

最便捷实用的玩具铬形态 Cr (VI) 分析方案

“只需水” 升级包 (ONLY WATER KIT™)

——助您实现 LC-ICP-MS 联用、LC-ICP-OES 联用

欧盟玩具协调标准 EN71-3:2013 于 2013 年 7 月 20 日实施以来, Prin-Cen 公司和美国 PerkinElmer 公司合作, 凭借先进的技术水平和详尽实用的应用方法获得了众多玩具检测机构和大型玩具厂商的青睐, 帮助他们从容应对欧盟法规。ICP-OES、ICP-MS 是目前玩具行业广泛采用的 17 元素分析手段, Prin-Cen 公司和 PerkinElmer 公司在此基础上加以拓展, 推出 LC-ICP-OES (液相色谱-ICP 光谱联用) 和 LC-ICP-MS (液相色谱-ICP 质谱联用) 方法应用于玩具铬形态分析。客户可以在现有 (或者即将购买) 的 ICP-OES 或 ICP-MS 上增加 “只需水” 升级包 (ONLY WATER KIT™), 即可轻松完成玩具铬形态分析。

LC-ICP-MS 的原理

LC-ICP-MS 是 EN71-3: 2013 推荐的用于检测铬形态 (三价铬和六价铬) 的官方方法。根据三价铬和六价铬在色谱柱上的保留时间不同, 利用 HPLC 将其分离, 并在不同的时间先后到达 ICP-MS; ICP-MS 通过检测铬元素的质量数 (Cr 52), 形成色谱图, 然后根据六价铬的峰面积进行定量。

Prin-Cen 公司专门为玩具六价铬分析而开发的色谱柱和配套方法, 六价铬的方法检出限可达 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (II 类玩具限量的 1/50), 并且具有极强的抗干扰能力, 可以保证在十万倍浓度的三价铬、上千 ppm 的金属基体等干扰因素下获得准确的六价铬定量结果。

LC-ICP-OES 的原理

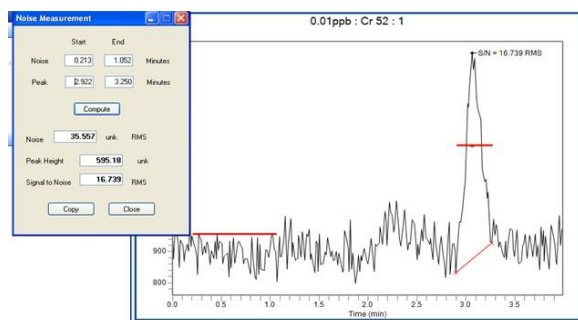
根据三价铬和六价铬在色谱柱上的保留时间不同, 利用 HPLC 将其分离, 并在不同的时间先后到达 ICP-OES; ICP-OES 通过检测铬元素的发射谱线, 形成色谱图, 根据六价铬的峰面积进行定量。该方法和 EN71-3: 2013 的官方推荐方法 LC-ICP-MS 的原理非常相似, 都是通过 LC 分离三价铬和六价铬后直接检测铬元素, 分析结果高度一致。

Prin-Cen 公司专门为玩具六价铬分析而开发的浓缩柱, 可以把进样体积增大到 mL 级别, 六价铬先被捕集到浓缩柱上, 再被洗脱到约 100 μL 的流动相里, 然后被流动相带入专用分析柱。该技术使 LC-ICP-OES 的灵敏度提高了数十倍, 方法检出限可达 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (II 类玩具限量), 并且具有极强的抗干扰能力, 可以保证在万倍浓度的三价铬、上千 ppm 的金属基体等干扰因素下获得准确的六价铬定量结果。

“只需水”升级包 (ONLY WATER KIT™) 的特点

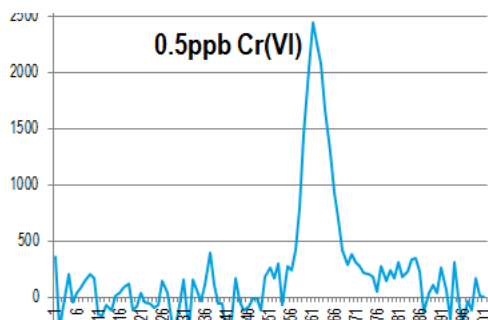
1、超低检出限

配备“只需水”升级包 (ONLY WATER KIT™) 后, LC-ICP-MS 的方法检出限可达 **0.1 μ g/kg**, LC-ICP-OES 的方法检出限可达 **5 μ g/kg**,



LC-ICP-MS 检出限:

左图为 0.01ppb 的 Cr(VI)的 LC-ICP-MS 色谱图, 计算信噪比为 16.739。由此计算仪器检出限为 0.0018ppb, 方法检出限为 **0.1 μ g/kg**, 是 EN71-3 要求最严格的 II 类样品的 1/50, 对所有类型的玩具样品均游刃有余。



LC-ICP-OES 检出限:

左图为 0.5ppb 的 Cr(VI)的 LC-ICP-OES 色谱图, 计算信噪比为 17.5。由此计算仪器检出限为 0.086ppb, 方法检出限为 **5 μ g/kg**, 适合 I/III 类玩具样品分析。

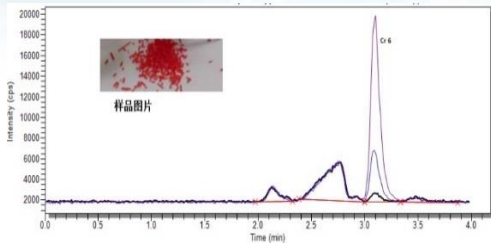
2、最便捷的样品处理过程

取 2mL 迁移液 (按 EN71-3: 2013 的要求制备), 加入 0.3mL ONLY WATER KIT 的试剂, 摇匀后离心, 取上清液进样。

3、抗基体干扰能力强

实际样品类型一：总铬含量很高的样品

该样品被检出可迁移的铬元素含量为 57.6mg/kg，超过了 EN71-3 中 III 类玩具样品的 Cr(VI) 的限值，但不超过 Cr(III) 的限值，因此样品中的 Cr(VI) 的含量将是决定样品是否合格的关键。



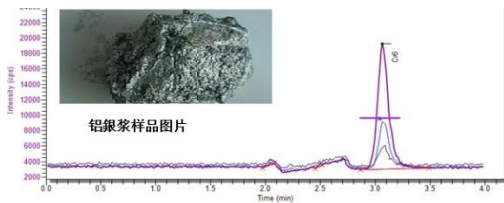
油漆涂层样品（黑色线）、加标 0.1 µg/L（蓝色线）、加标 0.4 µg/L（粉色线）的色谱图叠加。

样品名	加标浓度 (µg/L)	实测值 (µg/L)	回收率 (%)	迁移量 (mg/kg)
油漆涂层	0	0.0322	-----	0.00185
油漆涂层加标 0.1 µg/L	0.1	0.1445	102.3	-----
油漆涂层加标 0.4 µg/L	0.4	0.4571	106.2	-----

注：迁移量的计算方法为：迁移量=实测值*50*(2+0.3)/2，以下相同。

实际样品类型二：铝银浆，特点是极高的金属基体

铝银浆，别名：铝粉浆，闪光浆，银浆。其主要成分为雪片状铝粒子和石油溶剂，呈膏状，具有优异的光反射能力和金属光泽，与透明彩色颜料混合使用，装饰效果非常华丽美观，在玩具中广泛采用。

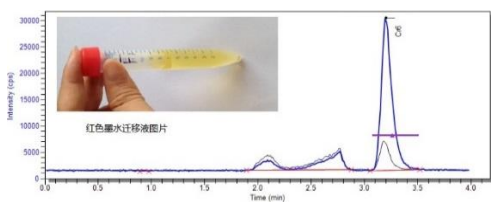


铝银浆样品（黑色线）、加标 0.1 µg/L（蓝色线）、加标 0.4 µg/L（粉色线）的色谱图叠加

样品名	加标浓度 (µg/L)	实测值 (µg/L)	回收率 (%)	迁移量 (mg/kg)
铝银浆	0	0.0830	-----	0.00477
铝银浆加标 0.1 µg/L	0.1	0.1716	88.2	-----
铝银浆加标 0.4 µg/L	0.4	0.4586	93.9	-----

实际样品类型三：深色样品

该样品是一个红色的墨水，被 EN71-3 划入要求最严格 II 类样品。该样品曾用 UV/VIS 测得 Cr(VI) 的迁移量为 0.436 mg/kg, 明显高于样品的总铬含量 0.283 mg/kg，显示有颜色干扰。

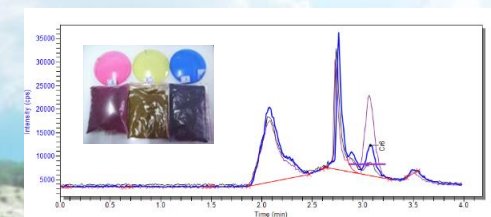


红色墨水样品（黑色线）、加标 1 µg/L（蓝色线）的色谱图叠加。

样品名	加标浓度 (µg/L)	实测值 (µg/L)	回收率 (%)	迁移量 (mg/kg)
红色墨水	0	0.1978	-----	0.01137
红色墨水加标 1 µg/L	1	1.1014	90.4	-----

实际样品类型四：色粉，基体复杂多变的样品

供应商为了让颜色更加鲜艳、饱满，一般会加入一些辅料和助剂，包括一些有机酸、脂类、甘油等等。由于供应商对色粉的配方一般都是保密的，所以测试者无法清楚的了解样品的基体信息，干扰也就随之而来。



色粉样品（黑色线）、加标 0.1 µg/L（蓝色线）、加标 0.4 µg/L（紫色线）的色谱图叠加

样品名	加标浓度 (µg/L)	实测值 (µg/L)	回收率 (%)	迁移量 (mg/kg)
色粉样品	0	0.061	-----	0.01137
色粉加标 0.1 µg/L	0.1	0.142	81	-----
色粉加标 0.4 µg/L	0.4	0.423	91	-----

4、快速

从移取迁移液到最终出结果，整个分析过程小于 10 分钟。

5、容易上手

该方案配备完善，“开箱即用”，客户只需加水（Water Only）即可完成玩具铬形态分析。升级包中包含 SOP（标准操作规程），从前处理、仪器操作到数据处理都完善的操作规程，操作者只需按规程操作即可获得可靠结果，大大节省了人力培训成本。

6、运行成本低

只需水（ONLY WATER KIT™）中的试剂盒包括了实验所需的所有试剂，搭配长寿命的专用色谱柱，使得运行成本降到最低。同时，该方法节省了费时、费力的调节 PH 值、EDTA 络合、过固相萃取柱等操作步骤，即节省了试剂、柱子的消耗，又节省了人力和时间成本。

7、兼容性强

自带控制面板，可以和所有品牌所有型号的 ICP-OES 或 ICP-MS 兼容。

其他测定玩具六价铬方法的局限性

IC-ICP-MS 离子色谱-ICP-MS 联用	<ul style="list-style-type: none">■ 受干扰的因素比较多，回收率不理想。■ 三价铬浓度高时分离度不好，影响六价铬的分析。■ 高含量的金属基体（Al、Zn 等）影响很大。■ EDTA 的络合较费时间。■ 对试剂纯度和实验环境要求较高。
Uv-Vis 紫外可见分光光度计 或 IC- Uv-Vis 配置紫外检测器的离子色谱	<ul style="list-style-type: none">■ 以样品的吸光度值为定量依据，与官方方法原理差异太大。■ 样品颜色和透光率对样品结果影响很大。■ 氧化性的基体可能造成假阳性，还原性基体可能造成假阴性。■ 前处理复杂费时，需先过固相萃取柱，再等待样品和二苯卡巴肼反应完全。■ 对试剂纯度和实验环境要求较高。