

2021年4月

ICS 97.200.50

取代EN 71-3:2019

英文版

## 玩具安全. 第3部分: 某些元素的迁移

期刊安全-第三部分: 某些期刊的迁移

第三篇: 迁徙的基本要素

本欧洲标准于2019年4月8日获得CEN批准, 包括CEN于2021年2月2日批准的修正案1。

CEN成员必须遵守CEN/CENELEC内部规定, 该规定规定了在不进行任何更改的情况下赋予本欧洲标准国家标准地位的条件。向CEN-CENELEC管理中心或任何CEN成员申请, 可以获得有关此类国家标准的最新列表和参考书目。

本欧洲标准有三个官方版本(英语、法语、德语)。由CEN成员负责翻译成其本国语言并通知CEN-CENELEC管理中心的任何其他语言的版本与官方版本具有相同的地位。

CEN成员是奥地利、比利时、保加利亚、克罗地亚、塞浦路斯、捷克共和国、丹麦、爱沙尼亚、芬兰、法国、德国、希腊、匈牙利、冰岛、爱尔兰、意大利、拉脱维亚、立陶宛、卢森堡、马耳他、荷兰、挪威、波兰、葡萄牙、北马其顿共和国、罗马尼亚、塞尔维亚、斯洛伐克、斯洛文尼亚、西班牙、瑞典、瑞士、土耳其和英国的国家标准机构。



欧洲标准化委员会

**CEN-CENELEC管理中心: 布鲁塞尔科学街23号B-1040**

内容	页面
欧洲语.....	5
引言.....	7
1 范围 8	
2 规范性引用文件.....	8
3 术语和定义.....	8
4 要求 9	
4.1 玩具材料类别 (见H.4) .....	9
4.2 具体要求.....	10
5 原则 11	
6 试剂和仪器.....	12
6.1 试剂.....	12
6.2 仪器.....	12
7 取样和样品制备.....	12
7.1 测试部分的选择.....	12
7.2 样品制备.....	13
7.2.1 将军.....	13
7.2.2 取样.....	13
7.2.3 脱蜡 (见H.11) .....	15
8 迁移方法论.....	16
8.1 迁移试验前试验部分的准备.....	16
8.1.1 将军.....	16
8.1.2 第一类：干燥、易碎、粉末状或柔韧的材料，第二类：液体或粘性材料.....	16
8.1.3 第三类：报废材料.....	16
8.2 pH值调节 (见H.10) .....	17
8.2.1 将军.....	17
8.2.2 pH值调节——玩具材料没有缓冲作用.....	17
8.2.3 pH值调节——玩具材料的缓冲作用.....	17
8.3 迁移程序.....	18
8.3.1 迁移.....	18
8.3.2 过滤 (见H.8) .....	19
9 迁移解的稳定和分析.....	19
9.1 将军.....	19
9.2 一般要素.....	19
9.3 铬 (VI) .....	19
9.4 有机锡.....	20
10 结果计算.....	20
10.1 移民计算.....	20
10.1.1 将军.....	20
10.1.2 铬 (III) .....	20的计算
10.2 结果解释.....	21
11 方法性能.....	21

11.1 可重复性和可再现性.....	21
11.2 成本估算.....	23
11.3 检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ) .....	23
12 试验报告.....	24
附录A (资料性附录) 本文件与 以前的版本.....	25
附录B (资料性附录) 方法验证信息.....	27
2.1 将军.....	27
2.2 实验室间比较样本.....	27
2.3 材料类别/元素组合的选择.....	28
附录C (资料性附录) 再现性估算.....	29
附录D (资料性附录) 玩具材料视觉粒径比较材料.....	31
附录E (规范性附录) 一般元素分析方法.....	33
5.1 原则.....	33
5.2 工作解决方案.....	33
5.2.1 储备溶液 (M1) .....	33
5.2.2 稀释储备溶液 (M2) .....	34
5.2.3 工作解决方案.....	34
5.2.4 内标储备溶液.....	34
5.3 程序.....	34
5.4 分析.....	34
5.5 计算.....	35
5.5.1 校准曲线.....	35
5.5.2 移民计算.....	35
附录F (规范性附录) 铬 (VI) 的分析方法.....	36
6.1 原则.....	36
6.2 试剂.....	36
6.3 仪器.....	37
6.4 程序.....	38
6.5 分析.....	38
6.5.1 将军.....	38
6.5.2 色谱条件.....	38
6.5.3 检测和定量限.....	39
6.6 计算.....	39
6.6.1 校准曲线.....	39
6.6.2 移民计算.....	40



7.1 原则.....	41
7.2 试剂.....	42
7.3 仪器.....	45
7.4 程序.....	45
7.4.1 样品衍生.....	45
7.4.2 校准标准.....	47
7.5 分析.....	47
7.5.1 将军.....	47
7.5.2 GC条件示例.....	49
7.5.3 MS条件示例.....	49
7.5.4 检测和定量限.....	49
7.5.5 GC-MS色谱图示例.....	50
7.6 计算.....	51
7.6.1 校准曲线.....	51
7.6.2 标准附加.....	51
7.6.3 有机锡迁移计算.....	51
附录H (资料性附录) 基本原理.....	53
8.1 将军.....	53
8.2 儿童的行为 (见第1条).....	53
8.3 皮肤接触 (见第1条).....	54
8.4 玩具类别 (见4.1).....	54
8.5 试验部分 (见第7条).....	54
8.6 试件尺寸 (见7.2).....	54
8.7 迁移溶液中铬(VI)的稳定性 (见9.3).....	55
8.8 迁移溶液的过滤 (见8.3.2).....	55
8.9 有机锡 (见附录G).....	55
8.10 pH值 (见8.2和8.3.1.2).....	57
8.11 脱蜡 (见7.2.3).....	57
附录ZA (资料性附录) 本欧洲标准与旨在涵盖的欧盟指令2009/48/EC的基本要求之间的关系.....	5
8	
参考书目.....	59

## 欧洲前言

本文件（EN 71-3:2019+A1:2021）由CEN/TC 52“玩具安全”技术委员会编制，其秘书处由DS担任。

最迟应在2021年10月之前，通过发布相同文本或背书的方式，赋予本欧洲标准国家标准的地位，与之冲突的国家标准应最迟在2021年十月之前撤销。

请注意，本文件中的某些元素可能涉及专利权。CEN不负责识别任何或所有此类专利权。

本文件包括CEN于2021年2月2日批准的修正案1。本文件取代“EN 71-3:2019”。

通过修改引入或更改的文本的开始和结束在文本中用标签“表示。

本文件是根据欧盟委员会和欧洲自由贸易协会授予CEN的授权编写的，并支持欧盟指令2009/48/EC的基本要求。

关于与欧盟指令2009/48/EC的关系，请参见资料性附录ZA，该附录是本文件不可分割的一部分。

本标准与上一版的重大变化详见附件A。本文件构成EN 71系列玩具安全标准的第三部分。

“EN 71，玩具安全，由以下部分组成：

- 第1部分：机械和物理性能；
- 第2部分：易燃性；
- 第3部分：某些要素的迁移（本文件）；
- 第四部分：化学及相关活动的实验装置；
- 第五部分：实验套装以外的化学玩具（套装）；
- 第7部分：指画颜料——要求和试验方法；
- 第8部分：家用活动玩具；
- 第9部分：有机化合物——要求；
- 第10部分：有机化合物——样品制备和提取；
- 第11部分：有机化合物——分析方法；
- 第12部分：N-亚硝胺和N-亚硝基物质；
- 第13部分：嗅觉棋盘游戏、化妆包和味觉游戏；

— 第14部分：家用蹦床。

À玩具是否包括在EN 71系列上述几个部分的范围内，并相应地应用每个适用的标准，这取决于标准的用户。因此，EN 71系列的一个部分到另一个部分的规范性引用通常不会在各个部分中提供。”

À注1：除EN 71的上述部分外，还发布了以下技术报告：

— CEN/TR 15071，玩具安全——EN 71系列警告和使用说明的国家翻译；

— CEN/TR 15371（第1部分和第2部分），玩具安全——解释；

— CEN/TR 16918，玩具安全——儿童与玩具接触时的张口行为；

— CEN ISO/TR 8124-8，玩具安全——年龄测定指南。”

注2斜体字的定义见第3条（术语和定义）。

根据CEN-CENELEC内部规定，以下国家的国家标准组织必须执行本欧洲标准：奥地利、比利时、保加利亚、克罗地亚、塞浦路斯、捷克共和国、丹麦、爱沙尼亚、芬兰、法国、德国、希腊、匈牙利、冰岛、爱尔兰、意大利、拉脱维亚、立陶宛、卢森堡、马耳他、荷兰、挪威、波兰、葡萄牙、北马其顿共和国、罗马尼亚、塞尔维亚、斯洛伐克、斯洛文尼亚、西班牙、瑞典、瑞士、土耳其和英国。

## 介绍

玩具安全指令 (2009/48/EC) [1] 规定了三类玩具材料的最大迁移限制。某些限值已被修改 (见 [4, 5, 6, 7])。某些元素的迁移极限以毫克/千克玩具材料表示, 详见表2。限制的目的是尽量减少儿童接触某些潜在有毒元素。



## 1 范围

本文件规定了铝、锑、砷、钡、硼、镉、铬（III）、铬（VI）、钴、铜、铅、锰、汞、镍、硒、锶、锡、有机锡和锌从玩具材料和玩具零件中迁移的要求和测试方法。

包装材料不被视为玩具的一部分，除非它们具有预期的游戏价值。

注1：见欧盟委员会关于玩具安全指令应用的第12号指导文件——包装[2]。

该标准包含从以下类别的玩具材料中迁移某些元素的要求：

- 第一类：干燥、易碎、粉末状或柔韧的材料；
- 第二类：液体或粘性物质；
- 第三类：报废材料。

本文件的要求不适用于玩具或玩具零件，由于其可接近性、功能、体积或质量，在玩具或玩具部分按预期或可预见的方式使用时，明显排除了吮吸、舔舐或吞咽或长时间皮肤接触造成的任何危害，同时考虑到儿童的行为。

注2：在本文件中，对于以下玩具和玩具零件，吮吸、舔舐或吞咽玩具的可能性被认为很高（见H.2和H.3）：

- 所有拟放入口中或口中的玩具、化妆品玩具和属于玩具的书写工具都可以被视为被吮吸、舔舐或吞咽；
- 供6岁以下儿童使用的玩具的所有可触及的零部件都可以被视为与口腔接触。在大多数情况下，口腔接触年龄较大儿童玩具部件的可能性并不显著（见H.2）。

## 2 规范性引用文件

以下文件在文本中的引用方式是，其部分或全部内容构成本文件的要求。凡是注日期的引用文件，仅引用的版本适用。对于未注明日期的引用文件，应采用引用文件的最新版本（包括任何修订）。

EN 71-1:2014+A1:2018，玩具安全——第1部分：机械和物理性能

## 3 术语和定义

以下术语和定义适用于本文件。

ISO和IEC在以下地址维护用于标准化的术语数据库：

- IEC电子百科全书：可在<http://www.electropedia.org/>
- ISO在线浏览平台：<http://www.iso.org/obp>

### 3.1

#### 基础材料

可在其上形成或沉积涂层的材料

### **3.2 涂层**

在基材上形成或沉积的材料层，可以通过刮擦去除

注1： 涂料可包括油漆、清漆、清漆、油墨、聚合物涂料或其他性质相似的物质，无论其是否含有金属颗粒，也无论其应用方式如何。

### **3.3 纸张**

由不规则介入的纤维形成的片材，单位面积质量为400g/m<sup>2</sup>或更小

### **3.4 纸板**

由单位面积质量超过400g/m<sup>2</sup>的不规则纤维形成的片材

注1： 纸板一词还包括通常称为卡片或纸板的材料，单位面积质量超过400 g/m<sup>2</sup>。

### **3.5 刮屑**

机械去除涂层，直至但不包括基材

### **3.6 玩具材料**

根据EN 71-1:2014+A1:2018第8.10条确定的玩具中存在的可接近材料

### **3.7 样品**

待测试的玩具或材料

### **3.8 实验室样品**

从样品中提取的材料

## **4 必要条件**

### **4.1 玩具材料类别 (见H.4)**

表1列出了常见的玩具材料及其各自的类别。表1中未具体列出的玩具材料应归入其中一类。

表1-确定类别的对照表

玩具材料	第一类	第二类	III类
油漆、清漆、真漆、印刷油墨、聚合物、泡沫和类似涂料的涂层			十、
聚合物和类似材料，包括层压板，无论是否织物增强，但不包括其他织物			十、
纸和纸板			十、
纺织品，无论是天然的还是合成的			十、
玻璃、陶瓷、金属材料			十、
木材、纤维板、硬板、骨头、皮革和其他固体材料			十、
压缩的颜料片、旨在留下痕迹的材料或在玩具中出现的固体形式的类似材料（例如彩色铅笔、粉笔、蜡笔的芯）	十、		
柔韧的造型材料，包括造型粘土和石膏	十、		
液体涂料，包括指画颜料、清漆、真漆、钢笔中的液体墨水和玩具中出现的类似液体材料（如泥、气泡溶液）		十、	
胶水棒		十、	

#### 4.2 具体要求

当根据第7条（取样和样品制备）、第8条（迁移程序）和第9条（迁移溶液的稳定和分析）进行测试时，根据4.1分类的玩具材料中元素的迁移不得超过表2中给出的迁移限值。

A表2——玩具材料的迁移限制

要素	迁移限制		
	第一类 剂量	第二类 剂量	III类 剂量
铝	5 625/2 250 a	1 406/560 a	70 000/28 130 a
锑	45	11, 3	560
砷	3, 8	0, 9	47
钡	1 500	375	18 750
硼	1 200	300	15 000
镉	1, 3	0, 3	17
铬 (III)	37, 5	9, 4	460
铬 (VI)	0, 02	0, 005	0, 053
钴蓝色	10, 5	2, 6	130
铜	622, 5	156	7 700
钨	2, 0	0, 5	23
锰	1 200	300	15 000
水星	7, 5	1, 9	94
镍	75	18, 8	930
硒	37, 5	9, 4	460
锶	4 500	1 125	56 000
锡	15 000	3 750	180 000
有机锡	0, 9	0, 2	12
锌	3 750	938	46 000

a 铝的迁移限制已由委员会指令 (EU) 2019/1922修订[19]。新的限值 (分别为2250mg/kg、560mg/kg和28130mg/kg) 适用于2021年5月20日。在此之前分别适用限值5625mg/kg、1406 mg/kg和70000 mg/kg的日期。

## 5 原则

使用模拟材料在吞咽后与胃液接触一段时间的条件从玩具材料中提取可溶性元素。可溶性元素的浓度通过三种不同的方法定量测定：

- 铝、锑、砷、钡、硼、镉、铬、钴、铜、铅、锰、汞、镍、硒、锶、锡、锌等一般元素的测定方法；
- 铬 (VI) 的测定方法；
- 有机锡测定方法。

## 6 试剂和仪器

### 6.1 试剂

用于分析的所有试剂，包括水，应为分析级试剂，或者如果不可用，应为技术级试剂，其杂质含量已确定为可接受的低水平，以便进行分析。

**6.1.1 盐酸溶液**， $c(\text{HCl}) = (0.07 \pm 0005) \text{ mol/l}$ 。

**6.1.2 盐酸溶液**， $c(\text{HCl}) = (0.14 \pm 0010) \text{ mol/l}$ 。

**6.1.3 盐酸溶液**， $c(\text{HCl}) = \text{约}1 \text{ mol/l}$ 。

**6.1.4 盐酸溶液**， $c(\text{HCl}) = \text{约}2 \text{ mol/l}$ 。

**6.1.5 盐酸溶液**， $c(\text{HCl}) = \text{约}6 \text{ mol/l}$ 。

**6.1.6 异辛烷**， $(\text{C}_8\text{H}_{18})$ ，99%

### 6.2 仪器

应使用标准实验室设备和以下设备。

**6.2.1 用于测量pH值的设备**，已校准且足够准确，符合本欧洲标准的要求。

注 10包含有关测量pH值设备的附加信息。

**6.2.2 离心机**，能够高速离心以分离固体（见H.8）。

**6.2.3 在 $(37 \pm 2)^\circ \text{C}$ 的温度下搅拌混合物的方法**。

一种轨道或线性振荡器或振荡水浴，能够使迁移溶液相对于样品保持恒定运动。

**6.2.4 总体积为盐酸提取物体积1.6倍至5.0倍的塑料容器**。

**6.2.5 高保留滤纸**、无灰滤纸、液体中的颗粒保留 $2.5 \mu\text{m}$ 。

**6.2.6 孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 和 $0.02 \mu\text{m}$ 的膜过滤器**。

$0.45 \mu\text{m}$ 过滤器建议使用醋酸纤维素膜制成的注射器过滤器。

## 7 取样和样品制备

### 7.1 试验部位的选择

用于测试的样品应包括一个将以其销售形式存在的玩具。测试部分应从单个玩具样品的玩具材料中取出。玩具中的相同材料可以组合在一起，并作为一个单独的测试部分处理，但不得使用额外的玩具样品来制备更大的测试部分。测试部分取自每种玩具材料的每种颜色。只有当离散的试样无法物理分离时，测试部分才能由多种玩具材料或颜色组成，例如点印、图案化纺织品、多色印刷表面等。此类测试部分应代表整个材料。

注： 此要求并不排除制备代表材料及其沉积的任何基材 的测试部分。

不需要对少于0010克的玩具材料进行分析（见H.5）。

上述规定并不排除在玩具材料用于制造玩具（原材料）之前对其进行测试。在这些情况下，应对制造过程进行评估，以确保其不会影响玩具材料中元素的迁移。

## 7.2 样品制备

### 7.2.1 一般的

应分析适当的空白溶液，以便在必要时进行适当的校正（例如试剂和材料的污染）。如果空白结果超过实验室打算报告的最低值的一半（实验室报告限值），则应分析至少两种空白溶液，并用空白溶液的平均值校正分析结果。

### 7.2.2 采样

只要有可能，使用表3中规定的适当取样方法，从实验室样品的每种玩具材料中获得不少于0100克的测试部分。

表3——取样方法

玩具材料	类别 (表 1)	抽样方法
液体涂料，包括指画颜料、清漆、真漆、钢笔中的液体墨水和玩具中出现的类似液体材料（如泥、气泡溶液）	二、	混合实验室样品。混合前，应将笔中的墨水从笔芯中取出。
油漆、清漆、真漆、油墨、聚合物、泡沫和类似涂料的涂层	三、	<p>注1：表面涂有油漆、清漆、清漆、油墨、粘合剂或类似材料的纸张或纸板样品不受此取样方法的约束，而是根据纸张或纸板的取样方法进行处理。</p> <p>在室温下刮除实验室样品上的涂层，注意避免夹杂基材。获得约0.5mm的颗粒。建议使用预先制备的材料进行视觉尺寸比较（见附录D）。</p> <p>如果涂层较厚或难以去除（例如柔韧或塑化层），可以将涂层切掉并作为聚合物材料进行测试。</p> <p>对于沉积在非聚合物基材上的涂层，允许添加几滴溶剂，如丙酮/乙醇（1:1）混合物、二氯甲烷或四氢呋喃，以软化涂层并帮助其从基材上去除。如果</p>

玩具材料	类别 (表 1)	抽样方法
		<p>使用溶剂，去除溶剂的痕迹 仅通过迁移前的蒸发。如果有迹象表明溶剂的使用会影响元素从涂层中的迁移，则不应使用此程序。</p> <p>注2：使用塑料材料制成的刮削工具有助于防止在施加溶剂后基材被去除。</p> <p>这种溶剂辅助程序可用于验证之前的高结果，这些结果可能是由涂层下方刮掉的基材中元素的释放引起的，例如从含锌基材上刮掉的涂层中锌的高释放。</p>
纸和纸板	三、	<p>使用合适的工具切割实验室样品，制备测试部分。注意制作干净的切割边缘。试样的每个尺寸应尽可能接近6mm（见H.6）。建议使用预先准备好的材料进行视觉尺寸比较（见附件D）。</p> <p>如果纸张或纸板样品的表面涂有油漆、清漆、清漆、油墨、粘合剂或类似材料，则不得单独抽取涂层的测试部分。在这种情况下，应从玩具材料中取出测试部分，使其也包括涂层区域的代表性部分。</p>
完全安装在小零件气缸内的玩具和可拆卸部件（见 EN 71-1:2014+A1:2018，8.2） 包含可接近的玻璃、陶瓷、金属材料	三、	将迁移程序应用于整个组件，包括任何涂层。不得使用涂层已被去除以进行分析的组件。应使用单独的未更改组件。
压缩的颜料片、旨在留下痕迹的材料或在玩具中出现的固体形式的类似材料（例如彩色铅笔、粉笔、蜡笔的芯）	一、	使用合适的工具切割实验室样品，制备测试部分。注意制作干净的切割边缘。试样的每个尺寸应尽可能接近6mm（见H.6）。建议使用预先准备好的材料进行视觉尺寸比较（见附件D）。
柔韧的造型材料，包括造型粘土和石膏	一、	
胶水棒	二、	
聚合物和类似材料，包括层压板，无论是否织物增强，但不包括其他织物	三、	

玩具材料	类别 (表 1)	抽样方法
纺织品, 无论是天然的还是合成的, 包括纺织线	三、	
木材、纤维板、硬板、骨头、皮革和其他固体材料	三、	

注: 由于不在本欧洲标准的范围内, 因此 没有规定不适合小零件气缸的 难以接近的玩具材料或玻璃、陶瓷和金属玩具部件 的取样程序。暴露于无法接近的材料和较大的硬部件中的某些元素, 这些元素无法吞咽, 被认为并不严重。

如果无法获得0.1克或更多的测试部分, 则应从样品中质量大于0.010克的每种玩具材料中获得一个测试部分。如果获得的测试部分的重量在0.010克和0.100克之间, 则应在报告中注明 (见第12h条)。在这种情况下, 应计算分析结果, 就像使用了0.100 g的试验部分一样 ( $W_{tp}=0.100$  g, 见H.5)。

### 7.2.3 脱蜡 (见H 11)

#### 7.2.3.1 一般的

如果有迹象表明测试部分含有油脂、油、蜡或类似材料, 则根据7.2.3.2对测试部分进行脱蜡。

可分散在0.07mol/l HCL中的II类试验部分不得脱蜡。不得对为有机锡分析准备的测试部分进行脱蜡。

注: 已知 某些样品类型含有油脂、油、蜡或类似物质。关于哪些样品含有蜡, 因此需要脱蜡的更多信息, 请参见H.11。

#### 7.2.3.2 脱蜡程序

使用高保留滤纸 (见6.2.5), 滤纸应尽可能小, 在脱蜡过程中不会损失测试部分。在滤纸 ( $W_{tp}$ ) 上称量测试部分, 精确到0.001g。使用此测试部分的质量来计算测试结果。对于含有油脂、油、蜡或类似材料的II类样品, 在  $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$  下干燥测试部分约4小时。小心折叠滤纸, 将测试部分包裹起来, 不得丢失。将滤纸放入索氏提取器的顶针中。向提取器的沸腾烧瓶中加入适合设备的异辛烷, 提取至少60分钟, 每小时不少于10个回流循环。如果60分钟后有残留油脂、油、蜡或类似物质的迹象, 则必要时继续提取。

提取后, 将含有脱蜡试验部分的折叠滤纸在  $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$  下干燥约1小时, 以去除残留溶剂。称量干燥的滤纸包裹, 精确到0.001 g ( $W_{fp}$ )。使用  $W_{fp}$  计算迁移过程中使用的水和0.14 mol/l HCL的体积 (见8.1.2.1, 含有油脂、油、蜡或类似材料的样品)。

应报告脱蜡步骤的使用情况 (见第12h条)。



## 8 迁移方法

### 8.1 迁移测试前测试部分的准备

#### 8.1.1 一般的

为了以下子条款的目的，可以假设水和盐酸溶液的密度为1.0 g/ml，并且可以使用精确到0.05 ml的合适分配器按体积添加溶液。

应记录添加的模拟物（V）的体积，以便计算结果。

#### 8.1.2 第一类：干燥、易碎、粉末状或柔韧的材料，第二类：液体或粘性材料

##### 8.1.2.1 含有油脂、油、蜡或类似物质的样品

脱蜡后（见7.2.3），称取 $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的0.05 g Wfp $\times$ 25的水，精确到0.05 g，放入装有滤纸包裹的适当大小的容器（见6.2.4）中。

使用合适的机械装置（例如玻璃棒、杵或类似工具）将含有脱蜡测试部分的滤纸在水中均匀化。

在 $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ 下，加入精确到0.05 g Wfp  $\times$  25的0.14 mol/l盐酸溶液（见6.1.2）并混合。

立即按照8.2（pH值调节）中规定的适当pH值调节程序进行。

##### 8.1.2.2 不含油脂、油、蜡或类似物质的样品

称量测试部分，精确到0.001 g（Wtp），放入适当大小的容器中（见6.2.4）。在 $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ 下，加入精确到0.05 g Wtp  $\times$  50的0.07 mol/l HCl水溶液（见6.1.1）。

对于质量在0010 g和0100 g之间的测试部分，在 $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ 下加入5.0 ml 0.07 mol/l HCl（见6.1.1）。

立即按照8.2（pH值调节）中规定的适当pH值调节程序进行。

#### 8.1.3 第三类：报废材料

##### 8.1.3.1 玻璃、陶瓷和金属材料

称取玩具或组件，精确到0.001克（Wtp），放入标称高度为60毫米、标称直径为40毫米的50毫升容器中。

在 $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ 下加入足量的0.07 mol/l HCl水溶液（见6.1.1），刚好覆盖玩具或组件。

注意：这个尺寸的容器可以容纳安装在小零件气缸内的组件/玩具。

立即按照8.2（pH值调节）中规定的适当pH值调节程序进行。

##### 8.1.3.2 纸和纸板

称量测试部分，精确到0.001 g（Wtp），放入适当大小的容器中（见6.2.4）。在 $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ 下加入精确到0.05 g Wtp $\times$ 25 g水。

使用合适的机械装置（例如玻璃棒、杵或类似工具）将测试部分在水中均匀化。

在  $(22 \pm 3)^\circ \text{C}$  下，加入精确到  $0.05 \text{ g Wtp} \times 25 \text{ g } 0.14 \text{ mol/l}$  盐酸溶液（见 6.1.2）并混合。

立即按照 8.2（pH 值调节）中规定的适当 pH 值调节程序进行。

### 8.1.3.3 其他材料

称量测试部分，精确到  $0.001 \text{ g (Wtp)}$ ，放入适当大小的容器中（见 6.2.4）。在  $(22 \pm 3)^\circ \text{C}$  下，加入精确到  $0.05 \text{ g Wtp} \times 50 \text{ g}$  的  $0.07 \text{ mol/l HCl}$  水溶液（见 6.1.1）。

对于质量在  $0.010 \text{ g}$  和  $0.100 \text{ g}$  之间的测试部分，在  $(22 \pm 3)^\circ \text{C}$  下加入  $5.0 \text{ ml } 0.07 \text{ mol/l HCl}$ （见 6.1.1）。

立即按照 8.2（pH 值调节）中规定的适当 pH 值调节程序进行。

## 8.2 pH 值调节（见 H.10）

### 8.2.1 一般的

在开始迁移程序之前，按照以下规定调节 pH 值：

- 8.2.2（pH 值调节——玩具材料没有缓冲作用），如果测试部分预计不含大量碱性/缓冲材料；或
- 8.2.3（pH 值调节——玩具材料的缓冲作用），如果测试部分预计含有大量的碱性/缓冲材料。

最重要的样品类型包括粉笔、指画颜料、蜡笔、颜料、染料、固体颜料片，特别是纸张和纸板。

对于每批测试部分（即同时通过迁移程序获得的测试部分），应对该批中每种材料类型的至少一种溶液进行 pH 控制检查测量。如果测得的 pH 值小于 1.10 或大于 1.30，则还应检查该批次中用于该类型测试部分的剩余溶液。

### 8.2.2 pH 值调节——玩具材料没有缓冲作用

**8.2.2.1** 按照 8.1 相关子条款（迁移试验前试验部分的制备）的规定加入稀盐酸后，轻轻摇晃混合物约 1 分钟，以混合内容物。

**8.2.2.2** 在  $(22 \pm 3)^\circ \text{C}$  下测量混合物的 pH 值。

**8.2.2.3** 如果 pH 值大于 1.30，在混合的同时逐滴加入  $2 \text{ mol/l HCl}$ （见 6.1.4），直至 pH 值在 1.10 至 1.30 的范围内。继续执行迁移步骤（见 8.3，迁移程序）。

### 8.2.3 pH 值调节——玩具材料的缓冲作用

**8.2.3.1** 轻轻摇晃混合物，使内容物混合均匀。

**8.2.3.2** 让混合物在  $(22 \pm 3)^\circ \text{C}$  下静置<sup>52</sup> 分钟。

**8.2.3.3** 在  $(22 \pm 3)^\circ \text{C (pH}_a)$  下测量混合物的 pH 值。

如果pHa在1,10-1,20范围内,则继续进行迁移程序(8.3,迁移程序)。

如果pHa大于1,20,在混合的同时逐滴加入6mol/l HCl(见6.1.5),直至pH值在1,10-1,20范围内。

**8.2.3.4** 让混合物在(22±3)°C下静置<sup>52</sup>分钟。 0

**8.2.3.5** 在(22±3)°C下测量混合物的pH值(pHb)。

如果pHb在1,10-1,20范围内,则继续进行迁移程序(8.3,迁移程序)。

如果pHb大于1,20,在混合的同时滴加6mol/l HCl(见6.1.5),直至pH值在1,10-1,20范围内。

**8.2.3.6** 让混合物在(22±3)°C下静置<sup>102</sup>分钟。 0

**8.2.3.7** 在(22±3)°C(pHc)下测量混合物的pH值。

如果pHc在1,10-1,20的范围内,则继续进行迁移程序(8.3,迁移程序)。

如果pHc大于1,20,在混合的同时逐滴加入6mol/l HCl(见6.1.5),直至pH值在1,10-1,20范围内。

**8.2.3.8** 让混合物在(22±3)°C下静置<sup>102</sup>分钟。 0

**8.2.3.9** 在(22±3)°C(pHd)下测量混合物的pH值。

如果pHd在1,10-1,20的范围内,则继续进行迁移程序(8.3,迁移程序)。

如果pHd大于1,20,在混合的同时滴加6mol/l HCl(见6.1.5),直至pH值在1,10-1,20范围内。然后继续执行迁移程序(8.3,迁移程序)。

## 8.3 移民程序

### 8.3.1 迁移

#### 8.3.1.1 迁移条件

对于玻璃、陶瓷和金属材料,盖上容器,让内容物静置在(37±2)°C下<sup>120±10</sup>分钟。

对于所有其他材料,关闭容器(见6.2.4),在(37±2)°C下以(150±10)min<sup>-1</sup>的速度搅拌混合物<sup>60±5</sup>分钟。停止搅拌,让容器在(37±2)°C下再静置<sup>60±5</sup>分钟。

#### 8.3.1.2 迁移后的pH值控制(见H.10)

迁移完成后,应检查pH值,以确保在整个迁移过程中保持正确的pH值。如果可以证明某些材料(如塑料)的pH值没有变化,则不需要在迁移后控制该材料的pH值。

应丢弃pH值小于1,10或大于1,30的迁移溶液,这些溶液已根据8.2.2进行了调整(pH值调整-玩具材料没有缓冲作用),并应使用高缓冲能力玩具材料的迁移程序分析新的测试部分(见8.2.3,pH值调整-玩具材料的缓冲作用)。

对于pH值小于1.10或大于1.30的迁移溶液，其已根据8.2.3（pH值调节-玩具材料的缓冲作用）进行了调节，迁移后测量的pH值应在测试报告中注明。

对一批中每种材料类型的一种溶液进行pH控制检查就足够了。如果测得的pH值小于1.10或大于1.30，则还应检查该批次中用于该类型测试部分的剩余溶液。

### 8.3.2 过滤（见H.8）

#### 8.3.2.1 一般的

通过孔径为0.45 $\mu\text{m}$ 的膜过滤器过滤，毫不拖延地将固体物质从溶液中分离出来（见6.2.6）。如果过滤非常缓慢，可以在过滤前使用离心（见H.8）去除颗粒。

关于高铜结果的特殊问题，请参见8.3.2.2（样品超过铜限值）。

#### 8.3.2.2 超过铜限值的样品

在一些罕见的情况下，由于含铜不溶物的微小颗粒（通常由例如廷德尔光束或蓝色或绿色滤液表示），可以获得高铜结果。当超过铜的迁移极限时，使用孔径为0.02 $\mu\text{m}$ 的膜过滤器（见6.2.6）重复迁移和过滤步骤。建议对迁移混合物进行离心（见H.8），并在用0.02 $\mu\text{m}$ 过滤器进行最终过滤之前用0.45 $\mu\text{m}$ 过滤器过滤，以去除不溶的含铜颗粒。

## 9 迁移解决方案的稳定性和分析

### 9.1 一般的

9.2至9.4中规定的方法均需要一定体积的制备好的迁移溶液（见8.3，迁移程序）。一般元素分析大约需要4毫升，铬（VI）分析至少需要2毫升，有机锡分析大约需要5毫升。

虽然稀释迁移溶液以提供足够的体积用于分析是可以接受的，但应注意准确进行，且不影响实验室的检测限和其他分析质量参数。

### 9.2 一般要素

如果在分析前将迁移溶液（见8.3，迁移程序）保留超过24小时，则应通过加入适量的盐酸使其稳定，使储存溶液的HCl浓度约为1 mol/l。

根据附录E分析迁移解决方案。

只有当替代分析方法或对本欧洲标准方法的修改能够至少达到附件E中规定的方法的准确性和精密度时，才可接受这些方法。任何替代方法或修改的灵敏度应足够，并且应经过验证，以表明所获得的结果与本文件中的方法相当。特别是，定量限（LOQ）不得大于表2中规定的相应限值的50%。

注：经验表明，使用ICP-OES进行检测适用于III类玩具材料。

### 9.3 铬（VI）

根据F.4立即中和迁移溶液（见8.3，迁移程序）。中和后，溶液稳定至少4小时。

只有当替代分析方法或对本欧洲标准中方法的修改能够至少达到附件F中规定的方法的准确度和精密度时，才可接受这些方法。任何替代方法或修改的灵敏度应足够，并且应经过验证，以表明所取得的结果与本欧洲标准的方法相当。特别是，定量限（LOQ）不得大于表2中规定的相应限值的50%。

注：经验表明，使用IC进行柱后衍生和UV/VIS检测适用于III类玩具材料。

## 9.4有机锡

根据附录G，应尽快分析迁移溶液（见8.3，迁移程序），最好在24小时内。

只有当替代分析方法或对本欧洲标准中方法的修改能够至少达到附件G中所述方法的准确度和精密度时，才可接受。任何替代方法或修改的灵敏度都应足够，并且应经过验证，以表明所取得的结果与本标准中的方法相当。特别是，单个有机锡化合物的定量限（LOQ）不得大于表2中规定的有机锡限值的约15%。

## 10 结果的计算

### 10.1 迁移计算

#### 10.1.1 一般的

根据以下公式计算玩具材料中元素的迁移：

- E. 5适用于一般元素（铝、锑、砷、钡、硼、镉、铬、钴、铜、铅、锰、汞、镍、硒、锶、锡和锌）；
- F. 6铬（VI）；
- G. 6代表有机锡。

#### 10.1.2 铬（III）的计算

铬（III）按以下公式计算：

$$C_{Cr \text{ III}} = \frac{C_{Cr \text{ 总的}} - C_{Cr \text{ VI}}}{1} \quad 1.$$

哪里

- $CCr \text{ (III)}$  是铬（III）的浓度，单位为mg/kg；
- $CCr \text{ (总)}$  是铬（所有形式）的浓度，单位为mg/kg；
- $CCr \text{ (VI)}$  是铬（VI）的浓度，单位为mg/kg。

注：在许多情况下，铬（VI）的浓度低于总浓度的2%，在公式（1）中通常可以忽略不计。

## 10.2 结果解释

在评估样品是否符合迁移极限要求时，应使用第11条（方法性能）中的数据来解释分析结果。

根据正常的分析质量保证措施，实验室需要确定自己的方法性能数据，包括测量不确定度（见第11条，方法性能和附件C）。

注：报告指南[8, 9]给出了如何评估测量不确定度以及如何使用测量不确定性来解释与合规性评估相关的分析结果的指导。

## 11 方法性能

### 11.1 重复性与再现性研究

表4、表5和表6显示了2017年9月进行的实验室间比较的结果。

表4——一般元素的实验室间比较结果

要素	材料类别	材料编号 <sup>a</sup>	磅	数控	除息的 剂量	CV <sub>R</sub> <sup>e</sup> %	CV <sub>r</sub> <sup>f</sup> %	CV <sub>i</sub> <sup>g</sup> %
铝	一、	1.	18	17	7 122	7, 6	2, 7	5, 7
铝	二、	5.	18	16	133, 8	6, 2	3, 6	5, 6
B	二、	4.	18	15	303, 7	10, 3	3, 0	5, 8
像	一、	1.	18	17	3, 74	12, 6	5, 8	9, 5
像	二、	6.	17	16	0, 958	13, 5	7, 9	5, 8
光盘	三、	12	18	17	26, 2	12, 1	2, 0	5, 9
文学士	二、	5.	18	16	363, 4	6, 4	2, 5	4, 7
文学士	三、	13	15	13	5 021	18, 7	6, 4	8, 2
指挥官	三、	12	18	17	223, 4	10, 8	2, 9	5, 0
铬 (III)	一、	1.	18	16	37, 3	7, 4	2, 7	6, 1
铬 (III)	二、	9	18	17	7, 25	8, 0	2, 4	5, 8
铬 (III)	三、	12	18	16	1 110	17, 6	3, 5	8, 0
铜	一、	1.	18	17	767, 3	11, 5	3, 6	7, 4
铜	二、	4.	18	16	156, 5	5, 8	2, 5	4, 8
百克	二、	6.	17	16	1, 23	23, 4	7, 5	13, 1
锰	一、	2.	18	15	1 676	10, 2	2, 5	6, 4
锰	二、	4.	18	16	301	6, 2	3, 4	4, 2
国民保险 制度	三、	11	15	12	1 688	19, 8	2, 3	7, 1
铅	三、	11	15	12	35, 8	20, 6	3, 2	8, 5
铅	一、	2.	18	16	2, 11	15, 7	6, 4	9, 2
铅	二、	6.	18	15	0, 613	19, 8	5, 4	8, 7
某人	三、	12	18	16	712, 7	33, 9	3, 3	19, 8

要素	材料类别	材料编号 <sup>a</sup>	磅	数控	除息的 剂量	CV <sub>R</sub> <sup>e</sup> %	CV <sub>r</sub> <sup>f</sup> %	CV <sub>i</sub> <sup>g</sup> %
东南部	二、	6.	18	16	9, 53	8, 5	4, 1	7, 7
锡	三、	13	15	14	2 864	47, 7	9, 9	13, 5
老	三、	12	18	16	10 017	10, 3	2, 2	6, 7
老	一、	2.	18	16	5 310	14, 8	2, 3	5, 6
锌	三、	12	18	15	9 236	12, 4	1, 9	9, 4
锌	二、	4.	18	16	108, 6	16, 1	10, 0	11, 1

<sup>1</sup> 有关实验室间比较中使用的材料的更多信息，请参见B. 2。  
<sup>2</sup> *l*是报告此参数结果的实验室数量。  
<sup>3</sup> *n*是去除异常值后统计计算中使用的结果数量。  
<sup>4</sup> *x*是可接受结果的平均值。  
<sup>5</sup> CV<sub>R</sub>是再现性的变异系数。  
<sup>6</sup> CV<sub>r</sub>是重复性的变异系数（表示同一偏移的重复测量之间的相对偏差）。  
<sup>7</sup> CV<sub>i</sub>是相对中间标准差（表示同一实验室不同日期两次迁移之间的相对差异）。

表5——铬 (VI) 的实验室间比较结果

要素	材料类别	材料编号 <sup>a</sup>	磅	数控	除息的 剂量	CV <sub>R</sub> <sup>e</sup> %	CV <sub>r</sub> <sup>f</sup> %	CV <sub>i</sub> <sup>g</sup> %
铬 (VI)	一、	3.	9	7.	0, 022	62, 4	4, 0	25, 8
铬 (VI)	二、	8.	9	9	0, 012	56, 3	7, 8	30, 2
铬 (VI)	三、	14	8.	8.	2, 97	36, 5	6, 2	12, 6

<sup>1</sup> 有关实验室间比较中使用的材料的更多信息，请参见B. 2。  
<sup>2</sup> *l*是报告此参数结果的实验室数量。  
<sup>3</sup> *n*是去除异常值后统计计算中使用的结果数量。  
<sup>4</sup> *x*是可接受结果的平均值。  
<sup>5</sup> CV<sub>R</sub>是再现性的变异系数。  
<sup>6</sup> CV<sub>r</sub>是重复性的变异系数（表示同一偏移的重复测量之间的相对偏差）。  
<sup>7</sup> CV<sub>i</sub>是相对中间标准差（表示同一实验室不同日期两次迁移之间的相对差异）。

表6——有机锡化合物的实验室间比较结果

要素	材料类别	材料编号 <sup>a</sup>	磅	数控	除息的 剂量	CV <sub>R</sub> <sup>e</sup> %	CV <sub>r</sub> <sup>f</sup> %	CV <sub>i</sub> <sup>g</sup> %
丁基锡	二、	7.	11	7.	0,137	40,5	7,5	15,2
丁基锡	三、	15	11	10	27,6	37,7	7,8	10,9
二丁基锡	二、	7.	11	8.	0,072	55,5	7,9	10,8
二丁基锡	三、	15	11	10	20,4	37,1	5,0	8,5
三丁基锡	三、	15	11	10	7,64	71,7	4,3	14,0
丁基锡+二丁基锡总和	二、	7.	11	8.	0,205	41,0	8,1	9,5
丁基锡+二丁基锡+三丁基锡	三、	15	11	10	55,7	34,8	5,6	8,5

<sup>1</sup> 有关实验室间比较中使用的材料的更多信息，请参见B.2。  
<sup>2</sup> *l*是报告此参数结果的实验室数量。  
<sup>3</sup> *n*是去除异常值后统计计算中使用的结果数量。  
<sup>4</sup> *x*是可接受结果的平均值。  
<sup>5</sup> CV<sub>R</sub>是再现性的变异系数。  
<sup>6</sup> CV<sub>r</sub>是重复性的变异系数（表示同一偏移的重复测量之间的相对偏差）。  
<sup>7</sup> CV<sub>i</sub>是相对中间标准差（表示同一实验室不同日期两次迁移之间的相对差异）。

有关实验室间比较的更多信息，请参阅附件B。

## 11.2 偏差估计

为了估计方法偏差，在实验室间比较期间进行了加标实验。参与者实验室未知，对于使用的每种分析物/基质组合，迁移溶液的浓度增加了约3倍。这些加标实验的结果表明，每种分析物的回收率接近100%。因此，方法偏差很小。

## 11.3 检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

附件F和附件G分别给出了Cr(VI)和有机锡的检测限(LOD)和定量限(LOQ)。对于一般元素，按照本标准规定的程序用ICP-MS获得的LOQ比评估任何材料类别限值合规性所需的LOQ好50倍以上(见表2)。

在实验室间比较中，对材料类别II的空白样品进行了铬(VI)测试。8个实验室中有5个没有检测到报告LOQ低于限值的铬(VI)。1个实验室结果超过了最大迁移限制。因此，本标准中规定的方法能够为玩具材料II类样品实现足够低的定量限。



实验室间比较的结果也证实，需要特别注意避免因使用的试剂、溶液或材料而产生的铬（VI）的任何假阳性结果。

## **12 检验报告**

根据正常的实验室实践，测试报告应至少包含：

- 1 标题，例如测试报告、测试证书；
- 2 实验室名称和地址以及客户名称和地址；
- 3 报告的序列号或类似的唯一标识，应与页码一起出现在每页上。 . . .；
- 4 客户对样本的身份信息和实验室使用的标识符，例如样本号；
- 5 收到物品的日期和测试日期；
- 6 确定所使用的分析技术；
- 7 参考本文件（即EN 71-3:2019）；
- 8 与标准的任何偏差以及可能影响结果的任何环境条件的说明；
- 9 说明样品已脱蜡的说明；
- 10 迁移后的pH值是否在1,1至1,3的范围之外；
- 11 测试结果本身及其单位和测量不确定度（如果需要协助解释结果）；
- 12 报告责任人的姓名、职务、签名或其他身份证明，以及报告的发布日期；
- 13 声明结果仅适用于测试项目。

## 附件A (资料性)

### 本文档与以前版本之间的重大技术更改

**表A.1——本欧洲标准与先前版本之间的重大技术变化**

条款/段落/表格/图表	变化
3.	增加了样品和实验室样品的新术语和定义，删除了检测限、定量限和其他材料（无论是否着色）的术语和定义。
4.	À在表2中，III类材料的铬（VI）限值已调整为新的法定限值。此外，所有材料类别的铝限值均已调整为新的法定限值（适用于2021-05-20）。”
6.	试剂和仪器清单已修订
7.	对取样和样品制备进行了修订和重组，以提高标准的用户友好性。特别是，不再需要筛分，相应的筛分要求附件（原附件C）已被删除。此外，脱蜡程序已经过修订。
8.	迁移程序已经过修订，并引入了更详细的迁移前后pH值检查程序。
9	迁移解决方案的稳定性已经过修订。试验方法的状态（包括在附件E、附件F和附件G中）已更改为规范性。已经引入了关于使用附件修改和指定测试方法替代品的性能要求。
10	计算已经过修改，特别是铬（III）现在是通过从总铬浓度中减去铬（VI）浓度来计算的。
11	根据测试方法验证的结果，特别是实验室间比较的结果，介绍了方法性能的数据。
附件B	引入了一个新的信息性附件，其中包含了信息在这方法发展情况。...个上
附件C	增加了一个新的信息性附录，其中包含了再现性的估计。
附件D	增加了一个关于使用视觉粒度比较材料的新附件。
附件E	对一般元件的试验方法进行了小幅修订。
高级预测模式	铬（III）和铬（VI）的测试方法已被一种能够在所有材料类别的极限值下测定铬（VI）。
附件G	有机锡的测试方法已经过修订。

条款/段落/表格/图表	变化
附件H	对各种理由进行了修订，并增加了有关取样和脱蜡的新理由。
注： 上述技术更改是对先前版本 的 重大更改。 该列表并非对先前版本的所有修改的详尽列表。	

## 附件B (资料性)

### 方法验证信息

#### 2.1 一般的

本标准中规定的测试方法已由EN 71-3:2013+A1:2014修订版的技术项目负责人、同行评审实验室以及实验室间比较进行了验证。实验室间比较的结果见11.1（重复性和再现性）。技术项目负责人和同行评审实验室的结果与实验室间比较的结果一致，并在附件C提供的估算中得到了考虑。

#### 2.2 实验室间比对样本

表B.1概述了实验室间比较中测试的样品。这些样品是专门为方法验证而生产的。虽然样品涵盖了三种材料类别，但不可能涵盖所有可能的玩具材料（这可能会导致各种基质效应）。也不可能生产出涵盖本标准中规定的所有特定样品制备步骤的样品，如脱蜡、刮除和具有缓冲能力的材料的pH值调节。

**表B.1——实验室间比较样本**

材料类别	料号	要素	基材
一、	1.	Al、As、Cr、Cu	硫酸钙和氧化镁的混合物
	2.	锰、铅、锶	石英粉
	3.	铬(VI)	硫酸钙和氧化镁的混合物
二、	4.	B、铜、锰、锌	水性涂料
	5.	铝、钡	水性涂料
	6.	砷、汞、铅、硒	水性涂料
	7.	有机锡化合物	手指彩
	8.	铬(VI)	手指彩
	9	铬	手指彩
	10	没有一个	手指彩
三、	11	镍、铅	聚合物材料
	12	钴、镉、铬、铈、锶、 锌	聚合物材料
	13	Ba、Sn	聚合物材料
	14	铬(VI)	溶胶-凝胶，SiO <sub>2</sub> 基
	15	有机锡化合物	聚合物材料

## 2.3 材料类别/元素组合的选择

根据指令2009/48/EC，本欧洲标准规定了三种不同材料类别的19种元素迁移的限值，即总共57个限值（见表2）。由于资源有限，无法为所有57种元素/材料类别组合生产和测试参考材料。因此，在规划EN 71-3:2013+A1:2014的修订时，对元素/材料类别组合进行了优先级排序。这种优先排序主要基于实践中元素迁移的报告以及与方法开发和验证的相关性。

EN 71-3:2013+A1:2014修订版的参考材料中是否包含元素/材料类别组合的决定基于以下内容：

- 优先考虑元素/材料类别组合的优先级，即具有高优先级的组合（报告的材料类别中元素的迁移）；
- 至少一个材料类别中每个元素的表示被认为对方法开发/验证至关重要，因为这允许为所有相关元素提供参考材料；
- 鉴于EN 71-3修订的预算和时间限制，不可能涵盖所有元素/材料类别组合。

由于该项目侧重于方法开发/验证，因此覆盖至少一个材料类别中的所有元素被认为比覆盖高/中优先级的所有元素/材料组合更重要。因此，为了限制元素/材料类别组合的数量，所有材料类别中只包含极少数元素。

为了弥补某些元素/材料类别组合的缺失数据，附件C中包含了再现性的估计。

## 附件C (资料性)

### 再现性估算

在EN 71-3:2013+A1:2014修订过程中，产生了大量数据，例如来自技术项目负责人和同行评审实验室以及实验室间比较的数据。标准中只能给出一些数据。根据数据和相关专业专家的知识，负责的工作组试图总结从修订该项目（SA/CEN/2013-03某些元素的迁移）中获得的结果和知识，以帮助该标准的用户满足2009/48/EC指令的要求。

在这一过程中，特别考虑了以下几个方面：

- 参与实验室间比较的实验室经验有限，特别是在有机锡和铬（VI）的改进方法方面，因为这些方法在实验室间比较前不久才提供；
- 为了便于标准的应用，引入了四个相对再现性的平衡水平，这些水平来自实验室间比较的数据以及技术项目负责人和同行评审实验室的数据；
- 当元素浓度降低时，标准偏差（尤其是再现性）通常会增加，这在实验室间比较中也有所体现。作为一般规则，这在表C.1中通常以低于10mg/kg的较高再现性水平进行处理；
- 考虑到元素/材料类别组合的优先顺序，以及需要填补在标准修订期间没有参考材料的组合的空白（见附件B）；
- 将该标准应用于材料类别中各种成分的广泛玩具，但认识到估计的再现性数据并不代表最坏的情况（例如，某些玩具材料的再现性可能高于表C.1中的估计）；
- 制定与本标准中给定方法的结果相关的其他方法的主要等效性指南；
- 认识到估计的再现性数据并不旨在取代每个实验室应准备的标准偏差（和测量不确定度）数据。

表C.1包含了每种材料类别元素在浓度接近极限值时的相对再现性估计值。

表C.1——在与表2中的限值大致对应的浓度下的相对再现性估计

要素	再现性的估计变异系数 ( CVR )		
	材料类别I	材料类别II	材料类别III
铝	15	15	15
铈	30	30	30
砷	20	20	20
钡	20	15	30
硼	15	15	15
镉	20	20	15
铬 (III)	15	20	15
铬 (VI)	50	50	50
钴蓝色	15	20	15
铜	15	15	15
钨	20	20	30
锰	15	15	15
水星	30	30	20
镍	20	20	20
硒	15	20	15
锶	15	15	15
锡	20	20	30
有机锡	50	50	50
锌	15	15	15

## 附件D (资料性)

### 玩具材料视觉粒径比较材料

在准备玩具材料的测试部分进行分析时，控制粒径非常重要。试验表明，在某些情况下，筛分测试部分以控制粒径的好处被测试部分的不便和损失所抵消。因此，建议使用比较材料，可以直观地比较测试部分。

视觉比较材料可以方便地从典型的玩具材料中制备，例如：

- 聚合材料；
- 纸张和纸板；
- 纺织材料；
- 油漆和涂料；
- 木材、纤维板、骨头、皮革等天然材料。

本标准建议按照7.2（表3）制备视觉比较材料。可以制备符合尺寸标准（见下文）的视觉比较材料，并对其进行测量或筛选以确保其符合要求。比较材料可以储存在透明容器中，以便于使用，并小心处理，使粒径不会随时间发生显著变化。应定期检查。

**表D.1--玩具材料视觉粒径比较材料**

玩具材料	类别（表1）	比较材料粒径
油漆、清漆、真漆、油墨、聚合物、泡沫和类似涂料的涂层	三、	约0.5毫米 通过刮擦材料并穿过标称孔径为0500mm的金属筛制备
聚合物和类似材料，包括层压板，无论是否织物增强，但不包括其他织物	三、	至少在一个维度上约为6毫米。 视觉比较材料应显示分析师可接受的各种厚度材料的尺寸，其中一些材料的3个尺寸为6mm，一些材料的2个尺寸仅为6mm（当它们是较薄的材料时）。
纸和纸板	三、	至少在一个维度上约为6毫米。 用不同厚度的材料制备各种颗粒，这些材料可以证明玩具中通常使用的材料的尺寸是可接受的。



玩具材料	类别 (表 1)	比较材料粒径
纺织品, 无论是天然的还是合成的	三、	至少在一个维度上约为6毫米。 用不同厚度的材料制备各种颗粒, 这些材料可以证明玩具中通常使用的材料的尺寸是可接受的。
完全安装在小零件内的玩具和可拆卸部件 (见 EN 71-1:2014+A1:2018 8.2) 包含可接近的玻璃、陶瓷、金属材料	三、	不需要比较材料
木材、纤维板、硬板、骨头、皮革和其他固体材料	三、	至少在一个维度上约为6毫米。 视觉比较材料应显示分析师可接受的各种厚度材料的尺寸, 其中一些材料的3个尺寸为6mm, 一些材料的2个尺寸仅为6mm (当它们是较薄的材料时)。
压缩的颜料片、旨在留下痕迹的材料或在玩具中出现的固体形式的类似材料 (例如彩色铅笔、粉笔、蜡笔的芯)	一、	至少在一个维度上约为6毫米。 视觉比较材料应显示分析师可接受的各种厚度材料的尺寸, 其中一些材料的3个尺寸为6mm, 一些材料的2个尺寸仅为6mm (当它们是较薄的材料时)。
柔韧的造型材料, 包括造型粘土和石膏	一、	至少在一个维度上约为6毫米。 视觉比较材料应显示分析师可接受的各种厚度材料的尺寸, 其中一些材料的3个尺寸为6mm, 一些材料的2个尺寸仅为6mm (当它们是较薄的材料时)。
液体涂料, 包括指画颜料、清漆、真漆、钢笔中的液体墨水和玩具中出现的类似液体材料 (如泥、气泡溶液)	二、	不需要比较材料。
胶水棒	二、	至少在一个维度上约为6毫米。 视觉比较材料应显示分析师可接受的各种厚度材料的尺寸, 其中一些材料的3个尺寸为6mm, 一些材料的2个尺寸仅为6mm (当它们是较薄的材料时)。

## 附件E (规范性)

### 一般元素分析方法

#### 5.1 原则

该方法定量迁移溶液中的铝、铈、砷、钡、硼、镉、铬、钴、铜、铅、锰、汞、镍、硒、锶、锡和锌（见8.3，迁移程序）。通过ICP-MS直接分析迁移溶液及其稀释液。

#### 5.2 工作解决方案

##### 5.2.1 储备溶液 (M1)

根据表E.1中的方案，制备一种储备溶液 (M1)，将单个元素（浓度=1000mg/l）在盐酸溶液（见6.1.1）中的市售储备溶液稀释至50ml的体积。

**表E.1--储备溶液M1的制备方案**

要素	库存量 毫升	体积 毫升	浓度 mg/l
铝	0,5	50,0	10,0
铈	0,5	50,0	10,0
砷	0,5	50,0	10,0
钡	0,5	50,0	10,0
硼	0,5	50,0	10,0
镉	0,5	50,0	10,0
铬	0,5	50,0	10,0
钴蓝色	0,5	50,0	10,0
铜	0,5	50,0	10,0
钨	0,5	50,0	10,0
锰	0,5	50,0	10,0
水星	0,05	50,0	1,0
镍	0,5	50,0	10,0
硒	0,5	50,0	10,0
锶	0,5	50,0	10,0
锡	0,5	50,0	10,0
锌	0,5	50,0	10,0

### 5.2.2 稀释储备溶液 (M2)

将0.5ml储备溶液M1在盐酸中稀释至50ml (见6.1.1)。

### 5.2.3 工作解决方案

用盐酸溶液 (见6.1.1) 依次稀释稀释的储备溶液 (M1) 和 (M2), 以根据表E.2中的方案获得用于校准的标准品。

表E.2——制备方案工作溶液

工作解决方案	第M1卷 毫升	体积M2 毫升	HCl体积 (6.1.1) 毫升	总量 毫升	各元素浓度 μg/la
工作溶液W1		1, 25	48, 75	50, 0	2, 5
工作溶液W2		2, 5	47, 50	50, 0	5, 0
工作方案W3		5, 0	45, 0	50, 0	10, 0
工作方案W4	0, 125		49, 875	50, 0	25, 0
工作溶液W5	0, 250		49, 75	50, 0	50, 0
工作溶液W6	0, 50		49, 50	50, 0	100, 0

<sup>a</sup> 汞的浓度分别为0.25μg/l、0.50μg/l、1.00μg/l、2.5μg/l、5.0μg/l和10.0μg/l。

### 5.2.4 内标储备溶液

制备一种内标储备溶液, 将250μl的市售储备溶液稀释至500 ml的体积, 该储备溶液含有至少一种元素, 如铋、铟、锂或钇 (在7%HN03 (体积分数) 中为100μg/ml)。该溶液可用于制备标准溶液和样品溶液, 或在进入喷雾室之前使用连续流与这些溶液混合。

### 5.3 程序

使用迁移解决方案 (见8.3, 迁移程序)。元素应在校准曲线范围内, 因此可能需要稀释迁移溶液。例如, 可以使用2、20、200和2000的稀释范围。

### 5.4 分析

使用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 稀释后, 可以直接分别分析迁移溶液, 以确定一般元素 (铝、铈、砷、钡、硼、镉、钴、铬、铜、铅、锰、汞、镍、硒、锶、锡和锌) 的含量。

根据制造商的说明优化仪器。每种元素的定量限应远低于表2中设定的限值除以迁移试验引起的稀释 (50)。当测定接近或高于迁移极限的元素时, 通常需要稀释 (见表2)。

表E.3包含使用ICP-MS测定迁移溶液中元素的推荐同位素 ( $m/z$ )。

**表E.3——使用ICP-MS测定迁移溶液中元素的推荐同位素 ( $m/z$ )**

要素	推荐同位素	要素	推荐同位素
铝	27Al	钡	208Pb
铟	121Sb	锰	5500万
砷	75As	水星	202汞柱
钡	137Ba	镍	60Ni
硼	11B	硒	82硒
镉	111Cd	锶	87Sr
铬	52Cr	锡	118Sn
钴蓝色	59Co	锌	66Zn
铜	65Cu		

应注意避免多原子和等压干扰（例如在测定铬时来自ArC<sup>+</sup>），这意味着仪器应配备碰撞/反应系统或高分辨率质谱仪。

## 5.5 计算

### 5.5.1 校准曲线

通过绘制感兴趣元素标准品的浓度与测量信号的关系图，绘制每个感兴趣元素的校准曲线。

用于计算分析结果的校准曲线应具有不小于0.990的相关系数。

### 5.5.2 迁移计算

按如下方式计算元素从测试部分的迁移 (E.1)：

$$M = \frac{C \cdot V}{f} \quad (\text{E.1})$$

哪里  $M$  0

$M$  玩具材料中元素的迁移，单位为mg/kg；

$C$ ——迁移溶液中元素的浓度，单位为 $\mu\text{g/l}$ ；

$V$ ——添加的模拟物的体积，单位为ml；

$W_{tp}$  是试验部分的重量，单位为克；

$f$  稀释系数，适用于分析过程中进行的任何稀释。

将结果报告给适合分析精度的有效数字。

## 高级预测模式 (规范性)

### 铬(VI)的分析方法

#### F. 1原则

该方法量化迁移溶液中的铬(VI) (见8.3, 迁移程序)。

为了防止铬(III)和铬(VI)的相互转化,在迁移步骤后直接中和迁移溶液。实验表明,在pH值为7至8时,这两种物质都是稳定的。使用离子交换柱将铬(VI)与其他铬物种分离,并通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测。

只要采用以下方法,就可以使用本文所述的其他色谱系统(仪器、分离柱、洗脱液、色谱条件):

- 使用离子交换分离机制,
- 能够实现铬(VI)与铬(III)的充分分离(基线分离;也当迁移溶液中的铬(III),

注:如果Cr(VI)在Cr(III)后洗脱,Cr(III)浓度非常高,且峰未进行基线分离,则铬(III)的峰尾会显著影响铬(VI)测定的定量限和再现性。

- 确保在分析过程中铬(VI)和铬(III)之间没有相互转化,
- 达到本标准规定的限值的足够定量限。

由于必须测量的浓度非常低,应特别注意避免从所用试剂、溶液或材料中发现铬(VI)的任何假阳性结果。

#### F. 2试剂

用于分析的所有试剂,包括水,应为分析级试剂,或者如果不可用,应为技术级试剂,其杂质含量已确定为可接受的低水平,以便进行分析。

**6.2.1 硝酸**, (65%至69%)痕量金属级

**6.2.2 氨**, NH<sub>3</sub> (水中25%)

**6.2.3 氨溶液**, 0.7mol/l

向100毫升容量瓶中加入5.3毫升氨(见F.2.2)。用水冲到标记处,仔细搅拌。

**6.2.4 盐酸溶液**, 0.07mol/l

**6.2.5 流动相**, 75 mM HNO<sub>3</sub> (见F.2.1), 用氨(见F.2.2)和/或氨溶液(见F.2.3)调节至pH=7.0

**6.2.6 重铬酸钾** (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), 在(102±2)°C下干燥(16±2)小时

### 6.2.7 铬 (M) 储备溶液

将2829克重铬酸钾 (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (见F. 2. 6) 溶解在1000毫升容量瓶中的水中, 用水补足刻度。或者, 可以使用1000mg/l六价格的市售溶液。该解决方案将稳定至少三个月。

注: 商业解决方案的稳定性 信息通常由供应商提供。

### 6.2.8 铬 (M) 溶液 (M1), 1 mg/l

通过将0. 1ml的储备标准溶液 (见F. 2. 7) 在流动相 (见F. 2. 5) 中稀释至100ml的体积来制备铬 (VI) 溶液 (M1)。用流动相 (见图F. 2. 5) 补足标记并混合。该溶液将稳定至少一周。

注: 商业解决方案的稳定性 信息通常由供应商提供。

### 6.2.9 新制备的稀释铬 (M) 溶液 (M2), 1μg/l

在50 ml容量瓶中稀释0. 05 ml流动相铬 (VI) 溶液M1 (见F. 2. 8) (见F. 2. 5)。用流动相补足标记 (见F. 2. 5) 并仔细混合。

### 6.2.10 新制备的工作溶液 (校准标准)

根据表F. 1制备6种工作溶液。

向盐酸 (见F. 2. 4) 中加入氨溶液 (见F. 2. 3) 后, 检查pH值, 如有必要, 使用氨溶液 (见图F. 2. 3) 或盐酸 (见图F. 2. 4) 将pH值调节至7. 5±0. 5。

表F. 1——工作溶液制备方案

工作解决方案	体积 平方米 (F. 2. 9)  毫升	体积盐酸溶液 (F. 2. 4)  毫升	体积氨溶液 (F. 2. 3)  毫升	体积流动相 (F. 2. 5)	总量  毫升	铬 (M) 浓度  μg/l
W <sub>1</sub>	0	4, 0	0, 4	达到10. 0 毫升总体 积所需的 量	10, 0	0
W <sub>2</sub>	0, 2	4, 0	0, 4		10, 0	0, 020
W <sub>3</sub>	0, 4	4, 0	0, 4		10, 0	0, 040
W <sub>4</sub>	0, 8	4, 0	0, 4		10, 0	0, 080
W <sub>5</sub>	1, 2	4, 0	0, 4		10, 0	0, 120
W <sub>6</sub>	1, 6	4, 0	0, 4		10, 0	0, 160

## F. 3设备

6.3.1 可变移液器, 带一次性吸头, 可变范围。吸头喷射器不得由不锈钢制成。

6.3.2 A级塑料容量瓶

6.3.3 填充有聚合物、无孔、弱离子交换相的柱

6.3.4 适用于痕量金属分析的**色谱系统**（如生物惰性液相色谱仪、离子色谱仪）

6.3.5 配备色谱系统的**电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）**（见F. 3.4）。仪器应能高灵敏度地测定<sup>52</sup>Cr。这通常需要具有碰撞/反应系统的ICP-MS或高分辨率质谱仪。

6.3.6 用于测量小体积**pH值的设备**，已校准且足够准确，符合本欧洲标准的要求。

## F. 4程序

对于I类和II类样品，用移液管吸取2ml（V1）的迁移溶液（见8.3，迁移程序）和0.2ml的氨溶液（见F. 2.3）。加入2.8 ml流动相（见F. 2.5）并充分混合。检查所得溶液的pH值，如有必要，使用适当浓度的氨溶液或适当浓度的盐酸将pH值调节至 $7.5 \pm 0.5$ 。记录pH值调节后获得的溶液的最终体积，单位为ml（V2）。

注：已发现以下氨溶液浓度适合调节pH值：

- pH<2:2mol/l氨溶液；
- pH值在2到3之间：0.4 mol/l氨溶液；
- pH>3:0.1 mol/l氨溶液。

对于III类样品，用移液管吸取0.2 ml（V1）的迁移溶液（见8.3，迁移程序）和0.02 ml的氨溶液（见F. 2.3）。加入4.78ml流动相（见F. 2.5）并充分混合。检查所得溶液的pH值，如有必要，使用氨溶液（见F. 2.3）或盐酸（见F. 2.4）将pH值调节至 $7.5 \pm 0.5$ 。记录pH值调节后获得的溶液的最终体积，单位为ml（V2）。

## F. 5分析

### 6.5.1 一般的

根据制造商的建议，优化ICP-MS以最佳检测铬，通常质量为52。仪器设置应充分减少<sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C信号，以消除假阳性结果。MS的合适积分时间为1秒。

### 6.5.2 色谱条件

表F. 2——色谱设置示例

参数	环境
流动相	将75 mM HNO <sub>3</sub> 调节至pH=7.0
流量	0.8毫升/分钟
柱	聚合物、无孔、弱离子交换相5μm、4.6 mm x 50 mm
柱温度	周围的
进样量	100 μ l
总分析时间	3分钟

### 6.5.3 检测和定量限

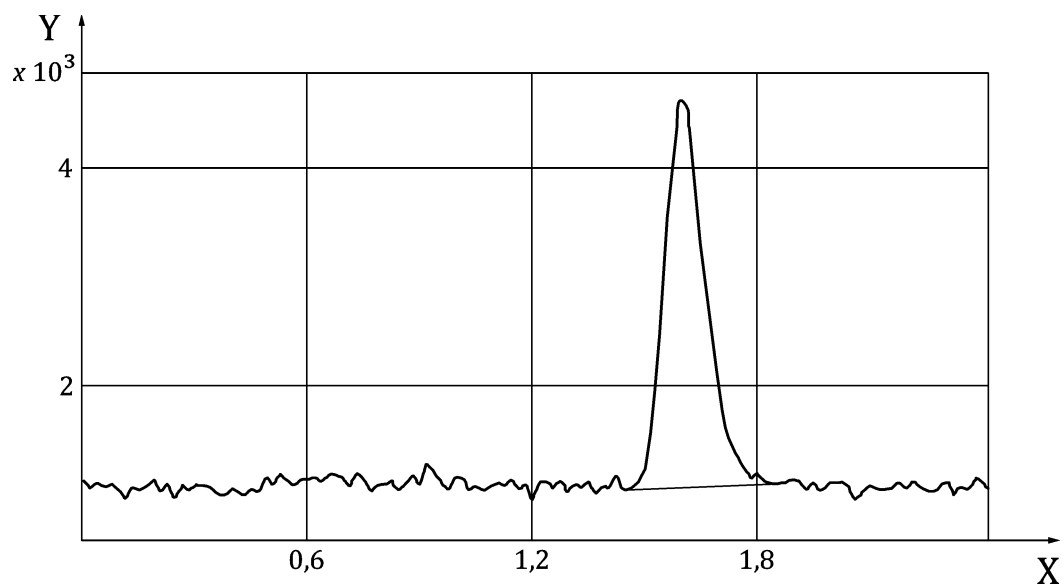
#### 6.5.3.1 一般的

表F. 3包含以mg/kg玩具材料表示的典型检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。

表F. 3——典型检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

要素	LOD 剂量	定量限 剂量
铬 (VI)	0,000 75	0,002 5

#### 6.5.3.2 色谱图示例



#### 钥匙

强度, 单位为cps

X 保留时间, 单位为分钟

图F. 1——使用表F. 2中条件的0.08 $\mu$ g/l 铬 (VI) 色谱图示例

## F. 6计算

### 6.6.1 校准曲线

通过绘制标准品浓度与测量信号的关系图来绘制校准曲线。为了定量, 校准曲线的相关系数应大于或等于0.990。



### 6.6.2 迁移计算

根据公式 (F.1) 计算迁移的铬 (VI) 的量。

$$M = \frac{C \cdot V}{F} \cdot \frac{Wtp}{100} \quad (F.1)$$

哪里

- 迁移—— 铬 (VI) 从玩具材料中的迁移, 单位为mg/kg;
- C—— 从回归曲线中获得的铬 (VI) 浓度, 单位为µg/l;
- V<sub>is</sub>—— 为迁移程序添加的模拟物体积 (见8.3, 迁移程序), 单位为ml;
- W<sub>tp</sub> 是试验部分的重量, 单位为克;
- F 是用公式 (F.2) 计算的校正系数。

Ä

$$F = \frac{V_1}{V_2} \quad (F.2)$$

哪里

- V<sub>1</sub> 是用于铬 (VI) 测定的迁移程序 (见8.3, 迁移程序) 的溶液体积, 通常为0.2或2, 单位为ml;
- V<sub>2</sub> 是中和和用洗脱液最终稀释后的体积, 单位为ml。”。

按照测量精度所证明的有效数字数量报告结果。

## 附件G (规范性)

### 有机锡的分析方法 (见H 9)

#### 7.1 原则

该方法量化了迁移溶液中表G. 1中提到的有机锡化合物和/或阳离子 (见8. 3, 迁移程序), 并涵盖了玩具中可能存在的主要有机锡阳离子/化合物添加剂。与有机锡阳离子结合的阴离子部分主要取决于化学环境, 不使用这种方法测定。

表G 1——有机锡化合物和阳离子

$R_nSn(4-n)^+$	R	n	名称	缩略语
MeSn <sup>3+</sup>	甲基	1.	甲基锡阳离子	遇见
Me <sub>2</sub> Sn <sup>2+</sup>	甲基	2.	二甲基锡阳离子	DMT
BuSn <sup>3+</sup>	丁基	1.	丁基锡阳离子	但是
Bu <sub>2</sub> Sn <sup>2+</sup>	丁基	2.	二丁基锡阳离子	数据库
Bu <sub>3</sub> Sn <sup>+</sup>	丁基	3.	三丁基锡阳离子	待定
Bu <sub>4</sub> Sn	丁基	4.	四丁基锡	四丁基锡
OctSn <sup>3+</sup>	辛基	1.	单辛基锡阳离子	旧车性能检测
第2天 <sup>2+</sup>	辛基	2.	二辛基锡阳离子	点
项目 <sub>2</sub> Sn <sup>2+</sup>	丙基	2.	二丙基锡阳离子	DProT
Ph <sub>2</sub> Sn <sup>2+</sup>	苯基	2.	二苯基锡阳离子	二苯基锡
Ph <sub>3</sub> Sn <sup>+</sup>	苯基	3.	三苯基锡阳离子	三苯基锡

大多数有机锡化合物极性太强, 无法直接通过气相色谱法进行分析, 应在分析前进行衍生化, 形成非极性烷基锡化合物。

全烷基化有机锡化合物的行为与其母体化合物完全不同。已经过烷基化的四烷基化有机锡化合物, 如四丁基锡, 即使不受衍生化的影响, 也会在相同的分析中进行测定。

该标准方法利用硼酸乙酯进行原位衍生化, 生产乙基有机锡衍生物。用己烷提取乙基化衍生物, 并通过GC-MS进行分析。对于定量, 应使用单离子模式, 以在迁移极限下实现足够低的定量限 (见表2)。

通过使用内标混合物校准整个程序来确定浓度。内标物的化学性质应尽可能与目标有机锡化合物相似。表G. 2包含推荐的内部标准。

表G 2——有机锡化合物的推荐内部标准

有机锡化合物	内部标准
甲基锡阳离子	丁基锡 (d9)
二甲基锡阳离子	丁基锡 (d9)
丁基锡阳离子	丁基锡 (d9)
二丁基锡阳离子	丁基锡 (d9)
三丁基锡阳离子	三丁基锡 (d27)
四丁基锡	四丁基锡 (d36)
单辛基锡阳离子	丁基锡 (d9)
二辛基锡阳离子	丁基锡 (d9)
二丙基锡阳离子	丁基锡 (d9)
二苯基锡阳离子	三苯基锡 (d15)
三苯基锡阳离子	三苯基锡 (d15)

对于即使在应用G. 4. 1. 3中使用的程序后仍导致内标回收率低的基质，应使用标准添加（见G. 4. 1. 4）进行定量。

## 7.2 试剂

使用最高纯度的试剂。

7.2.1 盐酸，HCl（37%）。

7.2.2 冰醋酸，CH<sub>3</sub>COOH。

7.2.3 醋酸钠，CH<sub>3</sub>COONa。

7.2.4 甲醇，CH<sub>3</sub>OH。

7.2.5 己烷，C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>。

7.2.6 四乙基硼酸钠，NaB（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>，CAS号15523-24-7。

7.2.7 三氯化甲基锡，MeTCl，CH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub>，CAS#993-16-8。

7.2.8 二氯化二甲基锡，DMTCl，（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>，CAS#753-73-1。

7.2.9 三氯化丁基锡，BuTCl，C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SnCl<sub>3</sub>，CAS#1118-46-3。

7.2.10 二氯化二丁基锡，DBTCl，（C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>）<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>，CAS#683-18-1。

7.2.11 三丁基氯化锡，TBTC1，（C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>）<sub>3</sub>SnCl，CAS#1461-22-9。

7.2.12 四丁基锡，TeBT，（C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>）<sub>4</sub>Sn，CAS#1461-25-2。

**7.2.13** 三氯化单辛基锡, MOTCl,  $C_8H_{17}SnCl_3$ , CAS#3091-25-6。

**7.2.14** 二氯化二辛基锡, DOTCl,  $(C_8H_{17})_2SnCl_2$ , CAS#3542-36-7。

**7.2.15** 二氯化二丙基锡, DProTC1,  $(C_3H_7)_2SnCl_2$ , CAS#867-36-7。

**7.2.16** 二氯化二苯基锡, DPhTC1,  $(C_6H_5)_2SnCl_2$ , CAS#1135-9-5。

**7.2.17** 三苯基氯化锡, TPhTC1,  $(C_6H_5)_3SnCl$ , CAS#639-58-7。

**7.2.18** 三丁基-d27-氯化锡, TBTC1 (d27),  $(C_4D_9)_3SnCl$ , CAS#1257647-76-9。

**7.2.19** 四丁基-d36-锡, TeBT (d36),  $(C_4D_9)_4Sn$ , CAS#358731-92-7。

**7.2.20** 单丁基-d9-三氯化锡, BuTC1 (d9),  $C_4D_9SnCl_3$ 。

**7.2.21** 三苯基-d15-氯化锡, TPhTC1 (d15),  $(C_6D_5)_3SnCl$ , CAS#358731-94-9。

**7.2.22** 四氢呋喃 (THF), ~~C4H8O~~, CAS编号109-99-9。

**7.2.23** 氯化钠, NaCl, CAS#7647-14-5。

**7.2.24** 二氯甲烷 (DCM),  $CH_2Cl_2$ , CAS#75-09-2。

### 7.2.25 多组分溶液和制备试剂

#### 7.2.25.1 甲醇多组分标准溶液, 储备溶液A

为了制备1000mg/l的有机锡阳离子储备溶液, 以TBT当量计, 将表G. 3中规定的有机锡化合物的量称重至最接近0.1mg, 放入100ml容量瓶中。将这些化合物溶解在少量甲醇中(见G. 2. 4)。然后用甲醇补足标记(见G. 2. 4)并仔细混合。

如果在4°C的黑暗中储存, 溶液至少可以稳定两个月。

注: 如果使用商业有机锡标准溶液, 供应商通常会提供稳定性信息。

表G 3——对应于100mg有机锡阳离子（表示为TBT阳离子）的有机锡化合物所需部分及其称重系数

物质	称重部分 毫克	物质分子 量 分子量	有机锡阳离 子的分子量 分子量	加权系数 <sup>a</sup>	有机锡阳离 子	相对分子量 b
甲基三氯化锡	82, 8	240, 1	133, 7	0, 557	遇见	2, 169
二甲基二氯化锡	75, 7	219, 7	148, 8	0, 677	DMT	1, 949
二氯化二正丙基锡	95, 1	275, 8	204, 9	0, 743	DProT	1, 416
丁基三氯化锡	97, 3	282, 2	175, 8	0, 623	但是	1, 650
二氯化二丁基锡	104, 8	303, 8	232, 9	0, 767	数据库	1, 245
三丁基氯化锡	112, 2	325, 5	290, 0	0, 891	待定	1, 000
正辛基三氯化锡	116, 6	338, 3	231, 9	0, 686	旧车性能 检测	1, 251
二氯化二正辛基锡	143, 4	416, 0	345, 1	0, 830	点	0, 840
四丁基锡	119, 7	347, 2	347, 1	1, 000	四丁基锡	0, 835
二氯化二苯锡	118, 5	343, 8	272, 9	0, 794	二苯基锡	1, 063
三苯基氯化锡	132, 9	385, 5	350, 0	0, 908	三苯基锡	0, 829

<sup>1</sup> 称重系数=摩尔质量（有机锡阳离子）/摩尔质量（氯化有机锡）。

<sup>2</sup> 与三丁基锡相比。相对分子量=摩尔质量（三丁基锡阳离子）/摩尔质量（有机锡阳离子）。

### 7.2.25.2 有机锡阳离子校准溶液、工作溶液BI、BII和BIII

对于工作溶液BIII（适用于III类材料），从储备溶液A（见G. 2. 25. 1）稀释至每升甲醇中每种有机锡阳离子（表示为TBT阳离子）的浓度为10mg（见G. 2. 4，相对于储备溶液A的稀释系数100）。

对于工作溶液BII（适用于II类材料），将工作溶液BIII中的每种有机锡阳离子（表示为TBT阳离子）在甲醇中稀释至每升0. 25毫克（相对于工作溶液BIII，稀释系数为40）的浓度（见G. 2. 4）。

对于工作溶液BI（适用于I类材料），将工作溶液BIII中的每种有机锡阳离子（表示为TBT阳离子）在甲醇中稀释至每升1mg（相对于工作溶液BIII，稀释系数为10）的浓度（见G. 2. 4）。

注意：只有在将标准添加应用于I类样品时，才需要工作解决方案BI。

### 7.2.25.3 内标甲醇溶液、内标储备液G混合

称取约100mg三丁基-d27-氯化锡（见G. 2. 18）、100mg四丁基-d36-锡（见G. 2. 19）、100mg三苯基-d15-氯化锡（见图G. 2. 21）和100mg单丁基-d9-三氯化锡（参见G. 2. 20），精确至0. 1mg，放入100ml容量瓶中，溶于少量甲醇（见G. 2. 4）。用甲醇补足标记（见G. 2. 4），并仔细混合。

当在4° C的黑暗中储存时，该溶液可稳定长达一年。

注：如果使用商业有机锡内标溶液，供应商通常会提供稳定性信息。

#### 7.2.25.4 内标甲醇工作溶液，内标工作溶液D(每升甲醇中2毫克氯化有机锡化合物)

用移液管将0.200 ml内标储备溶液C移入100 ml容量瓶中。用甲醇补足标记(见G. 2. 4)，并仔细混合。

**7.2.26 盐酸溶液**， $c(\text{HCl}) = (0.070 \pm 0.005) \text{ mol/l}$ 。

#### 7.2.27 醋酸盐缓冲溶液

将约10.0克乙酸钠(见g. 2. 3)溶解在250毫升水中，放入500毫升容量瓶中。加入1.2毫升冰醋酸(见G. 2. 2)。用水冲到标记处，仔细搅拌。

#### 7.2.28 衍生剂

在氮气等惰性气氛下，为制备10 ml衍生化试剂溶液，称取约2 g四乙基硼酸钠(见g. 2. 6)放入10 ml容量瓶中，用四氢呋喃(THF, g. 2. 22)补足体积。这种溶液至少可以稳定一周。

注：如果使用商业有机锡内标溶液，供应商通常会提供稳定性信息。

**小心——衍生化试剂易燃，如果暴露在空气中会自燃。**

### 7.3 仪器

注1：重要的是要小心避免污染。因此，与样品及其提取物接触的烧瓶、设备和任何东西都必须专用。必须避免用洗碗机清洗。相反，最好用乙醇和己烷冲洗(见G. 2. 5)。

注2：为了尽量减少吸附造成的回收损失，最好在衍生化之前使用塑料容器，在衍生化期间和之后使用玻璃容器。

注3：验证空白值很重要。

#### 7.3.1 容量瓶。

**7.3.2 带一次性吸头的有机液体可变移液管**，容量范围为10 $\mu\text{l}$ 至100 $\mu\text{l}$ 、100 $\mu\text{l}$ 至1000 $\mu\text{l}$ 和1 ml至5 ml。

**7.3.3 带有气密盖的20ml玻璃瓶**(例如顶空瓶)。

**7.3.4 能够剧烈搅拌混合物的振动器。**

**7.3.5 气相色谱仪**，配备分体式/无分体式注射器和使用电子碰撞(EI)模式的质谱仪。

### 7.4 程序

#### 7.4.1 样品衍生化

##### 7.4.1.1 衍生化

在玻璃小瓶中(见G. 3. 3)，加入5.00 ml迁移溶液(见8. 3，迁移程序)。加入0.100ml内标溶液D(见G. 2. 25. 4)。向迁移溶液中加入5ml醋酸盐缓冲液(见G. 2. 27)。然后加入0.050毫升20%的硼酸四乙酸钠(见G. 2. 28)和2毫升己烷(见G. 2. 5)

并立即关闭小瓶以避免最易挥发的衍生有机锡化合物蒸发。用振荡器摇动混合物约60分钟（见G. 3. 4），随后静置，直至相分离完成。这两个阶段应该完全清楚。根据样品的材料类别，进行G. 4. 1. 2或G. 4. 1. 3。

已经发现，反应容器壁上的浑浊、凝胶形成、泡沫、沉淀或液滴等迹象可能会严重降低提取效率。在这种情况下，不同的有机锡化合物通常受到的影响程度差异很大，超过了通过标准化到不同内部标准所能纠正的程度。如有疑问，对于I类和III类材料样品，也可以直接进行G. 4. 1. 3。

#### 7.4.1.2 I类和III类材料

对于I类和III类，材料相通常分离良好。在这种情况下，己烷馏分可用于GC-MS分析，分析物可以从外标校准中定量（归一化为内标后）（见G. 4. 2）。如果相分离不良，则按照G. 4. 1. 3的规定进行。

GC分析后，验证内标回收率>60%（内标峰面积与校准溶液中的内标峰区域相比），否则再次进行衍生化（见G. 4. 1. 1），然后进行G. 4. 1. 3中的分离过程。

#### 7.4.1.3 II类材料

注1：对于II类样品，相通常没有很好地分离，提高提取效率至关重要，这就是为什么需要特殊处理。

衍生化（见g. 4. 1. 1）后，向溶液中加入3 g NaCl、0.9 ml HCl（37%）和0.5 ml DCM（二氯甲烷，g. 2. 24），并混合，例如通过涡旋，直至NaCl完全或几乎完全溶解。

静置，直至两相完全分离。如果发生相分离问题，超声处理30分钟，静置直至两相完全分离。用GC-MS分析有机部分。如果内标的响应与校准溶液中的平均响应相比超过50%，则根据G. 4. 2进行定量。如果内标回收率低于此值，则按照G. 4. 1. 4进行。

注2：由于有机相被稀释，50%的回收率对应于G. 4. 1. 2中约60%的回收率。

#### 7.4.1.4 标准加入法

用另一个测试部分重复该程序（见G. 4. 1. 1），但在加入醋酸盐缓冲液之前，用相当于每种有机锡阳离子样品类别（表2）迁移限值5至10倍的浓度加入迁移溶液（根据样品类别，使用0.200 ml校准标准、工作溶液BI、BII或BIII（见G. 2. 25. 2））。

摇动60分钟后，在衍生化后向溶液中加入3 g NaCl、0.9 mL HCl（37%）和0.5 mL DCM（二氯甲烷，g. 2. 24），并混合，例如通过涡旋，直至NaCl完全或几乎完全溶解。

根据G. 6. 2，使用G. 4. 1. 3中的加标溶液和未加标溶液，通过标准添加进行定量。

注1：如果四丁基锡-d36的反应良好，但丁基锡-d9、三丁基锡-d27或三苯基锡-d15的反应较低，特别是如果加标溶液中的反应也低于未加标溶液，这可能表明衍生化试剂不足。必须用另一个含有更多硼酸四乙酯的测试部分重复该程序。

注2: 如果加标溶液中分析物的峰面积远小于未加标溶液峰面积的5倍, 即浓度远高于迁移极限, 则需要更高的加标浓度才能进行可靠的计算。

## G 4. 2校准标准

取6个20ml玻璃小瓶(见G. 3. 3), 向每个小瓶中加入5ml盐酸溶液(见G. 2. 26), 用移液管(见G. 3. 2)分别向每个小瓶添加0020ml、0100ml和0400ml工作溶液BII(见G. 2. 25. 2)和0020ml, 0100ml, 0400ml工作溶液BIII(见G. 2. 25. 2)。加入0100ml内标溶液D(见G. 2. 25. 4)和5ml醋酸盐缓冲液(见G. 2. 27)。然后加入0050ml 20%四乙基硼酸钠(见G. 2. 28)和2ml己烷(见G. 2. 5)。用振荡器将混合物摇动60分钟(见G. 3. 4), 并静置直至相分离完成。然后通过GC-MS分析己烷馏分。

表G 4—校准标准品的制备方案

校准标准	工作溶液 (图2. 25. 2)	体积工作解决方案  μl	体积盐酸溶液 (图2. 26)  毫升	每种有机锡化合物的浓度 (TBT当量)  mg/la
标准1	BII	20	5, 0	0, 001
标准2	BII	100	5, 0	0, 005
标准3	BII	400	5, 0	0, 02
标准4	比二	20	5, 0	0, 04
标准5	比二	100	5, 0	0, 2
标准6	比二	400	5, 0	0, 8

amg/l是指迁移溶液中的当量浓度。

## 7.5 分析

### 7.5.1 一般的

根据制造商的说明优化仪器(见G. 3. 5)。

在选择性离子监测(SIM)模式(见表G. 5)或多反应监测(MRM)模式(见图G. 6)下分析分析物。通常, 高质量碎片离子是优选的, 以尽量减少干扰, 但取决于所使用的系统(柱等)。应尽可能使用一个量词和两个限定词。



表G 5——有机锡阳离子的选定离子监测

有机锡乙基衍生物	缩写	m/z
二甲基锡	DMT	135, 151, 179
甲基锡	遇见	163, 165, 191, 193
丁基锡	但是	121, 149, 179, 235
二正丙基锡	DProT	191, 193, 233, 235
二丁基锡	数据库	205, 207, 261, 263
三丁基锡	待定	205, 207, 289, 291
正辛基锡	旧车性能检测	177, 179, 289, 291
四丁基锡	四丁基锡	177, 179, 289, 291
二苯基锡	二苯基锡	195, 301, 305
二正辛基锡	点	261, 263, 375
三苯基锡	三苯基锡	347, 349, 351
<b>内部标准</b>		
丁基锡 (d9)	BuT (d9)	180, 242, 244
三丁基锡 (d27)	TBT (第27天)	217, 281, 318
四丁基锡 (d36)	TeBT (d36)	190, 254, 318
三苯基锡 (d15)	TPhT (d15)	364, 366

表G 6—MRM数据示例

分析物	前体离子	量化	资格1
遇见	193	165	137
DProT	235	151	193
MBT-d9	244	152	180
MBT (BuT)	235	151	179
数据库	263	151	
TBT-d27	318	190	254
待定	291	179	235
旧车性能 检测	291	179	
	179		151
TeBT-d36	318	190	254
四丁基锡	291	179	235
二苯基锡	303	197	275
点	263	151	
TPhT-d15	366	201	
三苯基锡	351	197	

注：实验室间比较表明，资格123可能不适用于某些基质。因此，该离子已从表中删除。如果需要更多的限定离子，可以将前体离子转化为基于不同锡同位素的另一种分子。

量化气相色谱信号。建议使用峰面积进行评估。

典型的注射顺序如下：

- 己烷；
- 校准溶液；
- 空白提取物；
- 样品溶液（重复运行）；
- 质量控制样品。

GC和MS条件的例子分别在G. 5. 2和G. 5. 3中给出。

### 7.5.2 GC条件示例

注射条件：	脉冲无分流，脉冲压力=30kPa，脉冲时间=0.5min 吹扫流量=50ml/min，吹扫时间=2.00分钟
注射温度：	275° C
载体：	氦气；恒定流量：1.7毫升/分钟
柱：	5% 二苯基-95%二甲基聚硅氧烷共聚物，内径 30m×0.32mm×膜厚0.25µm
烘箱温度程序：	50° C（1分钟）-20° C/min-325° C（4分 钟）进样量：2µl

### 7.5.3 MS条件示例

传输线：	280° C
电子碰撞：	70 eV
电子倍增器：	取决于源
选择	电子 监控 模式 选择至少三个强度最高的无干扰碎片离子

注：有机锡化合物的浓度已经表示为TBT，因为这是工作溶液的制备方法（见表G.3）。

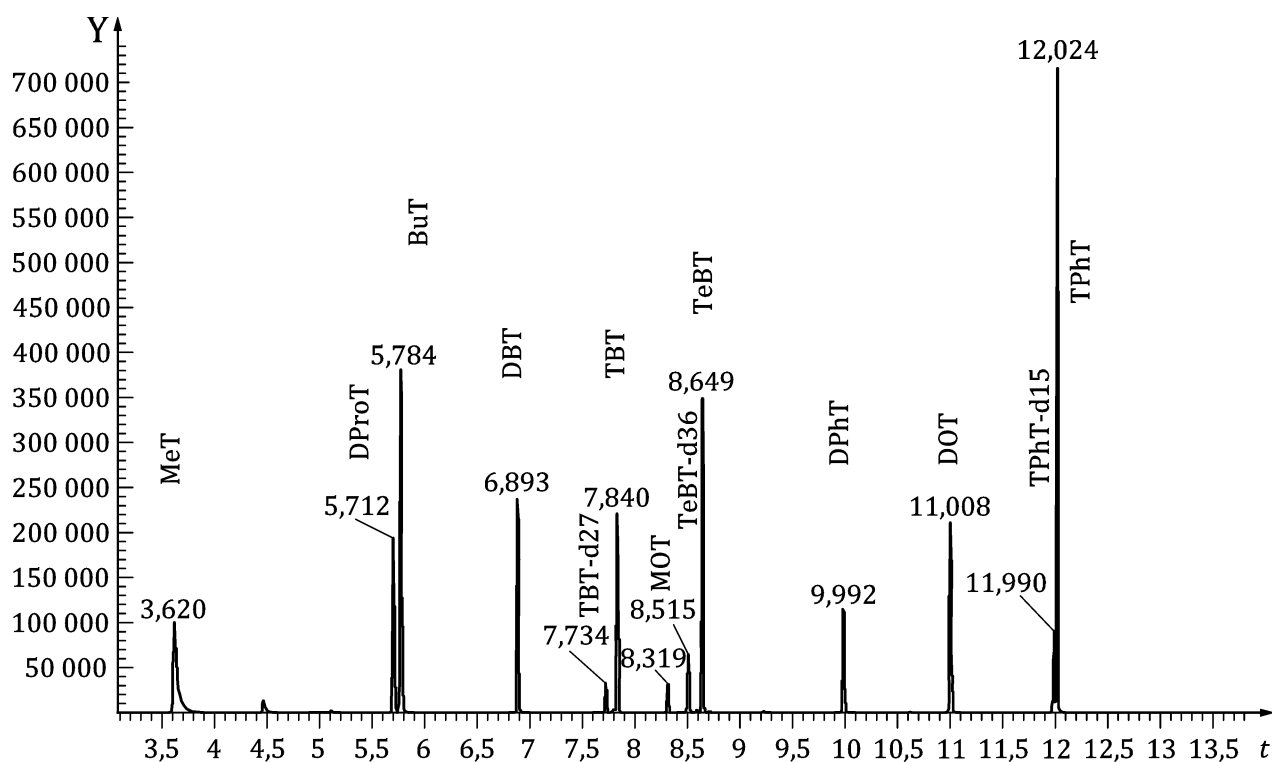
### 7.5.4 检测和定量限

表G.7给出了有机锡化合物的典型检测限（LOD）和定量限（LOQ）。在一个样品中，可能存在几种有机锡化合物，单个化合物的定量限应低于迁移极限的1/3（见表2）。

表G 7—以ng/kg玩具材料表示的典型检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ) (作为TBT当量)

要素	LOD 剂量	定量限 剂量
甲基锡	0,02	0,06
二甲基锡	0,02	0,05
丁基锡	0,02	0,06
三丁基锡	0,02	0,06
单辛基锡	0,01	0,03
二辛基锡	0,01	0,04
二丁基锡	0,02	0,06
二丙基锡	0,02	0,06
四丁基锡	0,02	0,05
二苯基锡	0,02	0,06
三苯基锡	0,01	0,04

7.5.5 GC-MS色谱图示例



钥匙  
雅邦丹斯  
时间, 分钟

图G 1--乙基化有机锡化合物的GC-MS色谱图示例

## 7.6 计算

### 7.6.1 校准曲线

应使用与感兴趣的有机锡化合物相当的内标对程序进行校准。在校准曲线中，不同有机锡化合物的峰面积除以相关内标的峰面积（见表G.2），绘制了有机锡物质的浓度。为了量化，校准曲线的相关系数应大于或等于0.990。

使用校准曲线，根据化合物的峰面积除以迁移溶液中相关内标的峰面积，计算迁移溶液中化合物的浓度（见G.6.3中的C）。

### 7.6.2 标准添加

使用标准添加时，根据以下公式计算迁移溶液中每种检测到的有机锡阳离子的浓度C:

$$C = \frac{C_{spike}}{\frac{\Delta_{Aspiked样品}}{\Delta_{IS, 加标样品}} - \frac{\Delta_{示例}}{\Delta_{样品}}} \quad (G.1)$$

哪里

$C$	迁移溶液中物质的浓度，单位为mg/l，为TBT当量；
$C_{spike}$	是通过尖峰添加到迁移溶液中的浓度，单位为mg/l，作为TBT当量；
$\Delta_{AIS示例}$	是未加标溶液色谱图中物质的峰面积；
$\Delta_{Aspiked样品}$	为未加标溶液色谱图中相关内标（见表G.2）的峰面积；
$\Delta_{AIS, 加标样品}$	是加标溶液色谱图中物质的峰面积；
	是加标溶液色谱图中相关内标（见表G.2）的峰面积；

### 7.6.3 有机锡迁移计算

对于每种检测到的有机锡阳离子，应根据以下公式计算迁移量:

$$M = \frac{C}{V} \times \text{愿付价格} \quad (G.2)$$

哪里

*Mis* 有机锡化合物从玩具材料中的迁移，单位为mg/kg的TBT当量；

*Cis*——迁移溶液中物质的浓度（来自G. 6. 1或G. 6. 2），单位为mg/l，为TBT当量；

*Vis*——添加的模拟物的体积，单位为ml；

*Wtp* 是测试部分的重量，单位为克。

除表G. 3中规定的有机锡化合物外，玩具中也可能存在有机锡化合物，在计算有机锡浓度时应将其包括在内。

有机锡的迁移应通过将所有单一有机锡化合物的三丁基锡迁移值相加来计算（另见H. 9）。

## 附件H (资料性)

### 理由

#### 8.1 一般的

玩具安全指令2009/48/EC附件II、III. 13给出了玩具材料或玩具零件中某些元素的迁移限制[1]。根据相关科学委员会的标准，玩具安全指令中的限制受到了RIVM报告的影响，以确保这些元素（如果存在）对儿童处于安全水平，并符合良好制造规范。评估包括根据不同的假设消费将玩具分为三类。考虑到儿童的正常和可预见的行为，迁移限制不适用于玩具或玩具组件，因为它们的可接近性、功能、体积或质量明确排除了吮吸、舔舐、吞咽或长时间接触皮肤造成的任何危险。

本标准规定了取样、样品制备、迁移程序（第6条至第8条）以及分别基于ICP-MS和GC-MS定量迁移溶液中元素的三种方法（附件E、附件F和附件G）。迁移过程模拟了玩具材料在吞咽后一段时间内与胃液的接触。

第11条给出了分析技术的性能标准，以确定所得迁移溶液中某种元素的含量。这些方法是由技术项目负责人在欧盟委员会资助的一个项目（SA/CEN/2013-03某些元素的迁移）中开发和验证的。它们得到了同行评审实验室的确认，并最终通过实验室间比较的结果进行了验证。结果和背景见第11条和附件B。方法性能可用于修订工作期间制备参考材料的优先元素。为了将所有元素纳入所有3个材料类别，信息性附件C中给出了再现性数据的估计。也可以使用其他标准制备和分析技术，只要它们符合第11条规定的要求并符合附件C的期望。

本标准包含了各种玩具和玩具材料中某些元素迁移的要求和测试方法。玩具符合指令2009/48/EC[1]的元素迁移要求可以通过符合本标准来证明。

#### 8.2 儿童的口交行为（见第1条）

大多数关于说话行为的研究都是针对三岁以下的儿童。目前已知只有3项研究观察了3岁以上的儿童[11, 12, 13]，其中只有一项研究提供了张口持续时间数据[11]。4岁和5岁儿童在玩具上的平均张口时间非常低（分别为每天3分钟和1分钟），在玩具上观察到的最大张口时间为每天20分钟和11分钟。

到6岁时，孩子们不会在很大程度上用嘴咬玩具。

### 8.3 皮肤接触 (见第1条)

RIVM对玩具化学安全评估方法进行了研究, 重点关注元素, 并确定了口服元素暴露为相关途径[10]。大多数(如果不是全部的话)玩具或玩具的可触及部分都会与皮肤接触, 这可能会导致皮肤接触, 并在额外的口腔接触中通过手部接触。对于全身接触元素, 皮肤接触途径的相关性低于口服接触途径, 因为元素的皮肤吸收明显低于口服吸收。因此, 作为最坏的情况, 选择盐酸作为胃模拟物进行迁移, 也涵盖了其他暴露途径。

### 8.4 玩具类别 (见4.1)

指令2009/48/EC[1]根据假定的材料摄入情况, 为三种不同玩具类别中的某些元素设定了迁移限制。假定的材料摄入是基于RIVM报告[10]和SCHER意见[15]。关于这些类别的进一步解释, 请参见解释性指导文件[3]。

**第一类: 干燥、易碎、粉末状或柔韧**

第一类包括在玩耍过程中释放出粉末状物质的固体玩具材料。这种物质可以被摄入。手部被粉末污染会增加口腔接触。假设摄入量为每天100毫克。

**第二类: 液体或粘性**

第二类包括在玩耍过程中可能被摄入和/或皮肤接触的液体或粘性玩具材料。假设摄入量为每天400毫克。

**第三类: 报废**

第三类包括有或没有涂层的固体玩具材料, 这些材料可能会因咬、刮牙、吮吸或舔舐而被摄入。这一类别包括第一类和第二类未涵盖的材料。假设摄入量为每天8毫克。

### 8.5 试验部分 (见第7条)

获得0100克玩具材料并不总是可能的, 特别是对于III类玩具(刮掉的)。

如果可以获得少于0010克的玩具材料, 则不需要进行分析。从如此少量的玩具材料中, 某些元素的暴露被认为可以忽略不计。

如果0010克至0100克的玩具材料可用, 则测试就像100毫克的材料一样进行。计算迁移量时, 假设使用了100mg的测试部分。这通过从如此少量的玩具材料迁移来补偿对某些元素的低暴露。

### 8.6 试件尺寸 (见7.2)

实验室间比较(高元素含量的聚合物盘)的结果表明, 粒径对测试结果有显著影响。因此, 考虑到附件D, 严格遵守7.2中关于粒径的说明非常重要。

试样应至少有一个约6mm的尺寸, 但最好有两个或三个尺寸。例如, 纸张应切成约6毫米乘6毫米的碎片。绳索应切成长度约6毫米的片段。目的是实现样品制备的可比程序, 以及不同实验室制备的测试部分的相似表面积。

## 8.7 迁移溶液中铬 (VI) 的稳定性 (见9.3)

铬 (III) 和铬 (VI) 可能发生相互转化。这种平衡受pH值的影响。因此，在迁移过程 (包括过滤) 后，应立即通过进行中和步骤来稳定迁移溶液。实验表明，在pH值为7至8的情况下，铬 (VI) 在4小时内足够稳定，这是分析所需的大致时间。

## 8.8 迁移溶液的过滤 (见8.3.2)

实验表明，能够达到至少7000克的离心机能够在方便的时间内分离不溶性物质。在约7000g下高速离心约45分钟 (6.2.2) 提供了一种更容易过滤的迁移溶液。当使用更有效的离心机时，可以调整时间和加速度。

小颜料颗粒可以通过0.45 $\mu\text{m}$ 的膜过滤器 (6.2.6)。在某些情况下，这可能会导致错误的高结果，这可能是由于与悬浮颗粒化学结合的元素造成的。

目前，这种现象在酞菁铜中是已知的 (例如颜料蓝15，可用于指画，并得到EN 71-7的允许)。如果不使用0.02 $\mu\text{m}$ 孔径的膜过滤器 (6.2.6) 去除，这些颜料会导致铜含量过高。这些颜料会产生绿色或蓝色的溶液，颗粒会产生廷德尔光束。

因此，该标准要求对迁移溶液进行额外的过滤步骤，使用0.02 $\mu\text{m}$ 过滤器，该过滤器：

- 超过铜极限值，以及

- 显示所描述的特征 (即有色溶液，主要是蓝色或绿色；廷德尔光束)，以避免过高的结果。

如果高铜浓度是由这些颜料引起的，则溶液应该是无色的，或者在用0.02 $\mu\text{m}$ 孔径的膜过滤器 (6.2.6) 过滤后，由于去除了总颜色的绿色或蓝色部分，颜色应该发生了变化。过滤后，铜的含量也应显著降低。过滤可以用原始的0.07M盐酸溶液进行，也可以用0.07M盐酸或水稀释后进行 (有时需要加速过滤)。

## 8.9 有机锡 (见附录G)

玩具安全指令中的要求是总可迁移有机锡。附录G中的方法确定了单个有机锡化合物的迁移。该方法使用负责该项目的工作组为此目的选择的有机锡化合物清单进行了验证 (CEN/TC 52/WG 5 “玩具安全-化学特性”)。选择是基于毒性和暴露 (玩具中的存在)。其他有机锡化合物也可能存在于玩具中，因此也必须进行分析和报告。

欧洲食品安全局发表了一份关于消费者口服有机锡化合物的意见 [14]。有机锡化合物的TDI组表示为Sn含量或TBT氯化物。对于本欧洲标准，选择将单个有机锡化合物的迁移表示为TBT，因为在衍生化步骤中去除了氯化物。

最近有研究表明，无机锡物质在某些条件下可以与衍生化试剂四乙基硼酸钠 (G.2.6) 反应，除了预期的产物四乙基锡外，还可以产生三乙基单甲基锡。这可能会导致甲基锡的假阳性结果，例如

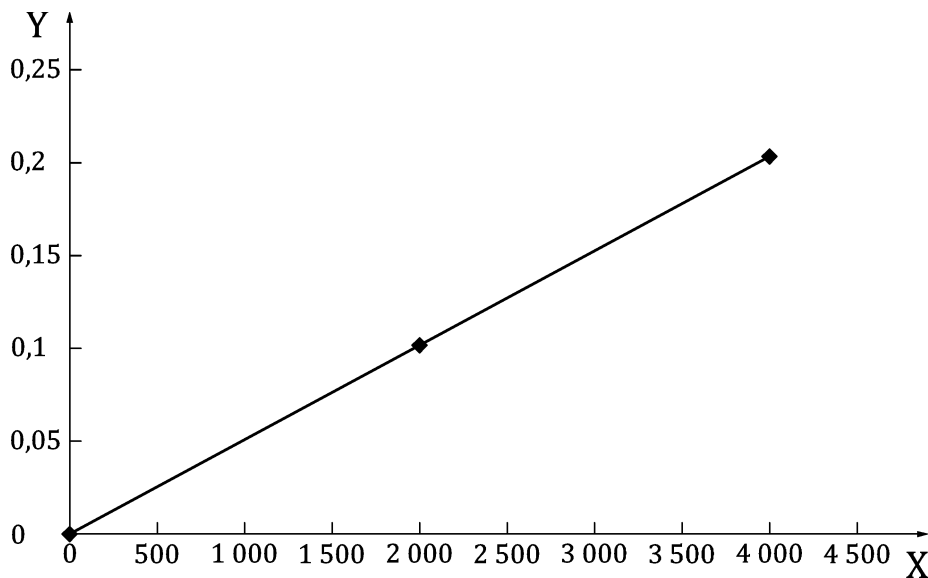


涂层锡玩具，其中涂层的测试部分是通过刮掉获得的，或者是储存在马口铁容器中的湿油漆样品。

实验表明：

- 随着无机锡浓度的增加，检测到的甲基锡浓度也增加（图H.1），
- 产生的MeT的量取决于衍生化试剂的质量。

这些实验结果表明，甲基化可能是由衍生化试剂中的杂质引起的，这意味着应评估每批新衍生化试剂对甲基锡结果的影响。



**钥匙**

X迁移溶液中无机锡的浓度，单位为mg/l Y，在迁移溶液中检测为MeSn3+，单位为mg TBT/l

**图H 1——甲基锡假阳性与无机锡浓度的关系**

当怀疑甲基锡结果为假阳性时，可以采取以下措施检查结果是否为假阳性，以获得更正确的结果：

- 重复刮除过程，避免从基材上刮除金属材料；
- 使用另一种有机锡方法（例如ISO 22744）；
- 使用另一种衍生化试剂，例如硼酸四丙酯；
- 制备一个无机锡浓度与试验部分相同的空白样品（通常从一般元素分析中得知），并根据附件G进行有机锡的测定。根据该结果估算甲基锡的假阳性量及其对结果的影响。样品的甲基锡结果可能可以通过含锡空白样品的甲基锡结果进行校正。

附录G中的方法已经过优化，以确保在衍生化过程中pH值正确。

## H 10 pH值 (见8.2和8.3.1.2)

样品制备后，在酸性条件下进行迁移程序。盐酸浓度和pH值控制是迁移过程中的重要参数。因此，在使用前仔细制备和标准化提取步骤中使用的盐酸溶液非常重要。盐酸溶液已被证明至少稳定3个月。

经验表明，迁移过程中pH值的偏差会对分析结果产生重大影响。因此，严格遵循规定的程序非常重要。

加入盐酸后，可能需要几分钟才能达到稳定的pH值。在大多数情况下，pH值是稳定的。在某些特殊情况下（如纸质样品），pH值在整个迁移过程中可能会发生变化，本欧洲标准对此进行了研究和解决。

6.2.1中规定的设备能够以本欧洲标准要求的精度测量pH值，这一点很重要。在实践中，精度为±0.02的pH计就足够了。为了准确测定约1,2的pH值，校准电极时需要使用接近该pH值的pH缓冲液。建议使用pH值为1,00和2,00的校准缓冲液。已经发现，不搅拌的pH测量提高了测量的稳定性。

## H 11脱蜡 (见7.2.3)

需要对每个样品进行评估，以确定是否需要7.2.3.2中规定的脱蜡程序。样品含有油脂、油、蜡或类似物质的迹象可能是：

- 玩具材料成分的声明，
- 样品是疏水的，
- 材料的光滑度。

此外，以下样品类型通常含有蜡：

- 类别1：蜡笔、某些模型粘土、彩色铅笔笔芯、某些玩具化妆品（如口红、眼影）；
- 第2类：某些玩具化妆品（如唇彩）。

脱蜡前后使用不同的温度来干燥测试部分。脱蜡前施加的较低温度避免了蜡的熔化，脱蜡后施加的较高温度缩短了干燥时间。

## 附件ZA (资料性)

### A本欧洲标准与旨在涵盖的欧盟指令2009/48/EC的基本要求之间的关系

本欧洲标准是根据委员会的标准化要求M/445编制的，旨在提供一种自愿的方法来符合2009/48/EC指令的基本要求。

一旦本标准在欧盟官方公报上根据该指令被引用，在本标准范围内，遵守表ZA.1中给出的本标准的规范性条款，就可以推定符合该指令和相关欧洲自由贸易联盟法规的相应基本要求。

**表ZA 1——本欧洲标准与2009/48/EC指令的对应关系**

2009/48/EC指令的基本要求	本EN条款/子条款	备注/注释
附件二、三第13点	4.2具体要求	限值已由委员会指令2012/7/EU[4]（镉）、委员会条例（EU）第681/2013[5]号（钡）、理事会指令（EU）2017/738[6]（铅）、委员会指令（欧盟）2018/725[7]（铬（VI））和委员会指令（EC）2019/1922（铝）[19]进行了修订。

**警告1**——只有在《欧盟官方公报》发布的列表中保留了对本欧洲标准的引用，符合性**推定**才有效。本标准的用户应经常查阅《欧盟官方公报》上发布的最新列表。

**警告2**——其他欧盟法规可能适用于本标准范围内的产品。”。

## 参考文献

- 1 欧洲议会和理事会2009年6月18日关于玩具安全的第2009/48/EC号指令
- 2 欧盟委员会关于玩具包装安全指令应用的第12号指导文件
- 3 欧盟委员会，*解释性指导文件（根据指令2009/48/EC）*
- 4 2012年3月2日的委员会指令2012/7/EU，为适应技术进步，对欧洲议会和理事会关于玩具安全的指令2009/48/EC附件二第三部分进行了修订
- 5 2013年7月17日第681/2013号委员会条例（欧盟），修订了欧洲议会和理事会关于玩具安全的第2009/48/EC号指令附件二第三部分
- 6 2017年3月27日的理事会指令（EU）2017/738，为适应技术进步，对欧洲议会和理事会关于玩具安全的指令2009/48/EC附件二进行了修订，涉及铅
- 7 2018年5月16日的委员会指令（EU）2018/725，为适应技术和科学发展，修订了欧洲议会和理事会关于玩具安全的指令2009/48/EC附件二第三部分第13点，涉及六价铬
- 8 ELLISON S. L. R.， WILLIAMS A. 编辑，Eurachem/CITAC指南：量化分析测量中的不确定度，第三版（2012），可从[www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)获得
- 9 ELLISON S. L. R.， WILLIAMS A. 编辑，Eurachem/CITAC指南：在合规评估中使用不确定性信息。（第一版（2007年），可从[www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)获得
- 10 玩具中的化学物质。以要素为重点的玩具安全评估的一般方法。RIVM报告320003001/2008
- 11 史密斯美国，诺里斯B. J. 对5岁以下儿童口齿行为的研究。URN 02/748号报告，消费者和竞争政策局。英国贸易与工业部，2002年
- 12 TULVE N. S.， SUGGS J. C.， MCCURDY T.， COHEN HUBAL E. A.， MOYA J. 幼儿张口行为的频率。J. 世博会。肛门。环境。流行病学。2002年，**12**页，259-264页
- 13 BLACK K.、SHALAT S. L.、FREEMAN N. C. G.、JIMENEZ M.、DONNELLY K. C.、CALVIN J. A 美国/墨西哥边境农业社区的食品处理行为。J. 世博会。肛门。环境。流行病学。2005年，**15**页，244-251页
- 14 食品链污染物科学小组应委员会要求评估与食品中有机锡暴露相关的消费者健康风险的意见，2004年，《欧洲食品安全局杂志》1021-119
- 15 健康与环境风险科学委员会（SCHER），关于儿童摄入玩具材料数量估算的最终意见，于2016年4月8日通过

16 pH值测量——定义、标准和程序——IUPAC 2002年建议。纯粹的应用。化学。2002年，第**74**  
(11) 页，第2169-2200页

17 ISO 8124-3，玩具安全——第3部分：某些元素的迁移

18 ISO 22744（所有部分），纺织品和纺织产品——纺织产品材料成分中可能存在的关键物质——有机锡化合物的测定

À[19]2019年11月18日的委员会指令（EU）2019/1922，为适应技术和科学发展，修订了欧洲议会和理事会关于玩具安全的指令2009/48/EC附件二第三部分第13点，涉及铝