



HPLC-ICP-MS

作者：

Sangbeak Jeon

Changhwan Lee

Sunghee Ji

PerkinElmer Inc.

Seoul, Korea

使用NexSAR HPLC-ICP-MS 依据EN 71-3 II类材料标准 对儿童玩具中的六价铬进行 形态分析

简介

EN 71-3标准规定必须检测儿童玩具的制造过程中使用的原材料、工艺、颜料和添加剂中可能含有的有害金属(类金属)。

EN 71-3标准规定必须检测儿童玩具的制造过程中使用的原材料、工艺、颜料和添加剂中可能含有的有害金属(类金属)。该标准推荐了玩具零部件中可迁移金属以及类金属(如Al、As、B、Ba、Cd、Co、Cr[III]、Cr[VI]、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、有机锡、Sr和Zn)的具体检测方法和最大允许浓度,不包括一般包装材料。针对这些玩具的检测分为三类,每个元素采用一种相关分析方法¹。根据儿童对玩具的接触途径,进一步限制每类玩具的最大允许金属含量。

铬是EN 71-3中规定的一种金属,由于其抗腐蚀、耐磨耐热的特性,经常用于工业生产过程。随着这种元素在工业生产过程中的使用不断增加,有关某些铬化合物对人体健康具有不利影响的报告也逐渐增多。在今天,作为纯金属,铬并没有已知的不良健康影响,并且众所周知三价铬是必不可少的微量元素。相反地,六价铬具有急性和慢性毒性反应,是一种已知的致癌物²。

因此,严格规定玩具产品中的六价铬含量必须<5ppb,由于样品提取物使用500倍稀释系数,这就要求使用的仪器能够达到<10ppt的检测限。¹由于法规要求区分了各种形式的铬,分离和定量分析Cr(VI)至关重要,因此建议使用HPLC-ICP-MS分析仪器执行此项工作。在这种情况下,重要的是使用的系统采用无金属液路,以免影响铬的色谱基线,因为这将影响检测和定量限产生不利影响。

通过使用纯反应气体(如NH₃)以及能够选择性消除这种干扰的四极杆反应池可以有效处理这种情况,从而能够准确测量低ppt水平的铬浓度。³

通过使用纯反应气体(如NH₃)以及能够选择性消除这种干扰的四极杆反应池可以有效处理这种情况,从而能够准确测量低ppt水平的铬浓度³。

EN 71-3审查:玩具样品中的六价铬迁移

如表1所示,玩具中各元素的迁移可以分为以下几类:

- I类:干燥、易碎、粉末状或柔性材料;
- II类:液体或粘性材料;
- III类:刮落材料。

在本文中,我们报告了一种测量三种不同II类材料中六价铬的方法,包括根据EN 71-3 II类方法评估的蓝色颜料、油漆和粘液。使用PerkinElmer NexSAR™ HPLC-ICP-MS解决方案进行了分析,该解决方案由全惰性NexSAR形态分析HPLC系统和NexION® ICP-MS组成。

表1 相关材料依据EN 71-3所属的类别以及这些类别中的Cr(VI)限值

玩具材料	I类	II类	III类
颜料、清漆、油漆、油墨、聚合物、泡沫涂层和类似涂层			X
聚合材料及类似材料,包括层压材料,不论是否进行织物增强,但是不包括其他织物			X
纸张和纸板			X
织物,不论天然还是合成			X
玻璃、陶瓷、金属材料			X
木、纤维板、硬板、骨、皮革和其他固体材料	X		
颜料压制片,用于留下痕迹的材料或者玩具中的类似固体材料	X		
柔软的建模材料,包括建模粘土和石膏	X		
液体颜料,包括指画颜料、清漆、油漆、液体笔墨以及玩具中的类似液体材料(如粘液、泡沫溶液)		X	
胶棒		X	
限值	0.02mg/L	0.005mg/L	0.2mg/L(2019年11月为0.053mg/L)

实验

将硝酸铵 (75 mmol, pH7) 用作分离铬价态的流动相, 并使用 HNO₃ (Ultrapur-100 KANTO, 美国俄勒冈州波特兰市) 和 NH₃OH (25% Suprapur® Merck, 美国马萨诸塞州伯林顿) 制备。为了提取样品中的六价铬, 使用了 EN 71-3 标准规定的 HCl (0.07 M, Ultrapur-100 KANTO)。

使用联机到 NexION 2000 ICP-MS (PerkinElmer, Inc.) 的全惰性 NexSAR HPLC (PerkinElmer, Inc., 美国康涅狄格州谢尔顿) 基于表3和表4中指定的参数分离并检测表2所述材料中的六价铬。为了确保⁵²Cr的低色谱基线并实现低ppt水平的检测, 使用了结合纯氨气的通用池 (Universal Cell Technology™), 从而有效去除⁵²Cr中的多原子干扰。

这证明泵能够提供恒定流量, 并表明该方法在宽线性动态范围内的稳健性。10ppt标准液 (图2) 的信噪比 (S/N) 为27, 为该方法提供了1.1ppt的理论方法检测限 (MDL), 展示了全惰性 NexSAR HPLC 的无金属液路对于超痕量Cr分析的重要性。使用铬原液 (Cr⁶⁺, 10 mg/L, Inorganic Ventures, 美国弗吉尼亚州克里斯琴斯堡), 利用流动相配制浓度从0.010-0.160 μg/L 的标准溶液 (n=6)。

分别在三种不同的II类材料 (处理前为蓝色颜料、油漆和棕色粘液) 中添加0.020 μg/L六价铬, 以覆盖EN 71-3推荐的校准下限, 采用其加标回收率评估方法的准确性。

结果

在大约大概1.9分钟时洗脱的六价铬表明该方法可以实现高通量样品分析, 高样品通量, 尽管这些样品的基质矩阵较为复杂。在整个测量范围内实现了良好的线性度 (0.9999), 超出了EN 71-3指定的所需相关系数0.99 (图1)。不论Cr (VI) 浓度如何, 校准标准液的保留时间 (图2) 均相同。

表2 使用NexSAR HPLC-ICP-MS系统评估的II类材料以及采用的方法

样品类型	样品制备	使用的质量	使用的酸液和体积
蓝色颜料	0.1 g	⁵² Cr	5 mL of HCl (0.07 M)
油漆	0.1 g	⁵² Cr	5 mL of HCl (0.07 M)
棕色粘液	0.1 g	⁵² Cr	5 mL of HCl (0.07 M)

表3 全惰性NexSAR HPLC系统分析条件

参数	值
柱	Hamilton PRP-X-100 4.1 X 50 mm, 5 μm
流动相	75mM NH4NO3 (来自HNO3+NH4OH) 调整到pH 7.0
流量	0.8 mL/min
分离方案	等度
进样体积	100 μL
柱温	环境温度

表4 NexION ICP-MS仪器条件

参数	值
雾化器	MEINHARD®Plus 玻璃C型
雾化室	玻璃气旋式, 4°C
功率	1600 W
注射管	2.0 mm石英注射管
雾化气流量	1.02 mL/min
工作模式	反应模式, NH3, 0.7 mL/min
RPq	0.65
工作模式	999 ms

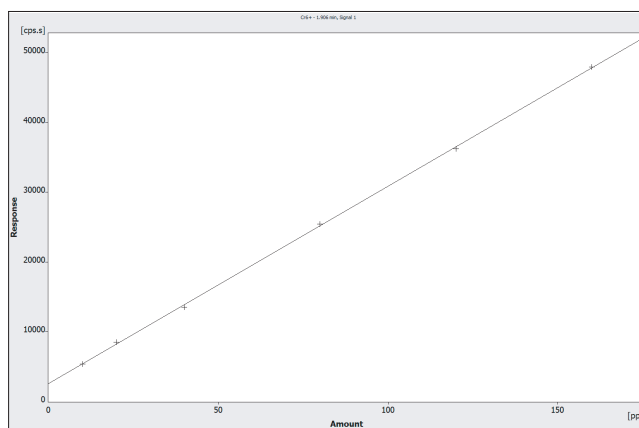


图1 Cr (VI) 校准标准液的线性回归 (0.010-0.160 μg/L, n=6)

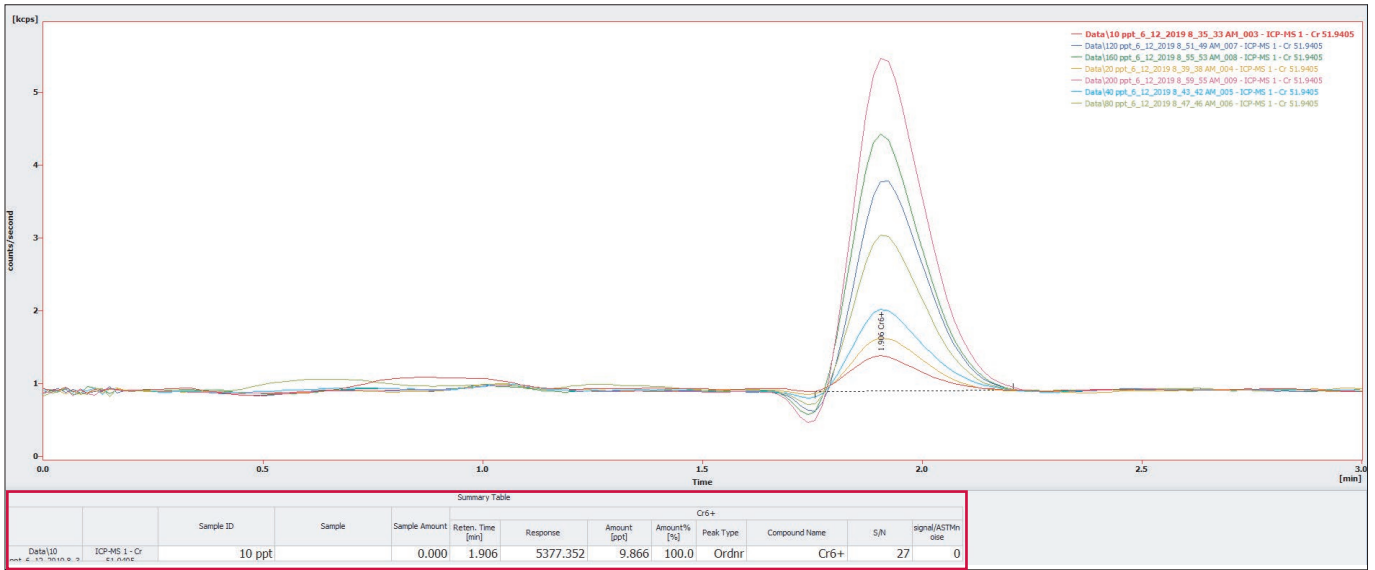


图2 校准标准液 (0.010-0.160 $\mu\text{g/L}$, n=6) 叠加到pH 7的流动相中, 其中10 ppt标准液的S/N以红色标出

图3-4和图5-6分别显示了两个不同来源的非加标和加标颜料样品的色谱图。两个颜料样品 (图3和5) 的Cr(VI) 浓度低于方法检测限 (S/N < 3)。两个样品的加标回收率良好, 对于0.020 $\mu\text{g/L}$ 加标浓度的六价铬, 蓝色颜料和油漆样品的回收率百分比范围

在113.5%与132%之间 (图4和6)。在该试验中使用的棕色粘液样品中, 评估六价铬浓度为0.004 $\mu\text{g/L}$ (图7), 样品中的加标浓度回收率为114% (图8)。

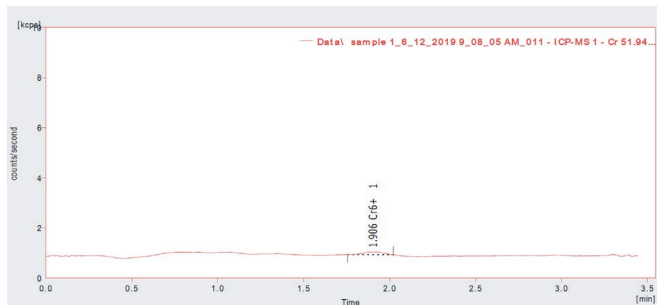


图3 非加标蓝色颜料样品色谱图

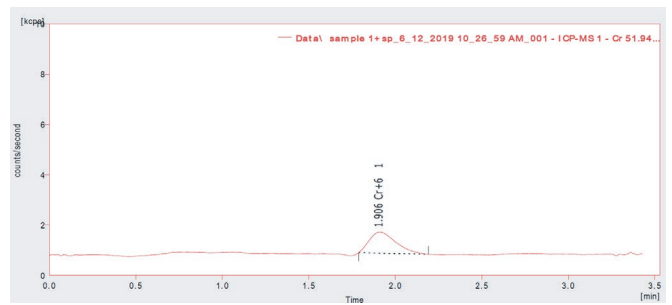


图6 采用0.02 $\mu\text{g/L}$ 标准加标的油漆样品色谱图

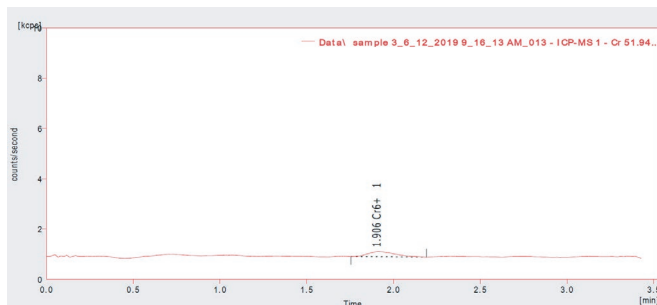


图4 采用0.020 $\mu\text{g/L}$ 标准加标的蓝色颜料样品色谱图

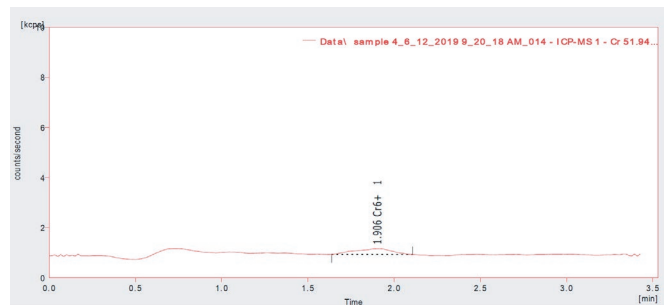


图7 非加标棕色粘液样品色谱图

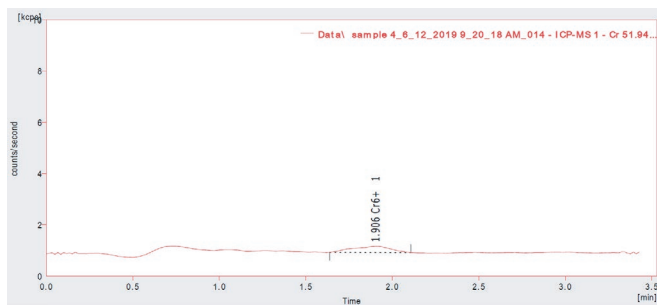


图5 非加标油漆样品色谱图

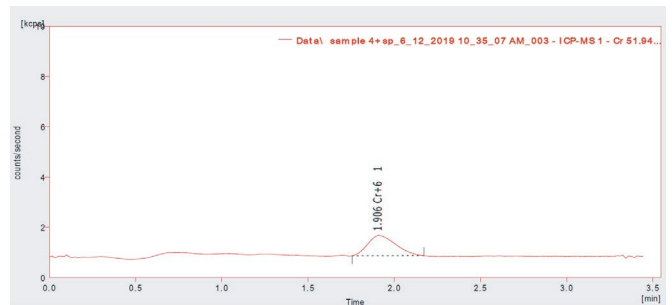


图8 采用0.020 $\mu\text{g/L}$ 标准加标的棕色粘液样品色谱图

结论

本研究使用联机到NexION ICP-MS的全惰性NexSAR HPLC根据EN 71-3标准评估了II类材料中的六价铬含量。结果表明,使用该形态分析解决方案可以轻松、准确地定量EN 71-3 II类方法所述的低浓度六价铬。发现所分析样品中的六价铬含量低于EN 71-3标准有关玩具中II类材料所含Cr VI的规定限值。基于以下两个要素实现了方法检出限为1.1ppt的准确定量低浓度六价铬的方法:

- 无金属的全惰性流路的NexSAR HPLC 形态分析体系图
- 能够使用纯反应气,并能进行精确反应控制的,用于去除多原子离子干扰的四极杆通用池ICP-MS

参考文献

- 1.EN 71-3:2019: Safety of Toys-Part 3 Migration of Certain Elements.
- 2.Baruthio F., Toxic effects of chromium and its compounds, Biol Trace Element Res., 1992(32), 145-153.
- 3.Neubauer K., Reuter W., Perrone P., 2012, Chromium Speciation in Water by HPLC/ICP-MS, PerkinElmer Application Note.

使用的耗材

组件	描述	零件号
HPLC瓶	HPLC试验塑料瓶, 1.5 mL PP	N9301736
PEEK管	黄色, 0.007" ID, 1/16" OD(5英尺)	N9302678
PEEK接头	1/16" OD PEEK管的手紧接头	09920513

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司
地址: 上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2019, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。