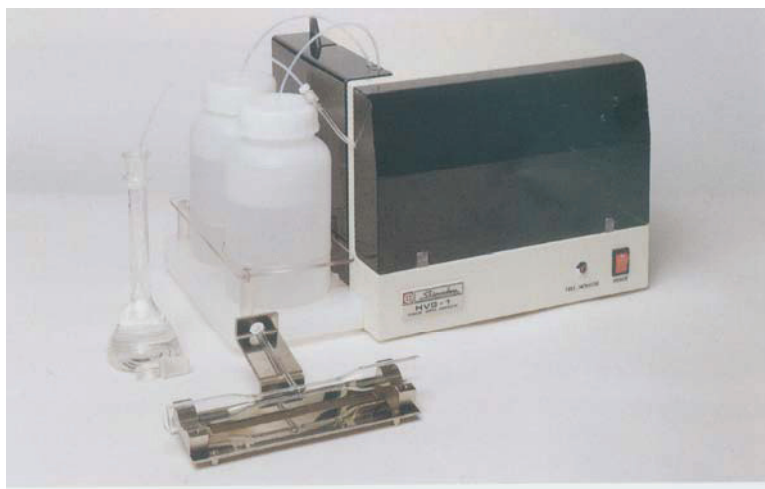
4. 相关检测附件介绍

超声波雾化器 UAG-1



利用高频震荡在气液界面产生的表面波把溶液雾化成高密度的气溶胶，因而其雾化效率比其他类型的雾化器要高，提高了灵敏度。提高分析灵敏度、降低背景和干扰，或者满足特定样品的分析需要。ICP-OES的检出限下降5~25倍，使许多原来必须由石墨炉原子吸收才能分析的工作转移到ICP-OES上。

氢化物发生器HVG-ICP



对能生成氢化物的元素：As、Se、Sn、Te、Bi、Sb、Pb、Ge等进行测试，可提高分析的灵敏度，氢化法测定实际样品可在不同程度改善检出限，一般可改善10到100倍。在氢化反应同时可分离掉基体物质，降低或消除基体影响。并且不存在雾化器堵塞问题。

5. 参考标准

GB 6675-2003 《国家玩具安全技术规范》；

EN 71-3:2000 Migration of certain elements 某些元素的迁移

ISO 8124-3:1997 Part 3: Migration of certain elements 玩具安全第3部分 某些元素的转移

⊕ 岛津企业管理（中国）有限公司 / 岛津（香港）有限公司

北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14F
邮政编码: 100020
电话: (010) 8525-2310/2312
传真: (010) 8525-2326/2329

上海

上海市淮海西路570号红坊E楼
邮政编码: 200052
电话: (021) 2201-3888
传真: (021) 2201-3555

沈阳

沈阳市和平区南京北街161号嘉润·东方香榭里大厦C座14层
邮政编码: 110001
电话: (024) 2383-6735
传真: (024) 2383-6378

成都

成都市西御街77号国信大厦6层F座
邮政编码: 610015
电话: (028) 8619-8421/8422
传真: (028) 8619-8420

武汉

武汉市汉口建设大道568号新世界国贸大厦1座41层4116室
邮政编码: 430022
电话: (027) 8555-7910
传真: (027) 8555-7920

广州

广州市流花路109号之9达宝广场703-706室
邮政编码: 510010
电话: (020) 8710-8603
传真: (020) 8710-8698

西安

西安市南二环西段88号老三届世纪星大厦24层G座
邮政编码: 710065
电话: (029) 8838-6016
传真: (029) 8838-6497

乌鲁木齐

乌鲁木齐市黄河路26号新疆鸿福大饭店A座802室
邮政编码: 830000
电话: (0991) 589-0271/0272
传真: (0991) 589-0273

昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店908室
邮政编码: 650021
电话: (0871) 315-2987
传真: (0871) 315-2991

南京

南京市中山南路49号商茂世纪广场23层A1座
邮政编码: 210005
电话: (025) 8689-0278
传真: (025) 8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702室
邮政编码: 400010
电话: (023) 6380-6057/6058
传真: (023) 6380-6551

深圳

深圳市福田区福华一路98号卓越大厦15楼1号
邮政编码: 518040
电话: (0755) 8340-2852
传真: (0755) 8389-3100

香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City,
Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong
电话: (00852) 2375-4979
传真: (00852) 2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据



本公司三条工厂获得 ISO 认证

<http://www.shimadzu.com.cn>

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知
印刷日期: 2012年2月