



中华人民共和国国家标准

GB 6675.4—2025

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

(ISO 8124-3:2020, Safety of toys—Part 3: Migration of certain elements,
MOD)

2025-10-05 发布

2026-11-01 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Ⅴ

1 范围1

2 规范性引用文件1

3 术语和定义2

4 技术要求3

5 原理4

6 试剂和仪器4

7 测试试样的取样5

8 测试试样的制备和提取5

9 元素分析11

10 测试报告12

11 标准的实施12

附录 A(资料性) 背景情况和理论说明13

附录 B(规范性) 试验筛要求18

附录 C(资料性) 测试程序的选择19

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20

附录 E(资料性) 精密度21

参考文献23

前 言

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。

GB(GB/T) 6675《玩具安全》各部分和 GB/T 19865《电玩具的安全》共同构成支撑玩具安全标准体系。

本文件是 GB(GB/T) 6675《玩具安全》的第4部分。GB(GB/T) 6675 已经发布了以下部分：

- 第1部分：基本规范；
- 第2部分：机械与物理性能；
- 第3部分：易燃性能；
- 第4部分：特定元素的迁移；
- 第9部分：化学及类似活动的实验玩具；
- 第10部分：嗅觉板游戏玩具、化妆套具玩具和味觉游戏玩具；
- 第11部分：家用秋千、滑梯及类似用途室内、室外活动玩具；
- 第13部分：除实验玩具外的化学套装玩具；
- 第14部分：指画颜料要求和测试方法。

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

- 更改了纸和纸板的定义（见 3.5.3.6，2014年版的 3.5）；
- 增加了可触及、水晶泥及类似玩具、造型黏土和泥胶、玩具化妆品、方法空白的定义（见 3.8、3.10~3.13）；
- 增加了指画颜料、玩具化妆品、水晶泥及类似玩具的限量（见 4.1）；
- 增加了造型黏土和泥胶的硼元素限量和更改了造型黏土和泥胶的钡元素限量（见 4.1，2014年版的 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）。

本文件修改采用 ISO 8124-3:2020《玩具安全 第3部分：特定元素的迁移》。

本文件与 ISO 8124-3:2020 相比做了下述结构调整：

- 第6章对应 ISO 8124-3:2020 中的第6章和第7章，其中 6.1 对应 ISO 8124-3:2020 中的第6章，6.2 对应 ISO 8124-3:2020 中的第7章；
- 第7章对应 ISO 8124-3:2020 中的第8章；
- 第8章对应 ISO 8124-3:2020 中的第9章；
- 第9章对应 ISO 8124-3:2020 中的第10章；
- 第10章对应 ISO 8124-3:2020 中的第11章；
- 增加了第11章；
- 附录 A 对应 ISO 8124-3:2020 中的附录 D；
- 附录 B 对应 ISO 8124-3:2020 中的附录 A；
- 附录 C 对应 ISO 8124-3:2020 中的附录 B；

——增加了附录 D；

——附录 E 对应 ISO 8124-3:2020 中的 C.4.6.2。

本文件与 ISO 8124-3:2020 的技术差异及其原因如下：

——用规范性引用的 GB 6675.2 替换了 ISO 8124-1:2018(见 3.8,8.5.1),以适应我国的技术条件、增加可操作性；

——用规范性引用的 GB/T 6682 替换了 ISO 3696(见 6.1.7),以适应我国的技术条件、增加可操作性；

——增加了玩具化妆品的定义和限量(见 3.12,4.1),明确了植物种子不适用于本文件要求(见 1.4),以适应 GB 6675.1 的要求；

——加严了硼元素的最大限量要求(见 4.1),采用欧盟玩具指令对玩具中硼元素的限量要求以更好保护儿童健康安全。

本文件做了下列编辑性修改：

——明确石头、宝石类等材料归类为玻璃/陶瓷/金属材料(见 1.2)；

——将泥胶和水晶泥列入了软性造型材料的涵盖范围(见 1.2)；

——更改了纸板、水晶泥及类似玩具、造型黏土和泥胶的定义(见 3.6,3.10,3.11)；

——增加了可触及的定义和可触及部分的解释(见 3.8,第 7 章)；

——增加了资料性引用的 GB/T 30419(见 9.1)；

——更改了硼元素最大限量要求的说明(见 A.3)；

——删除了附录 C；

——增加了测试试样的制备和提取中某些测试条件的建议(见附录 D)；

——增加了硼元素的精密度数据(见附录 E)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华人民共和国工业和信息化部提出并归口。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1986 年首次发布为 GB 6675—1986,2003 年第一次修订；

——2014 年第二次修订时,划分为 GB 6675 分部分标准,GB 6675.1—2014、GB 6675.2—2014、GB 6675.3—2014、GB 6675.4—2014 四部分代替 GB 6675—2003；

——本次为第三次修订。

引 言

GB (GB/T) 6675《玩具安全》各部分和 GB/T 19865《电玩具的安全》共同构成玩具安全标准体系,符合了这些文件要求的玩具将会减少玩具按预定方式使用(正常使用)和非预定方式使用(可预见的合理滥用)所引起的潜在危险。

GB (GB/T) 6675《玩具安全》各部分分为基本规范、通用要求、特定要求,拟由以下部分构成。

- 第 1 部分:基本规范。目的在于规范玩具产品基本安全要求。
- 第 2 部分:机械与物理性能。目的在于规范玩具产品机械与物理性能的通用要求。
- 第 3 部分:易燃性能。目的在于规范玩具产品易燃性能的通用要求。
- 第 4 部分:特定元素的迁移。目的在于规范玩具产品可迁移元素的通用要求。
- 第 9 部分:化学及类似活动的实验玩具。目的在于规范这类玩具产品的特定要求。
- 第 10 部分:嗅觉板游戏玩具、化妆套具玩具和味觉游戏玩具。目的在于规范这类玩具产品的特定要求。
- 第 11 部分:家用秋千、滑梯及类似用途室内、室外活动玩具。目的在于规范这类玩具产品的特定要求。
- 第 13 部分:除实验玩具外的化学套装玩具。目的在于规范这类玩具产品的特定要求。
- 第 14 部分:指画颜料要求和测试方法。目的在于规范这类玩具产品的特定要求。

本文件是玩具安全特定元素的迁移的通用要求部分,与 GB 6675.1、GB 6675.2、GB 6675.3、GB/T 19865 结合使用。

本文件不能、也无意免除家长的责任,包括选择合适玩具的责任、在不同年龄儿童接触同一玩具时的监管责任等。

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能超过如下数值:

- 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平均摄入量估计约为 8 mg/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能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达到的限量的分析可行性(见附录 A)。

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——锑、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,但用于电气连接的铅焊剂除外(见 8.5);

注: 石头、宝石类等材料归类为玻璃/陶瓷/金属材料。

- 其他可浸染色材料,不管是否被浸染色(如木材、纤维板、硬板、骨头和皮革等)(见 8.6);
- 会留下痕迹的材料[包括铅笔中的石墨材料,有色或无色的液体材料(如钢笔中的液体墨水、泡泡水等)](见 8.7);
- 软性造型材料,包括造型黏土、泥胶、水晶泥和凝胶等(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 本文件适用于以下玩具、玩具部件及玩具材料(见 A.2.1):

- 所有预定用于与食物或口接触的玩具、玩具化妆品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 本文件不适用于包装材料,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 A.2.2)。本文件不适用于植物种子。

注: 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、大小或其他特征能明显排除被吮吸、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,玩具自行车的轮胎等)。

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 6675.2—2025,ISO 8124-1:2022,MOD)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

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)

注: GB/T 22048—2022被引用的内容与ISO 8124-6:2018被引用的内容没有技术上的差异。

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。

注: 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

方法检出限 method detection limit; MDL

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 material

可以吸收着色物质但不形成涂层的材料。

注: 如木材、纤维板、硬板、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 400 g/m² 的片材。

注: 如果纸经过聚合物层压或者其他处理, 使其抗润湿而不再具有与纸相同的特性, 则不视为纸。

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 400 g/m² 的片材。

注 1: 纸板一词还包括单位面积质量大于 400 g/m²、通常称为卡片或卡板的材料, 不包括压制的木质纤维板, 例如中密度纤维板(MDF)、刨花板和相似特性的材料等。

注 2: 如果纸板经过聚合物层压或者其他处理, 使其抗润湿而不再具有与纸板相同的特性, 则不视为纸板。

3.7

刮削 scraping

将涂层从基体材料分离的机械过程。

3.8

可触及 accessible

玩具部分或部件能被 GB 6675.2 中玩具部分或部件的可触及性测试描述的可触及探头轴肩之前的任何部分所接触到。

3.9

玩具材料 toy material

玩具上所有可触及材料。

3.10

水晶泥及类似玩具 slime and similar toy

透明或带颜色的水基凝胶或类似凝胶的材料。

注 1: 也包括预定供儿童或以儿童作为重要使用群体用于制作水晶泥及类似玩具的各种材料。

- 注2: 该材料黏稠、光滑,且通常是非牛顿流体,用手工操作、揉捏和拉伸成不同形态。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,这种黏性又能恢复原状。
- 注3: 对于玩具中水晶泥粉末材料(按比例加入水后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。

3.11

造型黏土和泥胶 modelling clay and putties

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。

注1: 也包括预定供儿童或以儿童作为重要使用群体用于制作造型黏土和泥胶的各种材料。

注2: 该材料用于通过手工操作创造物体形象,或由其他工具/玩具挤压成玩具轮廓形象。

3.12

玩具化妆品 toy cosmetic

仅给玩具(如玩偶等)涂饰用的产品。

3.13

方法空白 method blank

实验室采用所用测试方法进行空白试验所得测试结果。

4 技术要求

4.1 最大限量要求

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,玩具和玩具部件中可迁移元素的测试结果的校正值应符合表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								
	锑 (Sb)	砷 (As)	钡 (Ba)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	铅 (Pb)	汞 (Hg)	硒 (Se)	硼 (B)
玩具材料(除造型黏土、泥胶、指画颜料、玩具化妆品和水晶泥及类似玩具)	60	25	1 000	75	60	90	60	500	—
造型黏土和泥胶	60	25	350	50	25	90	25	500	1200
指画颜料和玩具化妆品	10	10	350	15	25	25	10	50	—
水晶泥及类似玩具	10	10	350	15	25	25	10	50	300

4.2 结果说明

由于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计算的校正值,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 120 mg/kg，表 2 中铅元素的分析校正系数为 30%，则：

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

该结果被认为符合要求(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

对按第 9 章规定的方法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

$c(\text{HCl}) = (0.14 \pm 0.016) \text{ mol/L}$ 。

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 规定的三级水要求。

6.2 仪器

常规实验室仪器及以下器具。

6.2.1 试验筛

平纹不锈钢丝网筛,额定孔径为 0.5 mm,其公差要求按附录 B 中表 B.1。

6.2.2 无交叉污染且具有合适精度的 pH 测试仪

应谨慎考虑 pH 测量的准确性,以确保混合液的 pH 达到 1.0~1.5 范围内(见第 8 章)。如使用精度为 ± 0.2 pH 单位的 pH 测试仪,考虑到不确定度,混合液的 pH 应控制在 1.2~1.3 之间(见 A.5.1)。

6.2.3 膜过滤器

孔径为 0.45 μm 。

6.2.4 离心机

离心能力为 $(5\,000\pm 500)g$ (见 A.5.2, $g=9.806\,65\text{ m/s}^2$)。

6.2.5 恒温振荡器

振荡时温度恒定为 $(37\pm 2)^\circ\text{C}$ 。

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 A.5.3)。

6.2.7 索氏抽提器

按 GB/T 22048—2022 中图 C.1。

6.2.8 溶剂萃取器

按 GB/T 22048—2022 中图 C.2。

6.2.9 高保留滤纸

慢速定量滤纸。

7 测试试样的取样

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)。各种玩具材料的测试程序的选择见附录 C。

注1: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。

注2:玩具样品上的可触及部分包括正常使用和可预见的合理滥用后的可触及玩具材料。

材料质量小于 10 mg 的试样无需测试。

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 3.7)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 0.5 mm 的试验筛(6.2.1)的玩具材料中尽量获取不少于 100 mg 的涂层测试试样。

如果粉碎后的同一种涂层仅能得到 10 mg~100 mg,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 100 mg 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/塑性油漆等),可直接从样品上移取测试试样而无需将涂层粉碎。

注:测试试样的制备和提取中某些测试条件的建议见附录 D。

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 0.07 mol/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 10 mg~100 mg,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 1 min,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 2 mol/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)1 h,然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 温度下放置 1 h。

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 5 000 g 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 10 min,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 24 h,应加入盐酸加以稳定,使保存溶液的盐酸浓度约为 1 mol/L,且应按第 10 章 e)要求在报告中说明。

8.2 聚合物和类似材料,包括无论是否有织物增强的层压材料,但不包括其他织物和无纺布

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 100 mg 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 8 mm。

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 100 mg 的测试试样。如果同种材料的质量仅为 10 mg~100 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使用的测试试样为 100 mg 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

从纸或纸板上尽量移取不少于 100 mg 的测试试样。

如果玩具样品不是同一种材料,尽可能从每种不同材料上移取质量不小于 100 mg 的测试试样。如果同一种材料的质量仅为 10 mg~100 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使用的测试试样为 100 mg 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 0.14 mol/L 的盐酸溶液(6.1.2)。

摇动 1 min,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 2 mol/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)1 h,然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下放置 1 h。

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 5 000 g 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 10 min,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 24 h,应用盐酸加以稳定,使保存溶液的盐酸浓度约为 1 mol/L,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

从纺织材料上尽量移取不少于 100 mg 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 6 mm 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 100 mg 的测试试样。质量为 10 mg~100 mg 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

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:不含可触及的玻璃/陶瓷/金属材料的玩具和玩具部件无需按 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 50 mL 的玻璃容器,该容器的标称高度 60 mm,标称直径 40 mm。

注:这类容器能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 0.07 mol/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 2 h。

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 5 000 g 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 10 min,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 24 h,应用盐酸加以稳定,使保存的溶液盐酸浓度约为 1 mol/L,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、硬板、骨头和皮革等

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 100 mg 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 100 mg 的测试试样。如果同一种材料的质量仅为 10 mg~100 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 100 mg 进行计算。

如果需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

8.7.1.1 通用要求

从材料上尽量移取不少于 100 mg 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 6 mm 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 100 mg 的测试试样。如果材料的质量仅为 10 mg~100 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的测试试样为 100 mg 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 8.7.1.2、8.7.1.3 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。

8.7.1.2 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 50 mL 正庚烷(6.1.6)于索氏抽提器的 100 mL 烧瓶回流抽提至少 30 min,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去除是定量的。

注 1: 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,调整正庚烷的体积。

8.7.1.3 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 20 mL 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 10 min,然后回流抽提 5 min。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去除是定量的。

注 1: 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 100 mg 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 100 mg 的测试试样。如果材料的质量仅为 10 mg~100 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的测试试样为 100 mg 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 去蜡方法去除上述成分。

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 10 mg~100 mg, 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 1 min, 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 6 mol/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的比例应按第 10 章 e) 要求在报告中说明。

如果只有少量碱性材料存在, 且 pH 大于 1.5, 则一边摇动混合物, 一边逐滴加入约 2 mol/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)1 h, 然后在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下放置 1 h。

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 0.14 mol/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 0.14 mol/L 的盐酸溶液(6.1.2)。

摇动 1 min, 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 6 mol/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的比例应按第 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 2 mol/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)1 h, 然后在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 温度下放置 1 h。

注: 使用的 0.07 mol/L (见 8.7.3) 或 0.14 mol/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 5 000 g 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 10 min, 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 24 h, 应用盐酸加以稳定, 使保存溶液的盐酸浓度约为 1 mol/L, 且应按第 10 章 e) 要求在报告中说明。

8.8 软性造型材料, 包括造型黏土、泥胶、水晶泥和凝胶

8.8.1 测试试样的制备

从玩具样品上移取不小于 100 mg 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 去蜡方法去除上述成分。水晶泥及类似玩具无需去蜡。

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 制备的黏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 0.07 mol/L 的盐酸溶液(6.1.1)与测试试样混合。

摇动 1 min,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 6 mol/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的比例应按第 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 2 mol/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)1 h,然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下放置 1 h。

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 0.14 mol/L 的盐酸溶液(6.1.2)。

摇动 1 min,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 6 mol/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的比例应按第 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 2 mol/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)1 h,然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下放置 1 h。

注:使用的 0.07 mol/L (见 8.8.2)或 0.14 mol/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:先使用膜过滤器过滤(6.2.3),然后根据需要在 $5\,000\text{ g}$ 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 10 min,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 24 h,应用盐酸加以稳定,使保存溶液的盐酸浓度约为 1 mol/L ,且应按第 10 章 e)要求在报告中说明。

8.9 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

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 100 mg 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 6 mm 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 100 mg 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 100 mg 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 去蜡方法去除上述成分。

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 0.5 mm 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 100 mg 的测试试样,为了便于获得测试试样,可使用合适的溶剂。

分别从玩具样品中每种不同材料上移取质量不小于 100 mg 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的测试试样为 100 mg 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 去蜡方法去除上述成分。

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 0.14 mol/L 的盐酸溶液(6.1.2)。

摇动 1 min,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 6 mol/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。使用的盐酸与溶液的比应按第 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 2 mol/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)1 h,然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下放置 1 h。

注:使用的 0.07 mol/L (见 8.7.3)或 0.14 mol/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:先使用膜过滤器过滤(6.2.3),然后根据需要在 5000 g 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 10 min,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 24 h,应用盐酸加以稳定,使保存溶液的盐酸浓度约为 1 mol/L ,且应按第 10 章 e)要求在报告中说明。

9 元素分析

9.1 分析方法

提取液通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、原子吸收光谱仪或其他适合的仪器进行元素分析。使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪的分析方法宜参考 GB/T 30419,电感耦合等离子体原子发射光谱法的精密度试验结果见附录 E。

9.2 方法检出限

方法检出限为方法空白(3.13)的标准偏差的 3 倍,该空白值由执行分析的实验室测定。

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

样品中可迁移元素的含量按公式(1)计算:

$$M = \frac{\rho \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

M ——样品中可迁移元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

- ρ ——提取液中可迁移元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 V ——提取液的体积,单位为毫升(mL);
 f ——稀释倍数;
 m ——测试试样的质量,单位为克(g)。

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—2025。
- 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 1 mol/L 盐酸溶液;
 - 去除油脂、油类、蜡或类似材料的方法。
- 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。

11 标准的实施

对于本文件实施之日前按照旧版本生产或者进口的产品,自本文件实施之日起第 13 个月开始应满足本文件的要求。

附录 A

(资料性)

背景情况和理论说明

A.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(8 mg/d)结合起来考虑。钡元素(见 A.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^[3]中的结果校正正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能接受或能避免的。

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,它作为不溶性颜料的一个结构组成而存在,诸如此类(亦见 A.4)。

A.2 范围

A.2.1 要求(见 1.3)

1.3 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。

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,则不作要求(如摇摆装置的横梁上的涂层,玩具自行车的轮胎等)。

以下原因能说明上述方法是符合逻辑的。

- 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口部的玩具都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)都考虑符合有害元素限量要求。

A.2.2 包装(见 1.4)

在 1.4 中,“除非它们构成玩具的一部分”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。

A.3 最大限量要求(见 4.1)

鉴于下列原因,可溶性钡的限量从 500 mg/kg 提高到 1 000 mg/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 400 mg/kg~600 mg/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 500 mg/kg。
- 此外,以前规定钡从玩具材料中迁移的限量 500 mg/kg 与 25.0 µg/d 的生物利用率和 8 mg/d 的玩具材料摄入量不一致;25.0 µg 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,最终选择了 500 mg/kg 的限量。这个 500 mg/kg 限量的作用是将生物利用率从建议的 25.0 µg 降低至 4.0 µg。值得注意的是,25.0 µg 这个数字已经是从小时的 50.0 µg 降下来的,这并非毒理学方面的原因,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。

造型黏土中可迁移钡的最高可接受限量水平已由 250 mg/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,即在造型黏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黏土的年龄,儿童暴露于造型黏土的情况可能低于指画颜料。

将造型黏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率和风险模型确定的可接受的安全边缘。

在造型黏土和泥胶、水晶泥及类似玩具中加入硼元素的最大限量要求,原因如下。

- 硼元素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,如某些泥胶和水晶泥玩具。
- 硼元素的主要不良影响是生殖和发育毒性,因此,为玩具中的硼元素对儿童的暴露量设置安全限量是适合的。
- 出于保护儿童健康安全的考虑,本文件参考欧盟玩具指令 2009/48/EC^[8]对玩具中硼元素的限量要求,设置造型黏土和泥胶、水晶泥及类似玩具的硼元素限量分别为 1 200 mg/kg 和 300 mg/kg。
- 对于部分具有凝胶特性的玩具材料存在难以判断是否属于水晶泥及类似玩具的情况,可根据 CEN/TS17973:2023^[8]对凝胶材料进行归类。当材料归类为材料类别 2 时,判断该材料为水晶泥及类似玩具;当材料归类为材料类别 1 时,则判断该材料为造型黏土和泥胶玩具。

A.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,但这需要更多的科学研究;欧盟玩具安全新指令 2009/48/EC^[9]并没有解决这个问题。

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室间的对比试验,并将修改程序后得到的结果与 EN 71-3^[3]中的程序得到的结果进行比较。

上述对比结果表明,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。

上述对比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他方法的灵敏度高(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^[3]的精密数据,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。

实验室应该依据 ISO/IEC 17025^[10]实施质量控制措施,以确保结果的可靠性,质量控制程序包括但不限于以下方式:

- 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。

A.5 仪器(见 6.2)

A.5.1 pH 测试仪(见 6.2.2)

pH 的测定并不限于使用 pH 计,但为确保混合液的 pH 达到 1.0~1.5 范围内(见第 8 章),应谨慎考虑 pH 测试仪的不确定度。根据以往经验,特定材料如纸和纸板,涂层和纺织物,需要调整 pH 的概率较高。

A.5.2 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 10 min),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。

A.5.3 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。

A.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“5.0 mL”测试方法的使用亦使得这样做通常并无必要。对混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标准。

注意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。

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:

- a) 生产过程中原材料的代替；
- b) 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)；
- c) 元素及其化合物从塑料基材迁移到表面涂层。

A.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涂涂层取下,并且涂层下面的基材是同等重要的。

A.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。

A.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”的玩具或部件无需进行测试,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,因此提取时无需摇动。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,上述材料无需进行测试。

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。

A.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,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、硬板、皮革和骨头等,但这并未由本文件所涵盖。

附 录 B
(规范性)
试验筛要求

试验筛的尺寸和公差要求按表 B.1 的规定。

表 B.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 C
(资料性)
测试程序的选择

表 C.1 是各种玩具材料所使用的测试程序的选择指南。

表 C.1 测试试样的试样制备和提取程序选择指南

玩具材料	相关章条号
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
其他可浸染色材料	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 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。

- a) 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 6 mm 的玩具材料时,建议试样样片的尺寸在不大于 6 mm 的前提下尽量接近 5 mm~6 mm。
- b) 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。
- c) 提取程序 8.3.2 中,用水将纸或纸板浸渍后,宜使用玻璃棒将纸或纸板捣碎,形成均匀混合物。
- d) 在其他可浸染色材料的测试程序 8.6 中,对于木材、纤维板、硬板和皮革,宜采用 8.2.1 取样程序和 8.1.2 提取程序进行取样和提取。
- e) 在试样制备程序 8.7.1.2 和 8.7.1.3 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℃。实验室应对干燥时间进行验证。在室温下干燥时,宜在通风环境下干燥 1 h 以完全去除正庚烷。
- f) 在试样制备程序 8.7.1.2 和 8.7.1.3 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:
 - 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;
 - 采用吸油纸压在去蜡后的测试试样上,吸油纸应无油脂;
 - 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。
- g) 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,宜将包裹测试试样的高保留滤纸剪成尺寸约 6 mm 大小后,先加入水将其浸渍,然后加入 0.14 mol/L 的盐酸溶液进行提取。

注:仅为提醒分析人员在试样测试中注意合理设定测试条件,并不意图对试验条件进行修改。

附录 E
(资料性)
精密度

2018 年—2022 年,与多间实验室完成了三次对涂层、塑料、蜡笔、造型黏土和水晶泥中可迁移元素的方法验证试验。分析方法均采用电感耦合等离子体原子发射光谱法,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	σ %	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	17.42	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	1.64	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
黄色造型黏土	B	13	0.00	3 130	41.3	1.32	116	149	4.77	418

表 E.1 实验室间的方法验证试验数据统计 (续)

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
蓝色水晶泥	B	13	0.00	1 430	15.4	1.08	43.2	88.8	6.21	249
表中： l ——剔除离群值后的实验室数； o ——离群值的比例； M ——结论平均值； s_r ——重复性标准差； CV_r ——重复性变异系数； r ——重复性限， $r=2.8\times s_r$ ； s_R ——再现性标准差； CV_R ——再现性变异系数； R ——再现性限， $R=2.8\times s_R$ 。										

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] European Council Directive 88/378/EEC of 3 May 1988 concerning the safety of toys (published in the Official Journal of the EC. No.L 187 of 16 July 1988)
- [3] EN 71-3 Safety of toys—Part 3: Migration of certain elements (and EN 71-3:1994/AC:2002, EN 71-3:1994/A1:2000, EN 71-3:1994/A1:2000/AC:2000)
- [4] A Mouthing Observation Study of children Under 6 Years, conducted by the US Consumer Product Safety Commission(2002)
- [5] JUBERGD.R., ALFANOK., COUGHLINR.J., THOMPSONK.M., An observational study of object mouthing behavior by young children, Pediatrics, 107, pp.135-142, 2001
- [6] GROOT M.E., LEKKERKERK M.C., STEENBEKKERS L.P.A. Mouthing behaviour of young children: An observational study, Wageningen, Agricultural University, Household and Consumer Studies, 1998
- [7] SMITH T.P., Kiss C.T. Observations of Children's Mouthing Behaviors: Baseline Frequencies and Durations, US Consumer Product Safety Commission, 1999
- [8] CEN/TS 17973:2023 Safety of toys—Categorization of slime type materials
- [9] Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 on the safety of toys
- [10] ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories