

# ICPMS-2030 测定玩具材料塑胶中 17 种可迁移元素含量

## ICPMS-042

**摘要：**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》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了玩具材料塑胶中 17 种可迁移元素的含量。实验结果表明，该方法检出限低，全部元素的检出限优于标准要求，定量准确，未知样品基体加标回收率在 90%-110% 之间，方法操作简单，线性范围宽，可满足玩具材料样品中 17 种可迁移元素含量的同时分析。

**关键词：**玩具材料 17 种元素 EN71-3 ICPMS-2030

欧盟 EN71 指令要求，为确保产品的安全性，任何出口欧洲的玩具产品都需经过 EN71 标准的测试。指令第三部分规定了不同玩具材料的可迁移元素限值，其中对第二类材料液体油漆和胶料等的所有元素限值要求最低。塑胶材料具有着良好的可塑性和流动性，并且电绝缘、消声性能卓越，被广泛应用于玩具及婴童产品的生产，属于欧盟指令 EN71 规定的第二类材料，接受着最严格的限值要求，其产品质量关乎着婴幼儿身体健康和生命安全。准确测定这些有毒有害元素的含量，对企业

的存亡和国家下一代的健康起着至关重要的作用。ICP-MS 用于玩具材料中的元素分析，具有灵敏度高、线性范围宽、测试速度快、可同时测定多元素等优点。

本文参考欧盟标准《EN71-3：2013 700-2014 玩具安全第三部分：特定元素的迁移》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了玩具材料塑胶中 17 种可迁移元素的含量。比较了 EN71 最严指令要求及 ICPMS-2030 的应对能力。

## 实验部分

### 1.1 仪器

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 HCl 为 ICP-MS 级试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品前处理

称取塑胶样品 0.2 g (称准至 0.001 g) 于带塞三角瓶中，用 10mL 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，如果 pH 大于 1.5，一边摇动混合物，一边滴加盐酸 C(HCl)= 约 2 mol/L 直至 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，待测。

### 1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

炬管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5°C

高频频率：27.12 MHz

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

池电压：-21 V

碰撞气流速：6.0 mL/min

能量过滤器电压：7.0 V

## 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

参照欧盟标准 EN71-3: 2013 附录 E 工作溶液制备浓度, 配制介质为 0.07 mol/LHCl 的 Al、As、B、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Sr 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 1 所示。

表1 标准溶液浓度及分析质量数

| 元素  | 质量数<br>(amu) | 标准曲线浓度(μg/L) |      |      |      |      |      |      |
|-----|--------------|--------------|------|------|------|------|------|------|
|     |              | STD1         | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 | STD7 |
| Al* | 27           | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| As  | 75           | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| B*  | 11           | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Ba  | 137          | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Cd  | 111          | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Co* | 59           | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Cr  | 52           | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Cu  | 65           | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Hg  | 202          | 0            | 0.25 | 0.5  | 1.0  | 2.5  | 5.0  | 10   |
| Mn  | 55           | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Ni  | 60           | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Pb  | 206+207+208  | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Sb  | 123          | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Se  | 78           | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Sn  | 118          | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Sr  | 88           | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Zn  | 66           | 0            | 2.5  | 5.0  | 10   | 25   | 50   | 100  |

注: \*表示采用非碰撞模式测定

### 2.2 部分元素标准曲线如下:

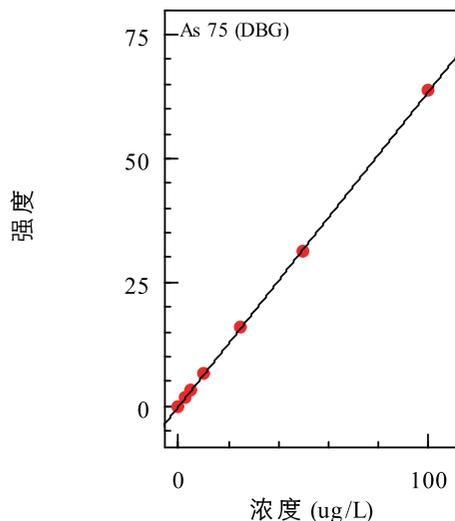


图1 As元素的标准曲线  $r=0.99993$

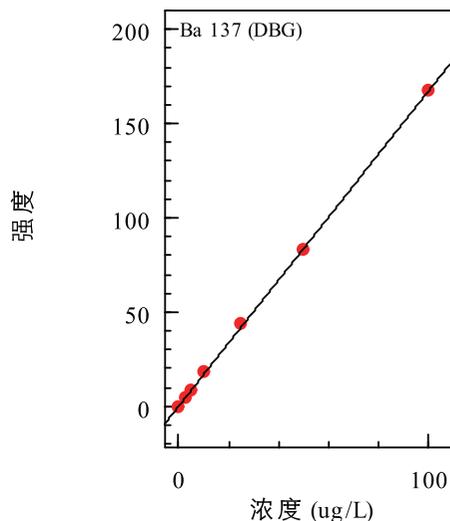


图2 Ba元素的标准曲线  $r=0.99992$

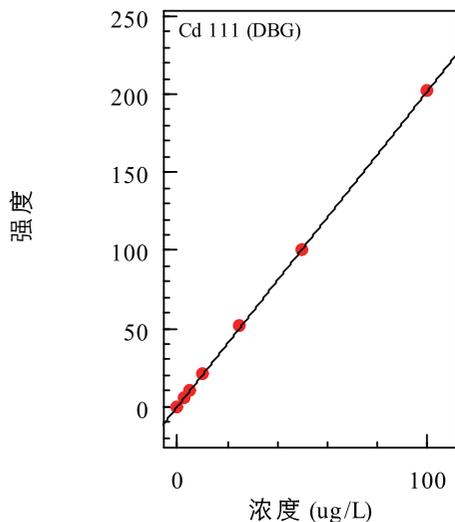


图3 Cd元素的标准曲线  $r=0.99993$

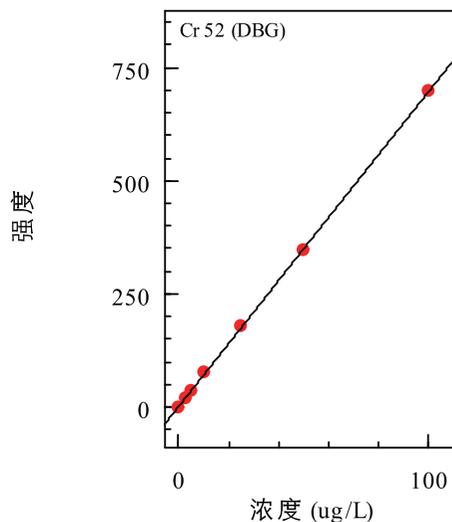


图4 Cr元素的标准曲线  $r=0.99992$

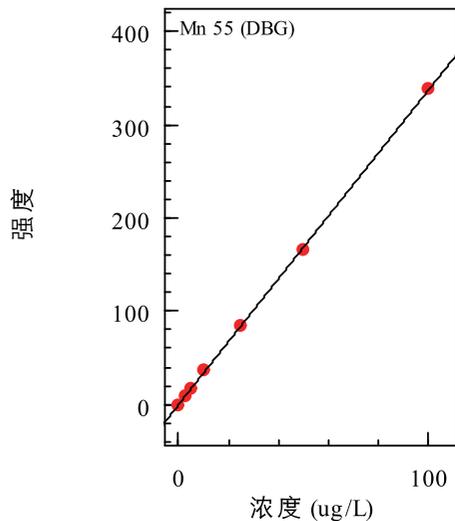


图5 Mn元素的标准曲线  $r=0.99992$

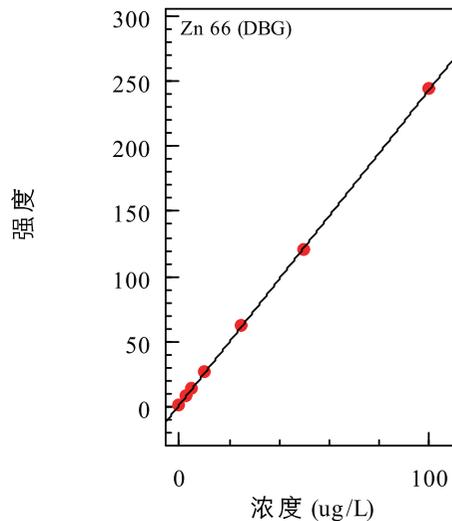


图6 Zn元素的标准曲线  $r=0.99996$

### 2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

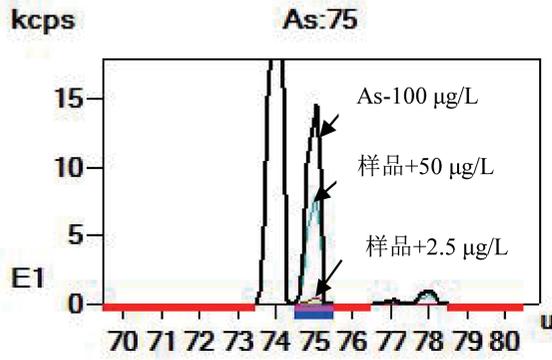


图7 As元素质量轮廓图

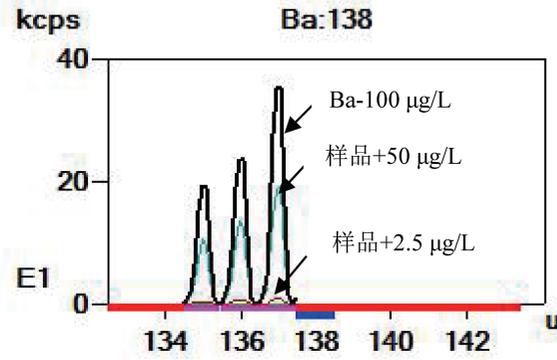


图8 Ba元素质量轮廓图

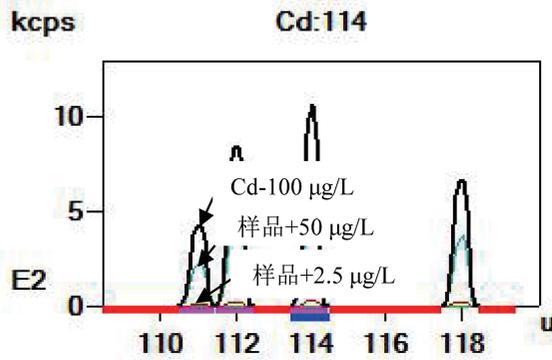


图9 Cd元素质量轮廓图

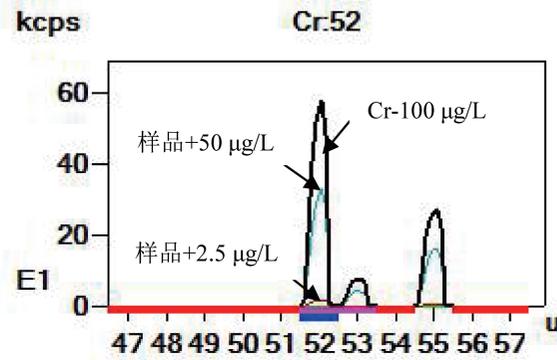


图10 Cr元素质量轮廓图

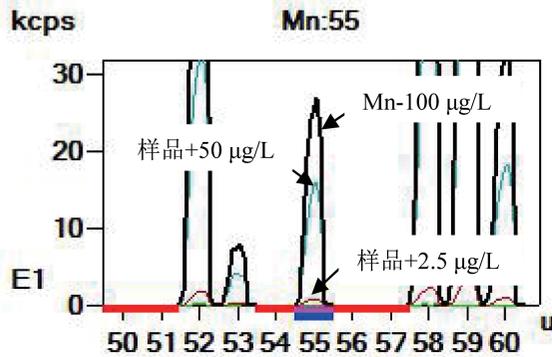


图11 Mn元素质量轮廓图

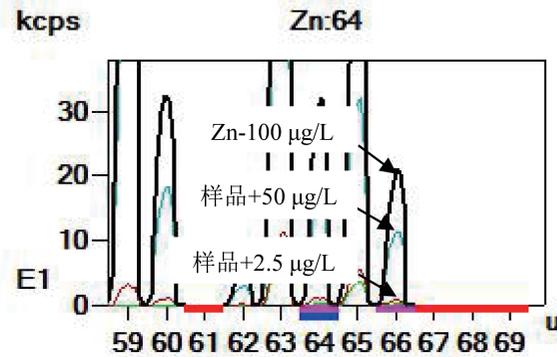


图12 Zn元素质量轮廓图

#### 2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测玩具材料塑胶中的 17 种可迁移元素的含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定，软件中设置 [ 显示定量下限 ]，标准曲线自动计算各元素的仪器检出限 ( $3\sigma$ )，根据样品前处理方法换算成相应的方法检出限。并对未知样品进行加标回收实验验证方法准确性，实验结果见表 2。

表2 塑胶样品分析结果

| 元素  | 校正内标              | EN71-3: 2013<br>典型检出限<br>(mg/kg) | ICPMS-2030<br>方法检出限<br>(mg/kg) | 测定结果<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | RSD(%)<br>(n=3) | 线性最低点浓度<br>加标回收率 (%) | 线性中间点浓度<br>加标回收率 (%) |
|-----|-------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| Al* | $^{45}\text{Sc}$  | 0.073                            | 0.0034                         | 1.01                        | 4.39            | 93.2                 | 97.6                 |
| As  | $^{74}\text{Ge}$  | 0.027                            | 0.0005                         | N.D.                        | --              | 97.2                 | 100                  |
| B*  | $^{45}\text{Sc}$  | 0.039                            | 0.0009                         | 0.55                        | 1.59            | 93.8                 | 94.7                 |
| Ba  | $^{103}\text{Rh}$ | 0.027                            | 0.0012                         | N.D.                        | --              | 92.8                 | 103.8                |
| Cd  | $^{103}\text{Rh}$ | 0.059                            | 0.00013                        | N.D.                        | --              | 92.4                 | 101.8                |
| Co* | $^{89}\text{Y}$   | 0.019                            | 0.00005                        | 0.34                        | 0.15            | 98                   | 100                  |
| Cr  | $^{89}\text{Y}$   | 0.023                            | 0.0021                         | N.D.                        | --              | 93.2                 | 101.4                |
| Cu  | $^{74}\text{Ge}$  | 0.010                            | 0.009                          | N.D.                        | --              | 92.4                 | 99.2                 |
| Hg  | $^{175}\text{Lu}$ | 0.010                            | 0.0005                         | 0.26                        | 5.28            | 93                   | 97.4                 |
| Mn  | $^{89}\text{Y}$   | 0.050                            | 0.0009                         | N.D.                        | --              | 96                   | 101.4                |
| Ni  | $^{74}\text{Ge}$  | 0.042                            | 0.0018                         | N.D.                        | --              | 93.2                 | 100                  |
| Pb  | $^{175}\text{Lu}$ | 0.061                            | 0.00016                        | N.D.                        | --              | 104.8                | 93.8                 |
| Sb  | $^{103}\text{Rh}$ | 0.014                            | 0.0016                         | N.D.                        | --              | 100                  | 102.4                |
| Se  | $^{89}\text{Y}$   | 0.147                            | 0.0055                         | N.D.                        | --              | 97.6                 | 100                  |
| Sn  | $^{103}\text{Rh}$ | 0.110                            | 0.0009                         | N.D.                        | --              | 92.4                 | 103.4                |
| Sr  | $^{89}\text{Y}$   | 0.067                            | 0.0007                         | N.D.                        | --              | 94.4                 | 101.4                |
| Zn  | $^{89}\text{Y}$   | 0.097                            | 0.007                          | N.D.                        | --              | 100                  | 101                  |

注：\*表示采用非碰撞模式测定；N.D.表示未检出。

## 结论

欧盟玩具安全指令 2009/48/EC 和标准《EN71-3: 2013 700-2014 玩具安全第三部分：特定元素的迁移》对玩具材料可迁移元素的含量有严格限定，使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪可同时快速测定玩具材料中 17 种元素含量，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.999$ ，加标回收率良好，回收率值在 90%-110% 之间。该方法灵敏度高，检出限完全优于法规要求，线性范围宽，可满足玩具材料中 17 种可迁移元素含量的分析。