



中华人民共和国国家标准

GB 6675.4—XXXX
代替 GB 6675.4—2014

玩具安全第4部分：特定元素的迁移

Safety of toys —Part 4: Migration of certain elements

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	5
2 规范性引用文件	5
3 术语和定义	6
4 技术要求	7
4.1 最大限量要求 (见 C.3)	7
4.2 结果说明 (见 C.4)	7
5 原理	8
6 试剂和仪器	8
6.1 试剂	8
6.2 仪器 (见 C.5)	8
7 测试试样的取样 (见 C.6)	9
8 测试试样的制备和提取	9
8.1 色漆、清漆、生漆、油墨、聚合物的涂层和类似的涂层	9
8.2 聚合物和类似材料, 包括有或无纺织物增强的层压材料, 但不包括其他纺织物	10
8.3 纸和纸板	10
8.4 天然、人造或合成纺织物	11
8.5 玻璃/陶瓷/金属材料	11
8.6 其他可浸染色材料, 不管是否被浸染色, 例如木材、纤维板、骨头和皮革 (见 C.10)	12
8.7 会留下痕迹的材料	12
8.8 软性造型材料, 包括造型粘土和凝胶	13
8.9 颜料, 包括指画颜料、清漆、生漆、釉粉和呈固体状或液体状的类似材料	14
9 元素分析	15
9.1 测试方法	15
9.2 测试方法的检出限	15
9.3 结果计算	15
10 测试报告	16
附录 A (规范性) 试验筛要求	17
附录 B (资料性) 测试程序的选择	18
附录 C (资料性) 背景情况和理论说明	19
C.1 概述	19
C.2 范围	19
C.3 最大限量要求 (见 4.1)	20

C. 4 测试程序的统计不确定性和测试结果的说明(见 4. 2)	21
C. 5 仪器 (见 6. 2)	22
C. 6 测试试样的取样(见第 7 章)	22
C. 7 纸和纸板—测试试样的制备(见 8. 3. 1)	23
C. 8 天然、人造或合成纺织物—测试试样的制备(见 8. 4. 1)	23
C. 9 玻璃/陶瓷/金属材料—测试试样的制备(见 8. 5. 1)	23
C. 10 其他可浸染色材料(见 8. 6)	23
附录 D (资料性) 测试试样的制备和提取中某些测试条件的建议	24
附录 E (资料性) 精密度	25
参考文献	27

前 言

本文件的全部技术内容为强制性。

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

GB6675是玩具安全系列标准，包括以下部分：

- 基本规范(GB 6675.1)；
- 通用要求，包括但不限于机械与物理性能(GB 6675.2)、易燃性能(GB 6675.3)、特定元素的迁移(GB 6675.4)；
- 特定要求，是针对特定产品的要求。

本文件是玩具安全系列标准通用要求中的特定元素的迁移(GB 6675.4)，与GB 6675.1、GB 6675.2、GB 6675.3、GB 19865(适用于电玩具)结合使用。

本文件代替GB 6675.4—2014《玩具安全第4部分：特定元素的迁移》。

本文件与GB 6675.4—2014相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 修改了纸和纸板的定义(见 3.5, 3.6)；
- 增加了水晶泥的定义(见 3.9)；
- 增加了造型粘土和泥胶的定义(见 3.10)；
- 增加了指画颜料、水晶泥的限值(见 4.1)；
- 增加了造型粘土和泥胶的硼元素限值(见 4.1)；
- 增加了硼元素的分析校正系数(见 4.2)；
- 增加了两个去蜡程序(见 8.7.1)；
- 增加了 GB/T 30419 作为测试方法(见 9.1)；
- 增加了计算公式(见 9.3)；
- 增加了更改造型粘土的钡元素限值和增加硼元素限值的背景资料(见 C.3)；
- 增加了去蜡后滤纸烘干温度和时长等操作建议(见附录 D)；
- 增加了精密度数据(见附录 E)。

本文件使用重新起草法修改采用ISO 8124—3:2020+Amd.1:2023《玩具安全第3部分：特定元素的迁移》。本文件与ISO 8124—3:2020+Amd.1:2023的技术性差异及其原因如下：

- 关于规范性引用文件，本文件做了具有技术性差异的调整，以适应我国的技术条件，调整的情况集中反映在第2章“规范性引用文件”中，具体调整如下：
 - 用修改采用国际标准的GB 6675.2代替ISO 8124—1:2018；
 - 用修改采用国际标准的GB/T 6682 代替ISO 3696:1987；
 - 用修改采用国际标准的GB/T 22048—2022代替ISO 8124—6:2018。

本文件做了下列编辑性修改：

- 使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪的分析方法直接引用 GB/T 30419；
- 增加了资料性附录 D；
- 增加了资料性附录 E。

本文件由中华人民共和国工业和信息化部提出并归口。

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 6675—1986、GB 6675—2003、GB 6675.4—2014。

引 言

本文件要求是以使用玩具而导致的某些元素生物利用率为依据而制定的，作为要达到的控制指标，下列元素每天的生物利用率不得超过如下数值：

- 锑 0.2 μg ；
- 砷 0.1 μg ；
- 钡 25.0 μg ；
- 硼 30.0 μg ；
- 镉 0.6 μg ；
- 铬 0.3 μg ；
- 铅 0.7 μg ；
- 汞 0.5 μg ；
- 硒 5.0 μg 。

为说明上述数值的意义，有必要确定玩具材料摄入量的上限，而用于确定这个上限的数据十分有限。作为可行的假设，目前能被接受的各种玩具材料每天平均摄入量估计约为 8mg/d，同时不排除在个别特定情况下可能会超出上述估计值。

将每天的摄入量与上述所列的生物利用率数值结合起来就可以得到各种有害元素的限量（用mg/kg表示），详见表1。上述数值已经过调整，以减少儿童与玩具中有害元素的接触并保证在现有生产条件下可达到的限量的分析可行性（见附录C）。

玩具安全第 4 部分：特定元素的迁移

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

1.1 本文件规定了玩具材料和玩具部件中可迁移元素——镉、砷、钡、镉、铬、铅、汞、硒和硼的最大限量要求、取样方法，以及测试试样的制备和提取程序。

1.2 本文件规定的可迁移元素的最大限量要求适用于以下玩具材料：

——色漆、清漆、生漆、油墨、聚合物涂层和类似的涂层(见8.1)；

——聚合物和类似材料，包括无论是否有纺织物增强的层压材料，但不包括其他纺织物和无纺织物(见8.2)；

——纸和纸板(见8.3)；

——天然、人造或合成纺织物(见8.4)；

——玻璃/陶瓷/金属材料(见8.5)；

——其他可浸染色材料，不管是否被浸染色(如木材、纤维板、硬质纤维板、骨头和皮革等)(见8.6)；

——会留下痕迹的材料(如铅笔中的石墨材料和钢笔中的液体墨水)(见8.7)；

——软性造型材料，包括造型粘土、泥胶、水晶泥和凝胶(见8.8)；

——用在玩具中的颜料，包括指画颜料、清漆、生漆、釉质粉及其他类似的固态或液态材料(见8.9)。

1.3 本文件的要求适用于以下玩具、玩具部件及玩具材料(见 C.2.1)：

——所有预定用于与食物或嘴接触的玩具、化妆品玩具和属于玩具类的书写用具，无论任何年龄段或推荐适用的年龄标识。

——预定用于或适用于72个月以下儿童使用的所有玩具。

——可触及的涂层，无论任何年龄段或推荐适用的年龄标识。

——可触及的液体、膏状物和凝胶（例如液态油漆、造型化合物），无论任何年龄段或推荐适用的年龄标识。

1.4 包装材料不包括在本文件的适用范围内，除非它们是预定需保留的，例如盒子、容器，或者除非它们构成玩具的一部分或设计具有玩耍的价值(见 C.2.2)。

注1：考虑到儿童的正常和可预见行为，如果某些玩具和玩具部件由于其可触及性、功能、质量、大小或其他特征可明显排除被吮吸、舔食或吞咽的可能性，则本文件不对其作要求（如，摇摆装置的横梁上的涂层，以及玩具自行车的轮胎等）。

注2：石头和宝石材料归类为玻璃/陶瓷/金属材料。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 6675.2 玩具安全第2部分：机械与物理性能

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 22048—2022 玩具及儿童用品中特定邻苯二甲酸酯增塑剂的测定 (ISO 8124—6:2018, MOD)
 GB/T 30419 玩具材料中可迁移元素锑、砷、钡、镉、铬、铅、汞、硒的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

基体材料 base material

可以在其表面形成或附着涂层的材料。

3.2

涂层 coating

在玩具的基体材料上形成或附着的所有材料层, 包括色漆、清漆、生漆、油墨、聚合物或其他类似性质的物质, 不管其是否含金属微粒, 也不管其是通过何种方法附着在玩具上的, 且可用锋利的刀刃刮取。

3.3

测试方法的检出限 detection limit of a method

实验室采用所用测试方法进行空白试验所得测试结果的标准偏差的3倍。

3.4

可浸染色材料 mass-coloured materials

可以吸收着色物质但不形成涂层的材料, 如木材、纤维板、硬质纤维板、皮革、骨头和其他质地疏松的材料。

3.5

纸 paper

由纤维素纤维不规则地夹杂制成、单位面积质量不超过400g/m²的片材。

注1: 如果纸表面有聚合物压膜或其他类似的处理, 阻碍其被润湿, 使其不再具有纸的性质, 那么不能当成纸来处理。

3.6

纸板 paperboard

由纤维素纤维不规则地夹杂制成、单位面积质量超过400g/m²的片材, 不包括压缩木质纤维板如中密度纤维板、木屑压合板和类似性质的材料。

注1: 纸板包括单位面积质量超过400g/m²的卡片或硬纸板。

注2: 如果纸板表面有聚合物压膜或其他类似的处理, 阻碍其被润湿, 使其不再具有纸的性质, 那么不能当成纸来处理。

3.7

刮削 scraping

将涂层从基体材料分离的机械过程, 不应取到基体材料。

3.8

玩具材料 toy material

玩具上所有可触及材料。

注1: 玩具上可触及材料见GB 6675.2。

3.9

水晶泥 Slime

透明或带颜色的水凝胶或类似凝胶的材料。该材料粘稠、光滑，且通常是非牛顿流体，可用手工操作、揉捏和拉伸成不同形态。

注1：材料表现为非牛顿流体的状态，当受到切应力(如用手操作)时，其黏性会发生变化，如黏性变得更好或更差，当停止施加切应力时，这种黏性又可以恢复原状。

注2：对于玩具中水晶泥粉末材料（按比例加入水后可制作成水晶泥的材料），按照使用说明制作成水晶泥后按照本文件进行特定元素的迁移测试。

3.10

造型粘土和泥胶 modelling clay and putty

在模压成特定形状后仍能保持其形状和形态的柔韧固体或半固体混合物。该材料可用于通过手工操作创造物体形象，或由其他工具/玩具挤压成轮廓形象。

4 技术要求

4.1 最大限量要求（见 C.3）

玩具材料中可迁移元素的含量应符合表1规定的最大限量要求。当第1章所规定的玩具和玩具部件按第7章～第9章进行玩具材料的测试，玩具和玩具部分中可迁移元素的测试结果的校正应符合表1中的最大限量的规定。

表1 玩具材料中可迁移元素的最大限量要求

玩具材料	元素/ (mg/kg 玩具材料)								
	锑 (Sb)	砷 (As)	钡 (Ba)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	铅 (Pb)	汞 (Hg)	硒 (Se)	硼 (B)
其他玩具材料(除造型粘土、泥胶、指画颜料和水晶泥)	60	25	1000	75	60	90	60	500	—
造型粘土和泥胶	60	25	350	50	25	90	25	500	3750
指画颜料	10	10	350	15	25	25	10	50	—
水晶泥	10	10	350	15	25	25	10	50	1250

4.2 结果说明（见 C.4）

由于本文件规定的测试方法精确度的原因，在考虑实验室之间测试结果时需要一个经校正的分析结果。按第7章～第9章的规定测试得到的分析结果应减去按表2计算的校正系数，以得到校正后的分析结果。

凡玩具材料经校正的分析结果低于或等于表1规定的最大限量要求时，则被认为符合本文件的要求。

表2 各元素的分析校正系数

元素	锑 (Sb)	砷 (As)	钡 (Ba)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	铅 (Pb)	汞 (Hg)	硒 (Se)	硼 (B)
分析校正系数/%	60	60	30	30	30	30	50	60	60

示例:

铅的分析结果为120mg/kg, 表2中铅元素的分析校正系数为30%, 则:

校正的分析结果=120-120×30%=120-36=84 (mg/kg)。

该结果被认为符合本文件的要求(表1中给出的可迁移元素铅的最大限量为90 mg/kg)。

5 原理

可迁移元素是模拟材料在吞咽后与胃酸持续接触一段时间的条件下, 从玩具材料中提取出的迁移物。采用电感耦合等离子体发射光谱法或其他符合规定检出限的分析方法定量测定可迁移元素的含量。

6 试剂和仪器

注1: 对按第9章规定的检出限进行元素分析所需的试剂、材料和仪器, 本章并未作出建议。

6.1 试剂

分析测试中, 除另有规定外, 均使用分析纯试剂。

6.1.1 盐酸溶液

$c(\text{HCl})=(0.07\pm 0.005) \text{ mol/L}$ 。

6.1.2 盐酸溶液

$c(\text{HCl})=(0.14\pm 0.010) \text{ mol/L}$ 。

6.1.3 盐酸溶液

$c(\text{HCl})\approx 1 \text{ mol/L}$ 。

6.1.4 盐酸溶液

$c(\text{HCl})\approx 2 \text{ mol/L}$ 。

6.1.5 盐酸溶液

$c(\text{HCl})\approx 6 \text{ mol/L}$ 。

6.1.6 正庚烷

化学纯, 正庚烷(C_7H_{16})含量不小于99%。

6.1.7 水

至少达到GB/T 6682规定的3级水要求。

6.2 仪器(见 C.5)

常规实验室仪器及以下器具。

6.2.1 试验筛

额定孔径为0.5mm，其公差要求见表A.1。

6.2.2 pH 测试仪

精度为±0.2 pH单位或更优，应防止交叉污染(见C.5.2)。

注1：在确保混合物的pH在1.0~1.5之间时，宜考虑pH计精度的影响。如，使用精度为±0.2pH单位的pH计，混合物的pH应控制在1.2~1.3之间。

6.2.3 膜过滤器

孔径为0.45μm。

6.2.4 离心机

离心能力为(5 000±500)g(见C.5.3， $g=9.806\ 65\text{m/s}^2$)。

6.2.5 恒温振荡器

振荡时温度恒定为(37±2)°C。

6.2.6 提取用容器

容量为盐酸溶液提取剂体积的1.6倍~5.0倍(见C.5.4)。

6.2.7 索氏抽提器

参见GB/T 22048—2022附录C图C.1。

6.2.8 溶剂萃取器

参见GB/T 22048—2022附录C图C.2。

6.2.9 高保留滤纸

如慢速定量滤纸。

7 测试试样的取样（见 C.6）

供测试的玩具样品应是用于销售或待销的玩具。测试试样应从单个玩具样品上的可触及部分(见GB 6675.2)上获取。单个玩具上同种材料可以结合起来作为同一个测试试样，但不应同时采用其他玩具样品的材料。测试试样不应含一种以上材料或一种以上颜色，除非样品采用物理分离方法不能有效分离(如，因点印染、印花纺织物或质量限制等原因引起)。

注1：本要求并不排除从生产玩具的材料上获得测试试样，只要该测试试样能代表最终玩具即可。

材料质量小于10mg的试样无须测试。

8 测试试样的制备和提取

8.1 色漆、清漆、生漆、油墨、聚合物的涂层和类似的涂层

8.1.1 测试试样的制备

在室温下采用刮削方法(见3.6)从玩具样品上获取涂层,在不超过环境温度的条件下将样品粉碎。从通过孔径为0.5mm的试验筛(6.2.1)的玩具材料中尽量获取不少于100mg的涂层测试试样。

如果粉碎后的同一种涂层仅能得到10mg~100mg,应按8.1.2进行提取,相关元素的含量应按所用测试试样为100mg进行计算,并按第10章 e)要求在报告中注明测试试样的质量。

对由于本身特性决定不能被粉碎的涂层(如弹性/塑性油漆),可直接从样品上移取测试试样而无须将涂层粉碎。

8.1.2 提取程序

使用合适的容器(6.2.6),将相当于测试试样质量50倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、浓度为0.07mol/L的盐酸溶液(6.1.1)与从8.1.1中获得的测试试样混合。如果测试试样的质量仅为10mg~100mg,用温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的上述盐酸溶液(6.1.1)5.0 mL与测试试样混合。

摇动1min,检查混合液的酸度(6.2.2)。如果pH大于1.5,则一边摇动混合液,一边逐滴加入浓度约2mol/L的盐酸溶液(6.1.4)直至混合液pH达到1.0~1.5范围内。

将混合物避光,在温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下连续振荡(6.2.5)1h,然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 温度下放置1h。

接着立即将混合物中的固体物有效分离:先使用膜过滤器过滤(6.2.3),然后根据需要在5000g条件下离心分离(6.2.4)。分离应在上述放置时间结束后尽快完成。如果使用了离心分离,则离心分离时间不应超过10min,且应按第10章 e)要求在报告中说明。

如果提取好的溶液在进行元素分析测试前的保存时间需超过一个工作日,应加入盐酸加以稳定,使保存溶液的盐酸浓度约为1mol/L(6.1.3),按第10章 e)要求在报告中说明。

8.2 聚合物和类似材料,包括有或无织物增强的层压材料,但不包括其他织物

8.2.1 测试试样的制备

从聚合物材料或类似材料上尽量移取不少于100mg的测试试样,移取时应避免材料受热,具体方法如下:

从材料截面厚度最小处剪下测试试样,以保证试样的表面积与试样质量之比尽可能最大,每个试样的任何方向的尺寸在不受压的状态下应不大于6mm。

如果玩具样品不是同一种材料,应分别从每种不同材料上移取质量不小于100mg的测试试样。如果同种材料的质量仅为10mg~100mg,应按第10章 e)要求在报告中注明测试试样的质量,同时有关元素的含量应按使用的测试试样为100mg进行计算。

8.2.2 提取程序

经8.2.1制备的测试试样按8.1.2提取程序进行。

8.3 纸和纸板

8.3.1 测试试样的制备(见 C.7)

从纸或纸板上尽量移取不少于100mg的测试试样。

如果玩具样品不是同一种材料,应尽可能从每种不同材料上移取质量不小于100mg的测试试样。如果同一种材料的质量仅为10mg~100mg,应按第10章 e)要求在报告中注明测试试样的质量,同时有关元素的含量应按使用的测试试样为100mg进行计算。

如果待测试的纸或纸板上有色漆、清漆、生漆、油墨、胶黏剂涂层或类似涂层,该涂层的测试试样不应单独移取。在这种情况下,从材料上直接提取测试试样,使测试试样包含涂层区域的代表性部位,并按第10章 e)要求在报告中说明。通过这种方法取得的测试试样按8.3.2进行提取。

8.3.2 提取程序

用相当于测试试样质量25倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的水(6.1.7)将8.3.1中移取的测试试样浸渍，得到均匀混合物。将混合物定量转移到合适大小的容器(6.2.6)中。在混合物中加入相当于测试试样质量25倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、 $c(\text{HCl})$ 为 0.14mol/L 的盐酸溶液(6.1.2)。

摇动1min，检查混合液的酸度(6.2.2)。如果pH大于1.5，则一边摇动混合物，一边逐滴加入约 2mol/L 的盐酸溶液(6.1.4)直至pH达到1.0~1.5。

将混合物避光，在温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 时不断振荡(6.2.5)1h，然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下放置1h。

接着立即将混合物中的固体物有效分离：先使用膜过滤器过滤(6.2.3)，然后根据需要在 5000g 条件下离心分离(6.2.4)。分离应在上述放置时间结束后尽快完成。如果使用了离心分离，则离心时间不应超过10min，且应按第10章 e)要求在报告中说明。

如果提取好的溶液在进行元素分析测试前的保存时间需超过一个工作日，应用盐酸加以稳定，使保存溶液的盐酸浓度约为 1mol/L (6.1.3)，且应按第10章 e)要求在报告中说明。

8.4 天然、人造或合成纺织物

8.4.1 测试试样的制备(见 C.8)

从纺织材料上尽量移取不少于 100mg 的测试试样，方法是将纺织物材料剪成任何方向的尺寸在不受压的状态下不大于 6mm 的样片。

如果样品不是同一种材料或颜色，则尽可能从每种不同材料或颜色上移取质量不小于 100mg 的测试试样。质量为 10mg ~ 100mg 的材料或颜色应作为从主体材料上获取的测试试样的组成部分，并应作为不同于主体材料的测试试样另行测试。

从印花纺织物上移取的测试试样应是整体材料的代表性试样。

8.4.2 提取程序

经8.4.1制备的测试试样按8.1.2提取程序进行。

8.5 玻璃/陶瓷/金属材料

8.5.1 测试试样的制备(见 C.9)

应先按GB 6675.2对玩具及玩具部件进行小零件测试。如果玩具或玩具部件能完全容入小零件试验器并含有可触及的玻璃/陶瓷/金属材料，应先按8.1.1的取样程序移取玩具或玩具部件上的涂层，然后按8.5.2的程序进行提取。

注1：含可触及的玻璃/陶瓷/金属材料的玩具和玩具部件无须按8.5.2的程序进行提取。

8.5.2 提取程序

将已称重的玩具或玩具部件放入 50mL 的玻璃容器，该容器的标称高度 60mm ，标称直径 40mm 。

注1：这类容器可容纳所有能够容入小零件试验器(见GB 6675.2)的部件/玩具。

加入足量温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 0.07mol/L 的盐酸溶液(6.1.1)，使溶液能正好完全浸没玩具或部件。将容器盖上，使内容物避光并在温度 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下放置2h。

接着立即将混合物中的固体物有效分离：先使用膜过滤器过滤(6.2.3)，然后根据需要在 5000g 条件下离心分离(6.2.4)。分离应在上述放置时间结束后尽快完成。如果使用了离心分离，则离心时间不应超过10min，且应按第10章 e)要求在报告中说明。

如果提取好的溶液在进行元素分析测试前的保存时间需超过一个工作日,应用盐酸加以稳定,使保存的溶液盐酸浓度约为1mol/L(6.1.3),且应按第10章 e)要求在报告中说明。

8.6 其他可浸染色材料,不管是否被浸染色,例如木材、纤维板、骨头和皮革(见 C.10)

8.6.1 测试试样的制备

按8.2.1, 8.3.1, 8.4.1或8.5.1中适用的取样程序从玩具材料上尽量移取不少于100mg的测试试样。

如果玩具样品不是同一种材料,应分别从每种不同材料上移取质量不小于100mg的测试试样。如果同一种材料的质量仅为10mg~100mg,应按第10章e)要求在报告中注明测试试样的质量,同时有关元素的含量应按所用测试试样为100mg进行计算。

如果须测试的材料上有色漆、清漆、生漆、油墨或类似的涂层,则按8.1.1的取样程序进行。

8.6.2 提取程序

按8.1.2, 8.3.2或8.5.2中适用的方法对制备的测试试样进行提取。采用的方法应按第10章 e)要求在报告中说明。

8.7 会留下痕迹的材料

8.7.1 固态材料测试试样的制备

从材料上尽量移取不少于100mg的测试试样,剪成任何方向的尺寸在不受压的状态下不大于6mm的样片。

如果玩具样品不是同一种材料,应分别从每种不同的会留下痕迹的材料上移取质量不小于100mg的测试试样。如果材料的质量仅为10mg~100mg,应按第10章 e)要求在报告中注明测试试样的质量,同时有关元素的含量应按所用的测试试样为100mg进行计算。

如果材料含有油脂、油类、蜡或类似材料,应将测试试样在进行8.7.4程序前去蜡,去蜡方法可选择8.7.1.1、8.7.1.2所述的方法A和方法B。实验室自行选择适合的去蜡方法,其他可使用的方法需要验证其能否完全去除有关玩具材料的非极性组分。

8.7.1.1 方法 A

将测试试样包裹在高保留滤纸(6.2.9)中,放入索氏抽提器(6.2.7)的套筒内。加入50mL正庚烷(6.1.6)于索氏抽提器的100mL烧瓶回流抽提至少30min且回流循环不低于5次。结束后,干燥包裹测试试样的滤纸,确保去除残留的溶剂。使用合适的分析方法确保上述成分的清除是定量的。

注1:在去蜡的过程中,在确保测试试样不损失的情况下宜使用尽量小的滤纸。

注2:根据索氏抽提器的需要,可调整正庚烷的体积。

8.7.1.2 方法 B

将测试试样包裹在高保留滤纸(6.2.9)中,放入溶剂萃取器(6.2.8)的套筒内。加入20mL正庚烷(6.1.6)于接收容器内。将溶剂萃取器的温度设置至140°C,待正庚烷完全沸腾后,将测试试样浸入正庚烷浸提10min,然后回流抽提5min。结束后,干燥包裹测试试样的滤纸,确保去除残留的溶剂。使用合适的分析方法确保上述成分的清除是定量的。

注1:在去蜡的过程中,在确保测试试样不损失的情况下宜使用尽量小的滤纸。

注2:正庚烷的体积可调整,以确保测试试样能完全浸没。溶剂萃取器的加热温度可调整以确保正庚烷能完全沸腾。

8.7.2 液态材料测试试样的制备

从玩具样品上尽量移取不少于100mg的液体测试试样，为了便于获得测试试样，允许使用合适的溶剂。

分别从玩具样品中每种不同的会留下痕迹的材料上移取质量不小于100mg的测试试样。如果材料的质量仅为10mg~100mg，应按第10章 e)要求在报告中注明测试试样的质量，同时有关元素的含量应按所用的测试试样为100mg进行计算。

如果材料在正常使用情况下凝固且含有油脂、油类、蜡类或类似材料，应使测试试样在正常使用情况下凝固，在进行8.7.4程序前应按照8.7.1去蜡方法清除上述成分。

8.7.3 不含油脂、油类、蜡或类似材料的试样的提取程序

使用适当大小的容器(6.2.6)，将从8.7.1或8.7.2中移取的测试试样用质量为其50倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、浓度为0.07 mol/L的盐酸溶液(6.1.1)与其混合。如果测试试样质量为10mg~100mg，用温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的上述溶液5 mL与测试试样混合。

摇动1min，检查混合液的酸度(6.2.2)。如果测试试样含大量通常以碳酸钙形式存在的碱性材料，使用约6mol/L的盐酸溶液(6.1.5)将pH调整到1.0~1.5以避免过度稀释。调整pH的盐酸用量与总体溶液之比应按下章 e)要求在报告中说明。

如果只是少量碱性材料存在，且pH大于1.5，则一边摇动混合物，一边逐滴加入约2mol/L的盐酸溶液(6.1.4)直至pH达到1.0~1.5。

将混合物避光，在温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 时不断振荡(6.2.5)1h，然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下放置1h。

8.7.4 含油脂、油类、蜡或类似材料的试样的提取程序

将8.7.1或8.7.2所制备的测试试样留在高保留滤纸上，用相当于原始测试试样质量25倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的水(6.1.7)将测试试样浸渍，得到均匀混合物。将混合物定量转移到合适大小的容器(6.2.6)中。在混合物中加入相当于原始测试试样质量25倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、浓度为0.14mol/L的盐酸溶液(6.1.2)。

如果原始测试试样质量为10 mg~100 mg，用2.5 mL的水(6.1.7)将测试试样浸渍。将混合物定量转移到合适大小的容器(6.2.6)中。在混合物中加入2.5 mL温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、浓度为0.14mol/L的盐酸溶液(6.1.2)。

摇动1min，检查混合液的酸度(6.2.2)。如果测试试样含大量通常以碳酸钙形式存在的碱性材料，使用约6mol/L的盐酸溶液(6.1.5)将pH调整到1.0~1.5以避免过度稀释。调整pH的盐酸用量与总体溶液之比应按下章 e)要求在报告中说明。

如果只有少量碱性材料存在，而pH大于1.5，一边摇动混合物，一边逐滴加入约2mol/L的盐酸溶液(6.1.4)直至pH达到1.0~1.5。

将混合物避光，在温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 时不断振荡(6.2.5)1h，然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 温度下放置1h。

注1：本程序可能使用的0.07mol/L(见8.7.3)或0.14mol/L的盐酸溶液的体积是根据去蜡前的原始测试试样的质量来计算的。

接着立即将混合物中的固体物有效分离：先使用膜过滤器(6.2.3)过滤，然后根据需要在5000g条件下离心分离(6.2.4)。分离应在上述放置时间结束后尽快完成。如果使用了离心分离，则离心时间不应超过10min，且应按第10章 e)要求在报告中说明。

如果提取好的溶液在进行元素分析测试前的保存时间需超过一个工作日，应用盐酸加以稳定，使保存溶液的盐酸浓度约1mol/L(6.1.3)，且应按第10章 e)要求在报告中说明。

8.8 软性造型材料，包括造型粘土和凝胶

8.8.1 测试试样的制备

从玩具样品上移取不小于100mg材料的测试试样，测试试样应从玩具样品中每种不同的材料上移取。

如果材料含有油脂、油类、蜡或类似材料，在进行8.8.3程序前应按照8.7.1去蜡方法清除上述成分。水晶泥无需去蜡。

8.8.2 不含油脂、油类、蜡或类似材料的试样的提取程序

适当时，先将8.8.1制备的粘土或软性材料试样打碎，然后置于合适大小的容器(6.2.6)中，将相当于测试试样质量50倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 0.07mol/L 的盐酸溶液(6.1.1)与测试试样混合。

摇动1min，检查混合液的酸度(6.2.2)。如果测试试样含大量通常以碳酸钙形式存在的碱性材料，使用约 6mol/L 的盐酸溶液(6.1.5)将pH调整到1.0~1.5以避免过度稀释。调整pH的盐酸用量与总体溶液之比例应按第10章 e)要求在报告中说明。

如果碱性材料数量不大，而pH大于1.5，一边摇动混合物，一边逐滴加入约 2mol/L 的盐酸溶液(见6.1.4)直至pH达到1.0~1.5。

将混合物避光，在温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 时不断振荡(6.2.5)1h，然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下放置1h。

8.8.3 含油脂、油类、蜡或类似材料的试样的提取程序

将8.8.1所制备的测试试样留在高保留滤纸上，用相当于原始测试试样质量25倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的水(6.1.7)将测试试样浸渍，得到均匀混合物。将混合物定量转移到合适大小的容器(6.2.6)中。在混合物中加入相当于原始测试试样质量25倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 0.14mol/L 的盐酸溶液(6.1.2)。

摇动1min，检查混合液的酸度(6.2.2)。如果测试试样含大量通常以碳酸钙形式存在的碱性材料，使用约 6mol/L 的盐酸溶液(6.1.5)将pH调整到1.0~1.5以避免过度稀释。调整pH的盐酸用量与总体溶液之比例应按第10章 e)要求在报告中说明。

如果只有少量碱性材料存在，而pH大于1.5，一边摇动混合物，一边逐滴加入约 2mol/L 的盐酸溶液(6.1.4)直至pH达到1.0~1.5。

将混合物避光，在温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 时不断振荡(6.2.5)1h，然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下放置1h。

注1：本程序可能使用的 0.07mol/L (见8.8.2)或 0.14mol/L 盐酸溶液的体积是根据去蜡前的测试试样的质量来计算的。

接着立即将混合物中的固体物有效分离：先使用膜过滤器过滤(6.2.3)，然后根据需要在 5000g 条件下离心分离(6.2.4)。分离应在上述放置时间结束后尽快完成。如果使用了离心分离，则离心时间不应超过10min，且应按第10章 e)要求在报告中说明。

如果提取好的溶液在进行元素分析测试前的保存时间需超过一个工作日，应用盐酸加以稳定，使保存溶液的盐酸浓度约为 1mol/L (6.1.3)，且应按第10章 e)要求在报告中说明。

8.9 颜料，包括指画颜料、清漆、生漆、釉粉和呈固体状或液体状的类似材料

8.9.1 固态材料测试试样的制备

从材料上尽量移取不少于 100mg 的测试试样，按实际可行方式，将测试试样从样品材料上刮取或剪切成在不受压的状态下任何方向的尺寸不大于 6mm 的样片。

分别从玩具样品中每种不同材料上移取质量不小于 100mg 的测试试样。如果材料的质量仅为 $10\text{mg}\sim 100\text{mg}$ ，应按第10章 e)要求在报告中注明测试试样的质量，同时有关元素的含量应按所用测试试样为 100mg 进行计算。

如果材料含有油脂、油类、蜡或类似材料，在进行8.9.4程序前应按照8.7.1去蜡方法清除上述成分。如果测试试样是通过刮削移取的，将其粉碎以使材料能通过孔径为 0.5mm 的试验筛(6.2.1)。

8.9.2 液态材料测试试样的制备

从玩具样品上尽量移取不少于 100mg 的测试试样，为了便于获得测试试样，允许使用合适的溶剂。

分别从玩具样品中每种不同材料上移取质量不小于100mg的测试试样。如果材料的质量仅为10mg~100mg，应按第10章e)要求在报告中注明测试试样的质量，同时有关元素的含量应按所用的测试试样为100mg进行计算。

如果材料在正常使用情况下凝固且含有油脂、油类、蜡类或类似材料，应使测试试样在正常使用情况下凝固，在进行8.9.4程序前应按照8.7.1去蜡方法清除上述成分。

8.9.3 不含油脂、油类、蜡或类似材料的试样的提取程序

经8.9.1或8.9.2制备的测试试样按8.7.3提取程序进行。

8.9.4 含油脂、油类、蜡或类似材料的试样的提取程序

将8.9.1或8.9.2所制备的测试试样留在高保留滤纸上，用相当于原始测试试样质量25倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的水(6.1.7)将测试试样浸渍，得到均匀混合物。将混合物定量转移到合适的容器(6.2.6)中。在混合物中加入相当于原始测试试样质量25倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、浓度为0.14mol/L的盐酸溶液(6.1.2)。

摇动1min，检查混合液的酸度(6.2.2)。如果测试试样包含大量的碱性材料（通常为碳酸钙），使用约6mol/L的盐酸溶液(6.1.5)将pH调整到1.0~1.5以避免过度稀释。使用的盐酸与溶液之比应按第10章 e)要求在报告中说明。

如果碱性材料数量不大，而pH大于1.5，一边摇动混合物，一边逐滴加入约2mol/L的盐酸溶液(6.1.4)直至pH达到1.0~1.5。

将混合物避光，在温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 时振荡(6.2.5)1h，然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下放置1h。

注1：本程序可能使用的0.07mol/L(见8.7.3)或0.14mol/L的盐酸溶液的体积是根据去蜡前的测试试样的质量来计算的。

接着立即将混合物中的固体物有效分离：先使用膜过滤器过滤(6.2.3)，然后根据需要在5000g条件下离心分离(6.2.4)。分离应在上述放置时间结束后尽快完成。如果使用了离心分离，则离心时间不应超过10min，且应按第10章 e)要求在报告中说明。

如果提取好的溶液在进行元素分析测试前的保存时间需超过一个工作日，应用盐酸加以稳定，使保存溶液的盐酸浓度约为1mol/L(6.1.3)，且应按第10章 e)要求在报告中说明。

9 元素分析

9.1 测试方法

提取液通过电感耦合等离子体发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、原子吸收光谱仪或其它适合的仪器进行元素分析。使用电感耦合等离子体发射光谱仪的分析方法见GB/T 30419。

9.2 测试方法的检出限

测试方法的检出限通常视为空白值的标准偏差的3倍，该空白值由执行玩具材料测试的实验室自行测定。

对于第1章所列可迁移元素的定量分析，检出限不大于该元素最大限量要求(见4.1中表1)的十分之一的测试方法应认为是适宜的。

当按规定限量进行符合性判定时，如已经考虑了测量不确定度，则可采用不同于上述规定检出限的测试方法。实验室采用偏离该要求的测试方法时，应按第10章c)要求注明方法检出限。

9.3 结果计算

可迁移元素含量按公式计算：

$$M = \frac{(C - C_0) \times V \times F}{m}$$

式中：

M ——样品中可迁移元素含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

C ——提取液中可迁移元素的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

C_0 ——试剂空白中可迁移元素的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V ——提取液的体积，单位为毫升(mL)；

m ——测试试样的质量，单位为克(g)；

F ——稀释倍数。

10 测试报告

测试报告应至少包括以下信息内容：

- a) 所检产品和/或材料的类型和名称；
- b) 以本文件作为测试依据，如，GB 6675.4—20 x x；
- c) 各迁移元素测定所用分析方法，以及在与第 9 章的要求有差异时应注明的检出限；
- d) 元素分析测定结果的校正值(见 4.2)，用 mg (迁移元素)/kg (材料) 表示，以表明测试结果与溶液中该元素浓度的关系；
- e) 测试试样制备所用程序(见第 8 章)的细节说明，包括但不限于以下情况：
 - 试样未与基体材料分离；
 - 在分析测试前对试样溶液固体物进行了离心分离；
 - 额外滴加盐酸以降低 pH；
 - 固体试样与酸提取剂的比值超出 1 : 50 范围；
 - 测试试液为了保存而调整为约 1mol/L 盐酸溶液；
 - 去蜡所用的方法；
- f) 由于协议或其他原因产生的与规定的试样制备和提取程序的任何差异；
- g) 测试日期。

附 录 A
(规范性)
试验筛要求

试验筛的尺寸和公差要求见表A. 1。

表 A. 1 试验筛的尺寸和公差

单位为毫米

额定孔径 尺寸	试验筛额定 金属丝直径	公差		
		任意筛孔尺寸 的最大偏差	平均孔径 公差	中间偏差(筛孔直径大于额定孔径与本数值之 和的孔数量占总孔数的百分比应不大于6%)
0.500	0.315	+0.090	±0.018	+ 0.054

附 录 B
(资料性)
测试程序的选择

表B. 1是各种玩具材料所使用的测试程序的选择指南。

表 B. 1 测试试样的试样制备和提取程序选择指南

玩具材料	相关章节
纸或纸板	8.3
塑料涂布的纸或纸板	8.2
可移取的涂层	8.1, 如基体材料可触及, 按8.2、8.4、8.5及8.6测试。
非纺织物的聚合物材料	8.2
纺织物	8.4
玻璃/陶瓷/金属材料	8.5
其它可浸染色材料	8.6
会留下痕迹的材料	8.7
软性造型材料或凝胶	8.8
固态或液态的颜料、清漆、生漆、釉粉或类似材料	8.9

附录 C

(资料性)

背景情况和理论说明

C.1 概述

本文件所采用的方法是以欧盟玩具安全指令88/378/EEC^[2]（1988年5月发布）所规定的生物利用率原理为基础的，并对玩具材料中可溶性有害元素迁移进行了限量界定。为了得到某个玩具中有害元素的最大允许浓度(用mg/kg表示)，可将引言中所列的生物利用率数值与玩具材料估计的日常摄入量(8mg/d)结合起来考虑。钡元素（见C.3）所表现的生物利用率与最大限量之间精确的相关性并不经常出现，而EN 71—3^[1]中的结果校正就是为了考虑到对浓度的科学和政治的建议，该浓度下的身体负担是可接受或可避免的。

由于包括下列内容的一些原因，规定总量元素测定的方法已被放弃：

- a) 欧盟指令规定了生物利用率的限量，但是玩具材料中总量元素含量和生物利用率之间的关系至今并未建立；
- b) 某些化合物，例如硫酸钡，在有些产品中可能包含相对高的含量，以使产品具有不透射性。因此，对于未必对生物利用率有贡献的钡元素的使用，在相关要求中有必要得到准许；
- c) 镉化合物在诸如聚氯乙烯(PVC)等塑料中可作为稳定剂使用。这再次说明以这种目的使用的镉的生物利用率和所含该元素的总量之间并无联系。硒也可作为一个应用示例，它可作为不溶性颜料的一个结构组成而存在，诸如此类(亦见 C.4)。

C.2 范围

C.2.1 要求（见1.3）

1.3条意在阐明一个方法以判断玩具和玩具部件因其特性使其不可能在摄入可能含有有害元素的材料后因吸收有害元素而造成毒害危险，从而被排除于本文件的适用范围之外。

本文件并未对不可触及材料（见GB 6675.2）规定要求，该材料在正常使用或可预见的使用中不可能存在有害元素的迁移。

同时，考虑到儿童的正常和可预见行为，如果某些玩具和玩具部件由于其可触及性、功能、质量、大小或其他特征可明显排除吮吸、舔食或吞咽的可能性，则本文件亦不作要求（如，摇摆装置的横梁上的涂层，以及玩具自行车的轮胎等）。

很多原因能说明上述方法是符合逻辑的，例如：

- 三个独立的针对儿童口动行为（参见文献[4]、[5]、[6]）的研究表明，口动行为基本上发生在18个月以下的儿童中，在这之后随着年龄增加显著减少。在第四个研究中，观察了96个月以下的儿童的口动行为，证明在较大儿童中口动行为并不显著（参见文献[7]）。这和儿童发育的模式是一致的，当儿童长牙时，口动行为表现出一个高峰期，且随着儿童活动的变多而减少。因此，对预定用于72个月及以上小孩使用的玩具，认为不会通过摄入有害元素对小孩产生重大伤害危险。然而，无论任何年龄分组或推荐适用的年龄标识，可触及的涂层都应作为一个特殊情况加以考虑，因为涂层在使用过程中可能脱离，并且可能直接地或者通过手及手指的方式而摄入体内。
- 玩具越大或者材料越不易被触及，含有害元素的部件摄入的危险性就越小。
- 无论任何年龄分组或推荐适用的年龄标识，所有可能放入口中或靠近嘴部的玩具都应考虑符合有害元素限量要求，例如，伪装/玩具食物、当作玩具或玩具部件销售的铅笔等。

——无论任何年龄分组或推荐适用的年龄标识，容易大量摄入的玩具（如液态涂料、造型化合物、胶状物）都应考虑符合有害元素限量要求。

C.2.2 包装(见1.4)

在1.4条中，“除非它们是玩具的一部分”是指诸如拼图玩具的包装盒，或附有使用说明的游戏器具等的包装箱，但也要考虑1.3第2项所限制的预定用于72个月以下儿童的玩具的要求。这不包括含简单说明的透明塑料罩等包装。

C.3 最大限量要求(见 4.1)

鉴于下列原因，可溶性钡的限量从500mg/kg提高到1000mg/kg：

- 如果玩具中使用了硫酸钡，可溶性钡在温度为 37°C、盐酸浓度为(0.07±0.005)mol/L 的盐酸提取液中的含量为 400mg/kg 至 600mg/kg(以测试的玩具材料质量计)。由于确定含量时的统计不确定性，这样的浓度就不能确定是否通过测试。
- 由于过滤程序的问题，在滤液中形成非生物可利用的胶质硫酸钡结晶，从而使表面上可溶钡的含量超过 500mg/kg。
- 此外，以前规定钡从玩具材料中迁移的限量 500mg/kg 与 25.0μg/d 的生物利用率和 8 mg/d 的玩具材料摄入量不一致；25.0μg 相当于 3.125 mg/kg 的迁移限量。尽管理论上的数字是 3.125 mg/kg，最终还是有意识地选择了 500mg/kg 的限量。这个 500mg/kg 限量的作用是将生物利用率从建议的 25.0μg 降低至 4μg。应该注意的是，25.0μg 这个数字已经是从最初的 50.0μg 降下来的，这并非毒物学方面的原因，而是根据欧洲共同体委员会关于“减少对人体造成负担的可能避免的摄入量”的意见制定的。

造型粘土中可迁移钡的最高可接受限量水平已由250mg/kg提高至350 mg/kg，原因如下：

- 以前版本的 GB 6675.4 中有一个异常，即在造型粘土中钡的最大可接受限量低于指画颜料。
- 根据材料的性质和儿童开始玩耍造型粘土的年龄，儿童暴露于造型粘土的情况可能低于指画颜料。
- 将造型粘土中钡的最大可接受限量提高到 350 mg/kg 是解决这一异常现象的一个实用的解决方案。并且，基于玩具来源中可接受的最大钡摄入量，调整后的限量仍然提供了由生物利用度和风险模型确定的可接受的安全边际。

在造型粘土、泥胶和水晶泥中加入硼的最大限量要求，原因如下：

- 硼可能以硼酸或硼酸盐的形式存在于某些类型的玩具材料中，用于促进聚合物的交联，就像在某些泥胶和水晶泥玩具中看到的那样。
- 硼的主要不良影响是生殖和发育毒性，因此，为儿童暴露于玩具中的硼设置安全限量是适合的。
- 世界卫生组织已明确硼的每日耐受摄入量(TDI)为 160 μg/kg·bw/d^[9]。
- 据估计，成年人每天从饮食和饮用水中摄入到的硼量为 1200 微克。儿童从这些源摄入的量估计为每天 600 微克。原则上，从玩具中摄入的硼不应超过每日摄入量的 10%，但这可能会根据其他来源的接触和毒性而改变。
- 儿童不太可能从饮食和饮用水以外的其他来源接触到硼。根据来源于玩具的暴露量占总暴露量的 10%，该总暴露量低于硼的 TDI，因此不需要修改玩具暴露量贡献率。
- 然而，由于硼的生殖和发育毒性以及考虑到生命低龄阶段的敏感性，一个额外的安全因子是合理的。来源于玩具的暴露量的贡献率应不超过每日总暴露量的 5%或 30 微克/每天。

- 由于硼不易通过皮肤吸收，因此在确定硼限量时只需要考虑通过口腔接触的途径。结合每天接触 8 mg/d 的各种玩具材料的平均日摄入量，可以计算出 3750 mg/kg 的玩具材料中硼元素的限值。
- 虽然这些玩具类别是由三岁以上的儿童玩耍的，直接摄入的可能性较小，硼的暴露取决于偶然的手-嘴接触转移，随着玩具材料粘附在皮肤表面，这种转移往往会增加。因此，应将水晶泥中硼的限值降低 3 倍，以顾忌到这种材料较高的潜在暴露水平。

C.4 测试程序的统计不确定性和测试结果的说明(见 4.2)

化学测试方法通常用于测量材料中物质的总含量。总含量测定方法通常是准确的，各实验室测量结果的统计结果也较一致，因为这类测量方法的不确定度来源较少。

欧盟指令88/378/EEC^[2]定义了生物利用率的概念，而且本文件的分析方法导致了玩具材料中可溶性元素的迁移的测定。最后的分析结果取决于标准规定的测试条件（包括提取程序），因而会引入更多的测量不确定度。因此，在进行迁移元素测定时，要获得实验室间一致的统计结果较为困难。

EN 71—3^[3]中的统计资料说明了上述的情况，这些资料引自1987年由17个实验室参与的欧洲实验室之间对比试验结果。由于测定滤液中可溶性元素浓度时仪器性能不同，各实验室对同一种材料的测试结果偏差从最低的30%到最高的50%。此外，如果调整上述数值以使其置信度为95%，偏差还将提高约3倍。

如果测试结果接近标准允许的最大限度，这种测量不确定性的程度就会给制造商和监督部门带来一些问题，要确定地判定该玩具是否合格是不可能的。这可能导致测试结果评价的相互矛盾。

一种玩具材料的元素总含量与本文件标准测试条件下该元素的可溶性迁移量之间并无直接联系，所以测定元素总含量并将其结果转化成可溶性元素含量并不能解决上述问题。规定元素总含量的最高限量可能是一种解决的办法，但又产生需要修改欧洲理事会88/378/EEC的玩具安全指令的问题(亦见C.1)。

1988年以来，对玩具上油漆涂层的测试程序一直在进行详尽的调查研究以期判断对测试结果产生较显著影响的参数。最重要的参数是从刮取油漆到随后的粉碎过程中产生的油漆颗粒的形状、尺寸和质量，其次重要的参数包括振荡方法、温度及滤纸的型号和孔隙度。

因此，对测试程序提出了修改意见，即为收集颗粒尺寸为300 μm ~500 μm 的油漆测试试样规定了刮削和粉碎程序，29个实验室于1993年参与了一次欧洲各实验间的对比试验，并将修改程序后得到的结果与EN 71-3中的程序得到的结果进行比较。

上述比对结果表明，由于测试试样制备方法和测定滤液中可溶性元素浓度时使用的仪器分析技术不同，各实验室对同一种材料的测试结果可在25%~80%之间波动。

采用规定的刮削程序后，各实验室间的统计结果一致性有所改善，但这并非在收集300 μm ~500 μm 的测试试样检测时就能得到的结果。然而，这种改善并不足够显著以证明修改方法的正确有效性。

上述比对试验证实了不同仪器分析技术的使用差异造成了测试程序的测量不确定性。同时也注意到实验室需要定期对仪器进行核查和校准以确保仪器性能和精确的读数。目前，实验室比对使用最广泛的是电感耦合等离子体(ICP)光谱分析法，对大多数元素，特别是砷、锑和硒，采用这种方法后各实验室的结果比较一致。但对这些元素低含量时的测试，上述方法不如某些其它方法的灵敏度高（例如，带氢化物发生装置的原子吸收光谱仪）。

各实验室采用的测试程序得到的最好结果如果相差25%，一般认为这样的测试程序在技术上是不适合作为标准方法的。然而，实际情况是经过测试后能较容易地判定一个玩具是否合格，只有比较少数的情况下，测试结果才属于不确定的范围。在后一种情况下，对测试结果作谨慎说明是很重要的。

大家一致认为：各实验室需要花费大量时间和财力，甚至在某些情况下需要做一些对统计一致性和安全并无多大帮助的繁重工作，只有这样，才能使测试程序得到改进。因此，目前的程序允许各实验室

采用其内部选用的方法从玩具上刮削油漆，收集通过500 μm 试验筛的测试试样并测定滤液中可溶性元素的浓度。

为了对测试结果获得一致的评价，本文件规定了每种元素的校正系数，它适用于各种仪器分析技术的使用。上述校正系数引自EN 71—3的精密度数据，供在分析结果等于或超过最大限量时使用。分析结果根据4.2的规定使用相应的校正系数进行调整，用这种方式调整后的测试结果足以区分玩具安全与否从而确保儿童的安全。换句话说，本文件所描述的方法达到了其目的，并且为全世界所接受。

强烈建议分析人员通过以下方法来检查和对照所使用测试程序的准确性。

- a) 经常性地使用有证标准物质和/或使用次级标准物质进行内部质量控制。
- b) 使用经过校准以提供可溯源结果的替代仪器。
- c) 对测量和试验设备进行期间核查。
- d) 在适用情况下，使用含质控图的检查或工作标准。
- e) 进行平行测试或者使用相同或不同的方法对结果进行校准。
- f) 进行留样再测。
- g) 对同一个项目不同特征的结果进行相关性分析。
- h) 审查报告结果。
- i) 进行实验室内部比对。
- j) 进行盲样测试。
- k) 参与实验室之间比对或能力验证计划。

按照国际标准ISO/IEC 17025^[8]开展质量体系运作的实验室应采用以上部分或全部质量控制措施。

C.5 仪器 (见 6.2)

C.5.1 试验筛(见6.2.1和C.4)

C.5.2 pH测试仪(见6.2.2)

pH的测定并不限于使用pH计。但在确保混合物的pH在1.0~1.5（在第9章规定）时，应特别考虑pH测试仪的测量不确定度。根据以往经验，特定材料如纸和纸板，涂层和纺织物，可能需要调整pH的概率较高。

C.5.3 离心机(见6.2.4和第8章)

6.2.4规定了离心机的性能要求。第8章规定了离心的限制和允许时间(不应超过10min)，并要求按第10章 e)规定在报告中说明。后一要求是必要的，因为已有报道通过离心作用增加了钡的提取量。

C.5.4 提取用容器(见6.2.6)

标明容器的容积是为保证溶液的充分流动以利于更有效的提取。

C.6 测试试样的取样(见第7章)

对“混合”(指不同材料或颜色的组合)测试试样进行分析的常规方法并不恰当，且由于“5.0mL”测试方法的使用亦使得这样做通常并无必要。对复合材料的测试分析可能会减少有害元素的迁移，从而导致结果人为的偏低。例如，当一种油漆同另一种油漆共同提取时，油漆中钡的提取量有可能会减少。这种情况可能发生在其中一种油漆中有一种带相反电荷的离子，引起了钡元素的沉淀，而硫酸根正是这样一个相反电荷的离子。因而，除非不能将颜色或玩具材料实际分离（例如，点印染的情况），每个不连续的区域都应作为一个单一的试样进行处理。

本说明阐述了通过测试在制造过程中使用的原材料来建立符合本文件的方法是可行的,但这依赖于制造商能够高度确保这些结果能代表最终成品。因而,仅当生产过程不会影响玩具材料的元素迁移和原材料能代表最终玩具成品时,此方法才是可行的。例如表面涂层可通过涂膜在玻璃板上,干燥后根据8.1进行制备测试证明其符合本文件。

注意应确保材料要能代表玩具成品上表现形态,例如:最终的玩具成品是尼龙织物则不适宜测试固体尼龙聚合物。

应注意造成原材料和成品测试结果差异的原因有许多,常见的有:

- 1) 生产过程中原材料的代替;
- 2) 生产过程中原材料的污染(如:喷漆枪受含铅油漆污染,从而使其不符合标准);
- 3) 元素及其化合物从塑料基材迁移到表面涂层。

C.7 纸和纸板—测试试样的制备(见 8.3.1)

纸和纸板均当作一种单一材料,如,纸和纸板上存在表面涂层时不必移取,但测试试样要包含这类表面的代表性部位。采用上述取样程序是因为在实际情况中,儿童咀嚼纸时不可能有选择性地将涂层取下,并且涂层下面的基材是同等重要的。

C.8 天然、人造或合成纺织物—测试试样的制备(见 8.4.1)

从复合花形的织物上不可能分离单一颜色的测试试样。因而要求所制备的单一测试试样应能代表材料上的所有颜色。

C.9 玻璃/陶瓷/金属材料—测试试样的制备(见 8.5.1)

不能完全容入GB 6675.2规定的“小零件试验器”的玩具或部件不需进行测试,这是因为不会产生摄入危害,在唾液模拟物中也无明显的提取现象。小零件试验器用于评估所有相关年龄组的玩具/玩具部件的尺寸。粉碎玻璃、陶瓷和金属材料是不合适的,在许多情况下也不可能振荡测试溶液,因此提取时无须摇动。选择容器的直径和测试试样的放置方位时应尽量减小变化因素。

根据本条款要求:如果玻璃、陶瓷或金属材料完全由涂层覆盖,使玻璃、陶瓷或金属材料按GB 6675.2确定为不可触及时,上述材料无须进行测试。

而当玻璃、陶瓷或金属的表面存在可触及部位时,即使有部分被涂层覆盖,也应先按8.1.1的方法完全移取其覆盖部位的涂层,然后将上述材料按8.5.2进行测试。由于本文件中第7章规定一个试样只可能是一个单独的玩具,本程序只是一种折衷的办法。

C.10 其他可浸染色材料(见 8.6)

8.6适用于压缩木质纤维板如中密度纤维板、木屑压合板和类似性质的材料。另外,本条款也适用于已被浸染色的材料及其他未被浸染色的材料,如,可能已经过了其他处理的木材、硬质纤维板、皮革和骨头等,但这并未由GB 6675.4标准所涵盖。

附录 D

(资料性)

测试试样的制备和提取中某些测试条件的建议

在测试试样的制备和提取中,为了减少因测试条件选择的差异可能对检测结果带来的不确定性,减小各实验室对同一种材料测试结果的偏差,提出如下建议,供分析人员参考使用:

- 1) 在试样制备过程中,当需要剪取聚合物和类似材料(8.2.1)、天然或合成纺织物(8.4.1)、会留下痕迹的固体材料(8.7.1)及颜料(8.9.1)等标准要求剪成尺寸不大于6mm的玩具材料时,建议试样样片的尺寸在不大于6mm的前提下尽量接近5mm~6mm。
- 2) 在试样提取程序中,建议恒温振荡器的振荡频度设定在100次/min~150次/min。
- 3) 提取程序8.3.2中,用水将纸或纸板浸渍后,建议使用玻棒将纸或纸板捣碎,形成均匀混合物。
- 4) 在其他可浸染色材料的测试程序8.6中,对于木材、纤维板和皮革,建议采用8.2.1取样程序和8.1.2提取程序进行取样和提取。
- 5) 在试样制备程序8.7.1.1和8.7.1.2中,干燥包裹测试试样的滤纸时,若采用烘干的方式干燥,建议温度不超过60°C。实验室应对干燥时间进行验证。在室温下干燥时,建议在通风环境下干燥1小时以完全去除正庚烷。
- 6) 在试样制备程序8.7.1.1和8.7.1.2中,使用正庚烷进行去蜡后,建议通过以下方式确认油脂成分已去除完全:1.油脂含量高的测试试样,如油画棒,去蜡后的测试试样应成粉末,铺在滤纸上。2.采用吸油纸压在去蜡后的测试试样上,吸油纸应无油脂;3.在提取程序中,加入水将试样和滤纸进行浸渍时,滤纸应容易被水浸润。
- 7) 在提取程序8.7.4、8.8.3、8.9.4中,应尽量减少高保留滤纸对试样中元素迁移的影响,建议将包裹测试试样的高保留滤纸剪成尺寸约6mm大小后,先加入水将其浸渍,然后加入0.14mol/L的盐酸溶液进行提取。

注1:本附录的建议仅为提醒分析人员在试样测试中注意可在本文件规定的范围内合理设定测试条件,并不意图对本文件的试验条件进行修改。

附 录 E
(资料性)
精密度

2018年至2022年，与多间实验室完成了对涂层、塑料、蜡笔、造型粘土和水晶泥中可迁移元素的方法验证试验。统计数据见表E.1。

表 E.1 实验室间的方法验证试验数据统计

材料	可迁移元素	l	o %	M mg/kg	s_r mg/kg	CV_r %	r mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	R mg/kg
绿色 涂层	Sb	16	0.00	13.8	0.65	4.71	1.83	3.15	22.7	8.81
	As	16	0.00	19.2	0.86	4.46	2.40	2.42	12.6	6.79
	Ba	13	18.8	129	2.65	2.05	7.42	6.57	5.08	18.4
	Cd	14	12.5	42.4	0.79	1.88	2.23	2.95	6.96	8.26
	Cr	16	0.00	7.77	0.29	3.71	0.81	0.88	11.3	2.46
	Pb	15	6.25	35.9	0.89	2.48	2.50	4.20	11.7	11.8
	Hg	15	6.25	31.6	1.04	3.29	2.91	3.73	11.8	10.4
	Se	16	0.00	70.4	3.08	4.38	8.62	6.22	8.84	17.4
棕色 塑料 粒	Cd	16	0.00	6.07	0.24	3.94	0.67	0.54	8.86	1.50
	Cr	16	0.00	48.9	3.59	7.34	10.1	6.48	13.2	18.1
	Pb	15	6.25	7.25	0.31	4.31	0.87	0.73	10.1	2.05
	Hg	16	0.00	6.32	0.36	5.75	1.02	0.96	15.1	2.68
	Se	16	0.00	181	13.0	7.17	36.4	34.9	19.2	97.7
蓝色 蜡笔 1	Ba	15	0.00	59.0	4.19	7.10	11.7	8.68	14.7	24.3
	Cd	15	0.00	44.6	3.40	7.62	9.53	6.87	15.4	19.2
	Cr	15	0.00	13.6	0.64	4.72	1.80	2.60	19.1	7.28
	Pb	15	0.00	94.3	4.57	4.84	12.8	12.4	13.1	34.6
蓝色 蜡笔 2	Sb	11	0.00	365	17.3	4.74	48.5	67.2	18.4	188
	As	11	0.00	75.5	1.92	2.54	5.36	8.12	10.8	22.7
	Ba	11	0.00	439	13.7	3.12	38.3	50.7	11.6	142
	Cd	10	9.09	106	2.41	2.27	6.76	7.97	7.52	22.3
	Cr	11	0.00	161	3.51	2.18	9.82	22.7	14.1	63.6
	Pb	11	0.00	74.8	2.11	2.82	5.92	8.42	11.3	23.6

	Hg	11	0.00	56.9	3.37	5.92	9.43	7.64	13.4	21.4
	Se	11	0.00	375	9.23	2.46	25.9	58.1	15.5	163
黄色 造型 粘土	B	13	0.00	3130	41.3	1.32	116	149	4.77	418
蓝色 水晶 泥	B	13	0.00	1430	15.4	1.08	43.2	88.8	6.21	249
<p>表中：</p> <p>l——剔除离群值后的实验室数；</p> <p>o——离群值的比例；</p> <p>M——结论平均值；</p> <p>s_r——重复性标准差；</p> <p>CV_r——重复性变异系数；</p> <p>r——重复性限，$r=2.8\times s_r$；</p> <p>s_R——再现性标准差；</p> <p>CV_R——再现性变异系数；</p> <p>R——再现性限，$R=2.8\times s_R$。</p>										

参 考 文 献

- [1] EN 71—3:1994 玩具安全—第3部分：特定元素的迁移（以及EN 71-3:1994/AC:2002、EN 71—3:1994/A1:2000、EN 71—3:1994/A1:2000/AC:2000）
- [2] 88/378/EEC欧洲理事会玩具安全指令1988年5月3日发布(发表于1988年7月16日欧共体No. L187官方公报上)
- [3] 93/68/EEC欧洲理事会指令之第4页至第5页——88/378/EEC玩具安全指令的修改，1993年7月22日发布(发表于1993年8月30日欧共体No. L220官方公报上)
- [4] 6岁以下儿童的口动行为观察研究，美国消费品安全委员会2002年主持开展.
- [5] Juberg D.R.、Alfano K.、Coughlin R.J.和Thompson K.M.，幼儿物体口动行为的观察研究，小儿科，107:135-142.
- [6] Groot M.E.、Lekkerkerk M.C.和Steenbekkers L.P.A.，幼儿口动行为：一项观察研究，荷兰瓦赫宁根农业大学，家庭及消费者研究，1998.
- [7] Smith T. P.和Kiss C.T.，儿童口动行为观察：基线频率及持续时间，美国消费品安全委员会，1999.
- [8] ISO/IEC 17025 实验室校准和测试能力的基本要求
- [9] 饮用水质量准则:包含第一附录的第四版.日内瓦:世界卫生组织.2017.
-