

Uncertainty Assessment of Migratable Heavy Metals in Toy Materials According to International Standard 8124-3

Qijin Chen

Shenzhen Academy of Metrology & Quality, Shenzhen, Guangdong, 518000, China

Abstract

With the rise of the popular toy "Slime" crystal mud in the market, concerns about its safety have frequently emerged. CCTV has exposed that "Slime" crystal mud contains borax, a component harmful to human health. Reports indicate that almost all "Slime" crystal mud products available on the market contain borax, which easily adheres to the skin and poses a threat to children's health. As related incidents occur frequently, consumer awareness of harmful substances in toys has increased, especially concerning migratable heavy metals that are easily ingested. Currently, there is no specific domestic regulation for toys containing boron elements, whereas international standard 8124-3 has been introduced regulatory requirements for boron. To ensure the accuracy of measurement results, we have developed a method using ICP-OES technology to detect the uncertainty of migratable heavy metals in toy materials. By analyzing the detection process of migratable heavy metals in materials using ICP-OES, including aspects such as experimental reagents, utensils, reference materials, and operators, we identified the sources of uncertainty and calculated the uncertainty of each variable, ultimately deriving the combined and expanded uncertainty of the detection results. The establishment of this method provides an important reference for ensuring toy safety and helps consumers make safer toy choices, ensuring the healthy growth of children. When purchasing toys, consumers should pay attention to the product's ingredients and quality, selecting those that have passed rigorous testing to ensure the safety and health of their children.

Keywords: *Uncertainty; ICP-OES; Toy Material; Migratable Heavy Metals*

国际标准 8124-3 玩具材料中可迁移重金属的不确定度评定

陈其金

深圳市计量质量检测研究院，广东深圳 518000

摘要: 随着网红玩具“史莱姆”水晶泥在市场上的走红，这款玩具也频频被曝出安全隐患。央视曝光了“史莱姆”水晶泥中含有硼砂，这种成分对人体健康造成危害。据报道，几乎所有市面上的“史莱姆”水晶泥都含有硼砂，这种物质极易粘附在皮肤上，对宝宝的健康构成威胁。随着相关事件频繁发生，消费者对玩具中有害物质的关注度也越来越高，尤其是容易误食的可迁移重金属。目前国内对含有硼元素的玩具并没有明确的监管标准，而国际标准 8124-3 已经新增了对硼元素的监管要求。为了确保测量结果的准确性，我们开发了一种利用 ICP-OES 技术检测玩具材料中可迁移重金属的不确定度方法。通过分析 ICP-OES 测定仪器材料中可迁移重金属的检测过程，包括实验试剂、器皿、标准物质、操作人员等方面，确定了不确定度的来源，并计算了各个变量的不确定度，最终得出了检测结果的合成不确定度和扩展不确定度。这一方法的建立为确保玩具安全提供了重要参考，有助于消费者更加放心地选择适合的玩具，保护孩子们的健康成长。消费者在购买玩具时，应注意产品的成分和质量，选择经过严格检测合格的玩具，以确保孩子们的安全和健康。

关键词: 不确定度；ICP-OES；玩具材料；可迁移重金属

引言

玩具材料的可迁移重金属危害一直是备受关注的话题。随着人们对儿童健康和安全的重视程度不断提高，对于玩具中可能存在的重金属成分的关注度也在逐渐增加。重金属是指密度大于 5g/cm^3 的金属元素，例如铅、镉、汞等，它们具有较高的毒性，长期接触或摄入可能对人体健康造成严重危害。

在玩具生产过程中，一些不法商家为了降低成本或提升产品的外观质感，可能会使用含有重金属成分的材料。这些重金属可能会通过接触或口入的方式被儿童摄入体内，对其神经系统、免疫系统和生长发育造成不可逆的损害。据统计，全球每年因为重金属中毒导致的儿童死亡人数高达数十万，可见重金属污染对儿童健康的威胁之严重。

为了确保测量结果的准确性，测量不确定度的评价很有必要。测量不确定度在检测、校准和合格评定中扮演着至关重要的角色。中国实验室合格评定委员会（CNAS）要求经过其认可的实验室必须建立测量不确定度的评定程序，并且有能力对每一项数值要求的测量结果进行测量不确定度评定^[1]。这一要求旨在确保实验室的测量结果具有可靠性和准确性。

根据 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[2]，我们对 ICP-OES 测定玩具材料中可迁移重金属的不确定度进行了测量和评定。在这项研究中，我们采用了一系列严谨的方法和步骤，确保测量过程的准确性和可靠性。通过统计分析和实验数据的对比，我们得出了玩具材料中可迁移重金属含量的测量不确定度，并将其表示出来。

通过这项研究，我们不仅深入了解了测量不确定度的评定方法，还为实验室的质量控制和质量保证提供了有力支持。这项工作的结果不仅对于实验室的日常工作具有重要意义，也为相关领域的研究和发展提供了有益的参考。通过不断探索和改进测量不确定度评定的方法，我们可以提高实验室的测量结果质量，为社会提供更加可靠和准确的数据支持。

1 实验设备及试剂

实验中使用的仪器设备分别为型号 PE AVIO500 的 ICP-OES、万分位的电子分析天平、恒温震荡水槽、移液管；对于使用的标物及试剂有优级纯的盐酸、国家标准物质研究中心 1000mg/L 的汞标准储备液、国家标准物质研究中心 100mg/L 的 As、Ba、Cd、Cr、Pb、Sb、Se、B 标准储备液；实验用水均为去离子水。

2 不确定度分析

2.1 实验原理及过程

检测方法依据 ISO 8124-3:2020/AMD.1:2023 中特定元素的测试方法。在水晶泥上移取样品，称取样品约 0.1g 放置于 25 mL 锥形瓶中，加入 5 mL 温度为 $37\pm 2^\circ\text{C}$ 的 0.07 mol/L 盐酸水溶液混合，摇动 1 min 后，检测混合液的酸度。如果 pH 值大于 1.5，则一边摇动混合液，一边逐滴加入浓度约为 2 mol/L 盐酸溶液直至混合液 pH 值达到 1.0~1.5 范围内。将混合液避光，在温度为 $37\pm 2^\circ\text{C}$ 下连续振荡 1 h，然后在 $37\pm 2^\circ\text{C}$ 下放置 1 h。接着立即用孔径为 0.45 μm 膜过滤器过滤^[3]。用 ICP-OES 测试由此得到的溶液元素的含量，计算材料中可迁移元素的含量。

2.2 数学模型

测量结果计算公式：

$$X = \frac{C \times V \times f}{m}$$

式中：X ——样品中重金属的含量（mg/kg）；

C ——样品溶液重金属浓度（mg/L）；

V ——样品萃取用盐酸体积 (mL) ;

f ——稀释因子;

m ——样品质量(g)。

2.3 不确定度来源分析和识别

从检测过程和数学模型分析, 该分析方法中不确定度主要来源于: 天平称量过程引入的不确定度 $u(m)$ 、样品萃取用盐酸引入的不确定度 $u(V)$ 、标准物质引入的不确定度 $u(s)$ 、标准曲线拟合引入的不确定度 $u(C)$ 、和样品重复性测量引入的不确定度 $u(rep)$ [4]。每一种不确定度来源又分别受不同因素的影响。

3 不确定度计算

3.1 天平称量过程引入的不确定度 $u(m)$

3.1.1 天平称量的不确定度 $u_1(m)$

根据天平的校准证书, 天平称量的扩展不确定度为 0.2 mg, $k=2$, 则 $u_1(m)=0.2/2=0.1$ mg。

3.1.2 称量重复性的不确定度 $u_2(m)$

按 A 类评定, 应用极差法计算天平称量重复性引入的不确定度 [5] 为:

$$u_2(m) = \frac{R}{\sqrt{n} \times k}$$

用天平砝码称量 9 次, $n=9$, 得极差 $R=0.3$ mg, 称量数据呈正态分布, 查表得 $k=2.97$, 代入上式得: $u_2(m)=0.0337$ mg。

以上两项合成天平称量过程引入的不确定度:

$$u(m) = \sqrt{u_1(m)^2 + u_2(m)^2} = \sqrt{0.1^2 + 0.0337^2} = 0.106 \text{ mg}$$

则其相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(m) = \frac{0.106}{100} \times 100 = 0.106\%$$

3.2 样品萃取用盐酸引入的不确定度 $u(V)$

玩具可迁移元素分析采用 5 ml 移液管加入盐酸, 其体积不确定度一般有: 容量仪器校准、测量重复性、实验室温度波动三个影响分量。

3.2.1 移液管误差引入的不确定度 $u_1(V)$

使用 5mL A 级移液管检验合格, 按 JJG196-2006 《常用玻璃量器检定规程》 [6], 最大允差为 ± 0.025 mL。按均匀分布计算不确定度为:

$$u_1(V) = \frac{0.025}{\sqrt{3}} = 0.0144 \text{ mL}$$

3.2.2 温度变化对溶液体积的影响引入的不确定度 $u_2(V)$

实验室的温度控制在 25°C , 水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 温差 $\Delta T=5^\circ\text{C}$, 则温度差异引起人体积变化的不确定度为:

$$u_2(V) = \frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.0030 \text{ mL}$$

3.2.3 移液管体积引入的不确定度 $u_3(V)$

连续 10 次向容量瓶中重复加入纯水定容至刻度，测定加入的纯水质量，并换算成水的体积，容量瓶定容体积的不确定度用 10 次测量的标准偏差 s 表示， $u_3(V)=s=0.020 \text{ mL}$ 。

以上三项合成定容引入的不确定度为：

$$u(V) = \sqrt{u_1(V)^2 + u_2(V)^2 + u_3(V)^2} \\ = \sqrt{0.0144^2 + 0.0030^2 + 0.020^2} = 0.025 \text{ mL}$$

其相对标准不确定度为：

$$u_{rel}(V) = \frac{0.025}{5} \times 100\% = 0.5\%$$

3.3 标准溶液的不确定度 $u(s)$

各元素国家标准溶液均购自国家标准物质中心，其中 Hg 的浓度为 1000mg/L；As、Ba、Cd、Cr、Pb、Sb、Se、B 浓度为 100 mg/L。依据标准溶液证书提供的不确定度和标准溶液稀释采用的容器仪器体积不确定度可计算 1mg/L 标准工作溶液的相对标准不确定度 $u_{rel}(std)$ ，结果见表 1 所列。以 1 mg/L Ba 标准溶液的相对标准不确定度为例计算如下：

国家标准物质研究中心生产的 100 mg/L Ba 标准溶液，其标准物质证书扩展不确定度为 1%，按正态分布 B 类评定可得到相对标准不确定度为： $\frac{1\%}{3} = 0.33\%$ 。实际测量时，1mg/L 工作液的配制是用 1ml 移液管吸 1ml 入 100ml 容量瓶得 1 mg/L 标准溶液。稀释后的 1 mg/L 标准溶液的相对标准不确定度：

$$u_{rel}(\text{Ba})_{1\text{mg/L}} = \sqrt{0.33\%^2 + 0.0404\%^2 + 0.0577\%^2} = 0.52\%$$

式中，0.404% 为 1 ml 单标线移液管相对不确定度，0.0577% 为 100 mlA 级容量瓶相对标准不确定度。

表 1 标准工作溶液浓度值不确定度

元素	As	Ba	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se	B
标准溶液元素浓度/mg/L	100	100	100	100	1000	100	100	100	100
标准溶液证书扩展不确定度/%	1	1	1	1	0.1	1	1	1	1
标准溶液母液标准不确定度/%	0.33	0.33	0.33	0.33	0.033	0.33	0.33	0.33	0.33
1mg/L 标准工作溶液相对标准不确定度/%	0.52	0.52	0.52	0.52	0.41	0.52	0.52	0.52	0.52

3.4 标准曲线拟合引入的不确定度 $u(C)$

ICP-OES 校准曲线的谱线发射强度数据按照线性最小二乘法拟合直线的不确定度评估公式计算工作曲线非线性引起的不确定度 $u(C)$ ，结果见表 2，其计算公式为：

$$u(C) = \frac{s}{a} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{c}_s)^2}{s_{xx}}} \quad (1)$$

其中：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m [Y_{ij} - (ac_{si} + b)]^2}{mn - 2}} \quad (2)$$

$$\bar{c}_s = \frac{\sum_{i=1}^n c_{si}}{n} \quad (3)$$

$$s_{xx} = \sum_{i=1}^n (c_{si} - \bar{c}_s)^2 \quad (4)$$

式中： a ——线性方程斜率；

p ——样品重复测量的次数， $p=2$ ；

m ——标准溶液重复测量次数；

n ——标准溶液测量个数；

c ——线性方程计算出的元素溶液浓度；

$\bar{c}_s$ ——元素系列标准溶液的平均浓度；

c_{si} ——元素系列标准溶液浓度；

Y_{ij} ——标准溶液浓度点的测定值；

s_{xx} ——标准溶液浓度残差的平方和。

表 2 工作曲线非线性引起的不确定度计算结果

元素	As	Ba	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se	B
待测溶液元素浓度/mg/L	0.5	20	1.5	1.2	1.8	1.8	1.2	10	1.8
标准曲线的非线性引入的不确定度 $u(C)\%$	0.0037	0.134	0.034	0.028	0.055	0.0113	0.022	0.04	0.014
标准曲线拟合引入的相对不确定度 $u_{rel}(c)\%$	0.74	0.67	2.27	2.33	3.06	0.1786	1.83	0.40	0.78

3.5 重复测量的标准不确定度 $u(rep)$

表 3 数据是对同一样品 5 次重复测量的结果，测量覆盖本方法的全过程，即从样品制备、称取样品、样品的提取、定容、上机测定和计算结果。

表 3 重复测量样品中各元素的测量数据

次数	1	2	3	4	5	平均值
Ba 样品中浓度 X, mg/L	84.7	81.1	85.1	84.3	104	87.8
Cd 样品中浓度 X, mg/L	176	178	177	174	172	175
Cr 样品中浓度 X, mg/L	199	182	180	188	185	187
Pb 样品中浓度 X, mg/L	66.8	62.5	60.1	63.2	60.8	62.7
Sb 样品中浓度 X, mg/L	88.4	88.0	87.2	87.1	99.7	90.1
B 样品中浓度 X, mg/L	144	138	142	138	137	140

测定数据呈正态分布，按 A 类评定，根据贝塞尔法，各元素的 $u(rep)$ 计算结果见表 4，计算公式如下：

$$u(rep) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \times \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

式中： n ——重复测量次数；

x_i ——第 i 次测试结果；

$\bar{x}$ —— n 次测试结果的算术平均值

表 4 重复测量引起的不确定度计算结果

元素	Ba	Cd	Cr	Pb	Sb	B
$u(rep)$	9.17	2.45	7.47	2.62	5.41	3.04
$urel(rep)/\%$	10.44	1.40	3.99	4.18	6.00	2.17

4 结论

本研究详细阐述了使用国际标准 8124-3 不确定度评定方法评定玩具材料中可迁移重金属含量。通过对各分量的相对不确定度进行比较,可以发现称量过程和萃取过程引入的不确定度相对较小,而标准曲线非线性和测量重复性引入的不确定度较大。具体来说,标准曲线非线性引入的不确定度可以通过提高标准溶液配制时的精确度来降低。这意味着在实验过程中,需要采取更精准的操作,确保标准曲线的线性度,从而减少不确定度的影响。另一方面,测量重复性引入的不确定度可以通过规范统一操作来尽可能降低。这包括严格执行实验操作规程,减少人为因素对实验结果的影响,提高实验数据的可靠性和可重复性。

总的来说,深入探讨玩具材料中可迁移重金属含量测定不确定度评定方法,对于确保实验结果的准确性和可靠性至关重要。通过细致分析各分量的不确定度来源,并采取相应措施降低不确定度的影响,可以提高实验结果的精确度,保证实验数据的科学性和可信度。

参考文献

- [1] 霍巨垣. 火焰原子吸收光度法测定玩具涂层中铅的不确定度评定[J]. 广东化工,2011.
- [2] JJF 1059.1-2012.测量不确定度评定与表示[S].
- [3] GB 6675.4-2014. 玩具安全 第 4 部分:特定元素的迁移[S].
- [4] 张梦瑶. "EN16711-2 可萃取重金属测量不确定度评定." 纺织标准与质量 6(2019).
- [5] 丁卯, 薛晓康, 林建. ICP-OES 测定塑料中 4 种元素的不确定度评定[J]. 山东化工, 2017.
- [6] JJF196 — 2006. 常用玻璃量器检定规程[S].