

玩具中有害化学物质的检测研究进展

梁建坤*

(广东省佛山市华测检测认证集团股份有限公司顺德分公司, 佛山 528305)

摘要: 本文全面概述了玩具中有害化学物质的检测研究进展, 首先分析了玩具中常见的有害化学物质, 包括重金属、增塑剂、甲醛及挥发性有机化合物(VOCs)等, 详细阐述了对儿童健康的潜在威胁, 随后深入探讨了玩具中有害化学物质的检测方法, 重点介绍了重金属检测的AAS、ICP-AES、ICP-MS等方法, 增塑剂检测的GC-MS、LC-MS等技术, 以及甲醛和VOCs检测的新进展。本文旨在为玩具生产企业、检测机构及政府监管部门提供有害化学物质检测方面的技术参考, 促进玩具行业的健康可持续发展, 确保儿童玩具安全无害。

关键词: 玩具; 有害化学物质; 检测

0 引言

玩具中有害化学物质的来源广泛, 涉及生产、加工、使用等多个环节。重金属如铅、镉、汞等, 作为常见的有毒元素, 极易通过玩具表面涂料、塑料部件等途径进入儿童体内, 对儿童的神经系统、消化系统、免疫系统等造成不可逆的损害; 增塑剂、多环芳烃、挥发性有机化合物(VOCs)等有害化学物质也广泛存在于玩具中, 会对儿童的皮肤、呼吸系统甚至生殖系统产生不良影响。采用科学的检测技术与方法, 对于保障儿童玩具的安全性具有重要意义。本文旨在探讨玩具中有害化学物质的检测研究进展, 以期期为玩具的安全生产和监管提供科学依据。深入研究玩具中有害化学物质的检测方法和技术, 对于保障儿童健康成长具有重要意义。

1 玩具中常见有害化学物质分析

(1) 重金属。铅是一种有毒重金属, 对儿童健康的危害尤为严重, 长期接触铅会导致儿童智力发育迟缓、注意力涣散、反社会行为增加, 还可能引起贫血、高血压、肾功能损害、免疫毒性及生殖器官的毒性。镉也是一种有毒重金属, 长期接触镉主要会导致肾脏损害, 引起钙、磷和维生素D的代谢障碍^[1]。

(2) 增塑剂。邻苯二甲酸酯类增塑剂是一种常见的增塑剂, 被广泛用于塑料制品中, 然而增塑剂具有潜在的健康风险, 可能干扰内分泌系统, 导致儿童肥胖、自闭症、男童女性化、女童性早熟等疾病^[2]。

(3) 甲醛。甲醛是一种已知的致癌物质, 长期接触高浓度甲醛可能引发儿童咳嗽、皮疹等过敏症状, 严重时甚至增加患白血病的风险。

(4) VOCs。VOCs是一类具有刺激性气味的化学物质, 长期接触可能对儿童的呼吸系统产生不良影响。VOCs能够刺激儿童的呼吸道黏膜, 导致咳嗽、喉咙不适、气喘等症状, 还可能引发炎症反应, 影响呼吸道的正常功能。长期暴露在高浓度的VOCs环境中, 儿童的呼吸系统问题可能会持续加重, 甚至导致慢性支气管炎、支气管哮喘等慢性疾病; 某些VOCs如甲醛、苯等还具有致癌性, 长期接触可能增加儿童患白血病、淋巴瘤等血液性疾病的风险^[3]。

2 玩具中有害化学物质的检测方法

2.1 重金属检测方法

在玩具重金属检测中, 常用的方法包括原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等, 不同方法各有优缺点。AAS的原子吸收带宽很窄, 谱线干扰几率小, 测定比较快速简便, 火焰原子吸收光谱法灵敏度可达 10^{-9} 到 10^{-6} 级, 石墨炉原子吸收光谱法绝对灵敏度更高, 但是测定不同元素需要更换光源灯, 操作相对繁琐, 且对于某些难熔元素, AAS的灵敏度可能不尽如人意^[4]。ICP-AES的检测范围广, 能够同时测定样品中的多种元素, 包括金属元素和部分非金属元素。灵敏度高, 能够精准测量各种变量的含量, 且稳定性好, 实验成本较低, 实施起来更加便捷; 但某些情况下, 干扰可能导致测定结果失真。相对于其他

* 通信作者: 梁建坤, 初级质量助理工程师, 研究方向为电器电子产品、纺织品、玩具等产品的有害物质VOC项目检测、数据分析与处理。E-mail: 675987065@qq.com

方法, ICP-AES 的样品处理时间可能较长。ICP-MS 的元素覆盖范围广, 大多数第一电离电位低于氩的元素都可以通过 ICP-MS 进行分析; ICP-MS 的检出限极低, 能够检测极低浓度的元素; 使用高速扫描四极杆分析仪, 可以在短时间内完成样品中的完整元素组分析; 但是 ICP-MS 设备成本较高, 可能限制其普及程度, 且对操作要求较高, 需要专业的操作人员和维护团队。例如, 许秀琴等^[5]在研究中利用 ICP-MS 技术检测了儿童玩具中的多种重金属元素, 发现该方法不仅能够快速准确地定量分析铅、镉、汞等有毒元素, 而且其检出限极低, 达到了 pg/g 级别, 提升了检测的灵敏度; 通过优化样品前处理步骤, 有效减轻基质效应对检测结果的影响, 使得 ICP-MS 技术在复杂基质玩具样品中的应用更加可靠。

2.2 增塑剂检测

气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)是玩具中增塑剂检测最常用的方法, 该技术结合了气相色谱(GC)的高效分离能力和质谱的高灵敏度、高准确度的定性定量能力, 能够准确检测出玩具中的增塑剂种类和含量。GC-MS 还可以用于检测玩具中的其他有害物质, 如多环芳烃等。液相色谱-质谱联用技术(LC-MS)也是玩具中增塑剂检测的重要手段之一, 与 GC-MS 相比, LC-MS 更适合于检测复杂基质中的增塑剂, 如含有多种添加剂的塑料玩具。LC-MS 具有高分辨率和高准确度, 能够准确识别增塑剂的分子结构, 并进行定量分析。除了 GC-MS 和 LC-MS 外, 还有其他一些检测方法也被用于玩具中增塑剂的检测, 如红外光谱分析(FTIR)、热重分析(TGA)等, FTIR 用于识别增塑剂的分子结构, 通过特征峰来判定增塑剂的种类; TGA 则用于评估增塑剂的热稳定性和热分解行为, 为增塑剂的安全性评估提供重要依据^[6]。

随着对玩具中增塑剂危害性的认识不断加深, 各国纷纷制定了严格的检测标准和法规, 比如欧盟在 2005 年颁布了关于邻苯二甲酸盐的 2005/84EC 指令, 要求所有塑胶材料的玩具和儿童产品所含 DBP、DEHP、BBP 三类增塑剂质量分数总和不得超过 0.1%; 对于可被儿童放入口中的玩具及儿童产品的塑胶材料, DINP、DIDP、DNOP 三类增塑剂质量分数总和也不得超过 0.1%^[7]。中国、美国、日本等国家也制定了相应的玩具中增塑剂检测标准和法规。同时, 随着科技的进步, 玩具中增塑剂检测技术也在不断创新和应用, 一些新型的样品前处理方法被用于提高检测的灵敏度和准确度, 如固相微萃取(SPME)、微波辅助萃取(MAE)等; 一些新型的检测仪器也被用于玩具中增塑剂的检测, 如超高效液相色谱(UPLC)、高分辨质谱(HRMS)等。新技术和新仪器的应用为玩具中增塑剂的检测提供了更加便捷、准确和高效的手段。例如, 黄永辉^[8]

在研究中采用 GC-MS 技术检测了玩具中的多种邻苯二甲酸酯类增塑剂, 并通过与实际样品中的增塑剂含量进行对比, 验证了该方法的准确性和可靠性。LC-MS 作为另一种重要的增塑剂检测方法, 也在近年来取得了显著进展, 黄理纳等^[9]开发了一种基于 LC-MS 的新型增塑剂检测方法, 具有高灵敏度和高选择性, 能够同时检测玩具中的多种增塑剂和其他有害物质, 为玩具安全检测提供了新的技术手段。

随着玩具种类的不断增多和功能的日益复杂, 样品中的基质效应也越来越严重, 增加了增塑剂检测的难度和复杂性。因此需要加强样品前处理研究, 开发新型、高效的样品前处理方法, 以减轻基质效应对结果的影响。

2.3 甲醛检测

早期的甲醛检测主要采用传统化学分析法, 比如酚试剂分光光度法、乙酰丙酮分光光度法等。这些方法操作简便、成本低廉, 但灵敏度较低, 且易受其他干扰物质的影响, 而在复杂基质如玩具样品中的甲醛检测中应用受到一定限制。GC、高效液相色谱(HPLC)等方法逐渐被应用于玩具中甲醛的检测。色谱技术具有高灵敏度、高选择性和高准确度的优点, 能够准确检测出玩具中的甲醛含量, 特别是 HPLC 法, 结合适当的衍生化试剂和检测器, 可以实现对甲醛的痕量检测^[9]。质谱联用法, 如 GC-MS、LC-MS 等, 是近年来玩具中甲醛检测的重要进展, 其不仅具有高灵敏度和高选择性, 还能够提供甲醛的分子结构信息, 有助于对甲醛进行准确定性, 同时还能检测玩具中的其他有害物质, 如增塑剂、重金属等。为了满足现场快速检测的需求, 近年来还开发了一些快速检测法, 如便携式甲醛检测仪、试纸法等, 均具有操作简便、快速便捷等特点, 但灵敏度和准确度相对较低, 仅适用于初步筛查和现场监控^[10]。

李函珂等^[11]利用 HPLC-MS 检测了玩具中的甲醛含量, 该方法具有高灵敏度、高选择性和高准确度等优点, 能够准确反映出玩具中甲醛的实际含量, 通过选择合适的衍生化试剂和检测器条件, 可以进一步提高 HPLC-MS 对甲醛的检测灵敏度和准确性; 一些新型快速检测法如便携式甲醛检测仪、试纸法等也在玩具甲醛检测中得到了初步应用, 虽然其灵敏度和准确度相对较低, 但操作简便、快速便捷的特点使其在初步筛查和现场监控中具有重要价值^[12]。

2.4 VOCs 检测

传统的玩具中 VOCs 检测方法主要包括 GC、GC-MS 等, 具有灵敏度高、选择性好、定量准确等优点, 但是也存在一些局限性, 如样品前处理复杂、检测时间较长等。随着科技的进步, 一些新型检测方法逐渐应用于玩具中 VOCs 的检测, 例如顶空气相色谱法(HS-GC)通过将样品

置于密闭容器中加热，使 VOCs 挥发至顶空部分，然后进行气相色谱分析，简化了样品前处理过程，提高了检测效率；热脱附-气相色谱法(TD-GC)、固相微萃取-气相色谱法(SPME-GC)等新型检测方法也在玩具中 VOCs 检测中得到了应用^[13]。为了满足对玩具生产过程中 VOCs 排放的实时监控需求，一些在线监测技术逐渐得到发展，能够实时、连续地监测玩具生产过程中的 VOCs 排放情况，为生产过程中的 VOCs 控制提供了有力支持^[14-17]。

例如，时丽艳等^[18]采用 HS-GC 检测了玩具捏捏乐中的 6 种苯系物 VOCs，该方法简化了样品前处理过程、提高了检测效率，且检测结果准确可靠。新型检测方法的出现为玩具中 VOCs 的快速、准确检测提供了新的技术手段和思路^[15]。刘晖等^[19]利用质子转移反应质谱(PTR-MS)技术实时监测了玩具生产过程中的 VOCs 排放情况，该方法能够实时、连续地监测多种 VOCs 的浓度变化，为生产过程中的 VOCs 控制提供了有力支持，其高灵敏度和快速响应的特点使得 PTR-MS 在玩具 VOCs 检测中具有独特优势。离子色谱法(IC)作为另一种新型检测方法，也在玩具中 VOCs 的检测中得到了初步应用，洪长迪等^[20]采用 IC 检测了玩具中的挥发性有机酸等 VOCs 成分，该方法具有高选择性、高灵敏度和良好的重现性，能够准确测定玩具中 VOCs 的含量，通过优化色谱条件和样品前处理步骤，进一步提高了 IC 对玩具中 VOCs 的检测效率和准确性。

3 结束语

综上所述，玩具中有害化学物质的检测是复杂而重要的研究领域。本文通过对玩具中常见有害化学物质的分析和检测方法的探讨，为玩具的安全生产和监管提供了有益参考。未来，随着科技的进步和检测技术的不断创新，玩具中有害化学物质的检测将更加准确、高效和便捷。

参考文献

- [1] 吕远智. 玩具中有害化学物质的检测及提高检测准确度的方法[J]. 玩具世界, 2023, (2): 49-51.
- [2] 梁伟明. 玩具中有害物化学物质检测探究[J]. 石油石化物资采购, 2024, (18): 239-241.
- [3] 贾岱. 玩具中有害化学物质检测策略[J]. 实验室检测, 2024, 2(11): 96-98.
- [4] 吕远智. 玩具安全检测问题与对策分析[J]. 模型世界,

2023, (36): 4-6.

- [5] 许秀琴, 朱勇, 杨挺, 等. 应用 ICP-MS 法测定玩具中可溶性重金属元素[J]. 分析试验室, 2007, (S1): 92-93.
- [6] 林新花, 梁海恩, 黎盈盈. ICP-MS 和 GC-MS 技术检测儿童玩具中有害化学物质[J]. 广东化工, 2020, 47(2): 160-161.
- [7] 许莹, 纪悦, 乔永成, 等. 浅谈 GB6675 与 RoHS 关于玩具中有害物质控制要求的区别[J]. 轻工标准与质量, 2023, (3): 44-47.
- [8] 黄永辉. GC-MS 法同时测定塑料玩具中 22 种邻苯二甲酸酯增塑剂[J]. 塑料科技, 2011, 39(1): 94-98.
- [9] 黄理纳, 陈阳, 蚁乐洲, 等. 气相色谱-质谱法分析玩具 PVC 塑料中的邻苯二甲酸酯增塑剂[J]. 检验检疫科学, 2005, (S1): 22-25.
- [10] 余恩其, 俞朱敏, 张莹, 等. ICP-MS 在玩具材料有害物质检测中的运用分析[J]. 化工管理, 2021, (30): 157-158.
- [11] 李函珂, 张青, 黄宁珊, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定玩具中双酚 A 的迁移量[J]. 分析测试学报, 2018, 37(10): 1244-1250.
- [12] 刘坤. 塑料儿童用品中化学风险物质高通量快速检测技术[J]. 化纤与纺织技术, 2021, 50(6): 84-85.
- [13] 刘崇华, 欧阳雨, 陈冠潜, 等. EDXRF 法快速测定玩具塑料中 8 种有害元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(3): 739-744.
- [14] 张杰聪, 温云铎, 吴晓丹, 等. 儿童玩具中重金属污染及健康风险评估[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(4): 345-353.
- [15] 刘讯. 漫谈玩具中有害化学物质检测[J]. 中国标准化, 2019, (16): 197-198.
- [16] 陈静, 李智, 阮建苗, 等. 国内外化学实验玩具安全标准的异同分析及思考[J]. 玩具世界, 2023, (3): 69-71.
- [17] 陈晓婷, 霍炜强, 黎庆兰, 等. 基于欧盟“安全门”产品通报案例分析的我国输欧玩具化学危害风险研究[J]. 中国标准化, 2022, (21): 204-210.
- [18] 时丽艳, 路亚楠, 张京京, 等. 顶空-气相色谱法测定玩具捏捏乐中 6 种苯系物[J]. 中国质量与标准导报, 2022, (3): 42-46.
- [19] 刘晖, 韩智峰, 贺祥珂, 等. 儿童用品中挥发性有机物的检测研究[J]. 中国标准化, 2019, (20): 167-168+171.
- [20] 洪长迪, 沈紫薇, 高惊涛, 等. 浅析 GB/T 41525—2022《玩具材料中可迁移六价铬的测定离子色谱法》检测方法[J]. 轻工标准与质量, 2023, (3): 99-101.