

## 谱临晟形态解决方案之六价铬篇

### 广州谱临晟科技

广州谱临晟科技是一家专注元素形态分析的一家高科技公司，对六价铬，砷形态，汞形态等元素形态有比较深入的研究。为众多化学实验室提供相关的解决方案，得到商检、疾控、质检、农检、环境、食检、粮油实验室的一致好评，同时众多商业实验室，如：SGS、ITS、BV、TUVSUD、CTI、CTT、STC、CMA亦采用谱临晟的技术方案，应对法规更新带来的技术难题，为我国的出口商品满足当地法规提供技术支持。谱临晟一贯秉持“Make hard things easy”的理念，为众多实验室提供出色的技术方案。

### 认识六价铬

六价铬为吞入性毒物/吸入性极毒物，皮肤接触可能导致敏感；更可能造成遗传性基因缺陷，吸入可能致癌，对环境有持久危险性。但这些是六价铬的特性，铬金属、三价或四价铬并不具有这些毒性。六价铬是很容易被人体吸收的，它可通过消化、呼吸道、皮肤及粘膜侵入人体。有报道，通过呼吸空气中含有不同浓度的铬酸酐时有不同程度的沙哑、鼻粘膜萎缩，严重时还可使鼻中隔穿孔和支气管扩张等。经消化道侵入时可引起呕吐、腹疼。经皮肤侵入时会产生皮炎和湿疹。危害最大的是长期或短期接触或吸入时有致癌危险。

### 关于消费品领域六价铬法规

我国是贸易大国，自从加入了WTO，中国在国际贸易上表现非常活跃，与国外贸易上互通有无。由于中国的商品物美价廉，面对贸易逆差西方各国对我们国家的出口商品竖起来一道道技术壁垒。在消费品领域，各国对六价铬的管控都非常严格，RoHS六价铬的限值为1000ppm，

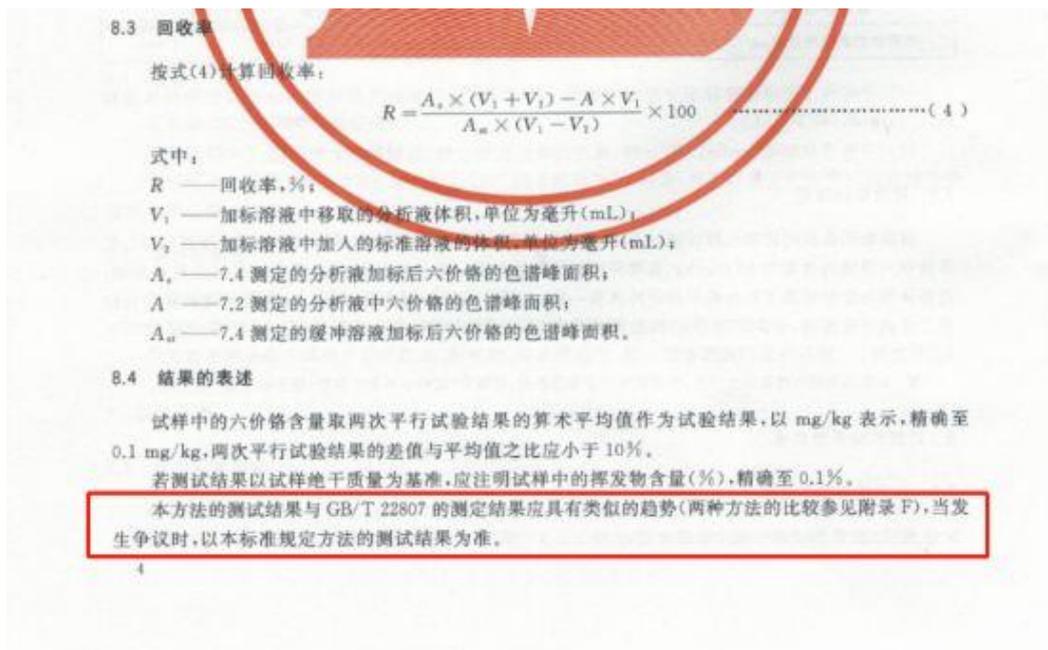
对应检测标准为 IEC62321:2017；皮革六价铬为 3ppm，对应的检测标准为 ISO17075-1:2017 和 ISO17075-2:2017；玩具六价铬的限值，I 类玩具 0.02ppm，二类玩具 0.005ppm，III 类玩具 0.053ppm，对应检测标准为 EN71-3:2019。

## 皮革和毛皮六价铬

皮革制品因为六价铬超标，出口召回案例常有发生。2017 年 5 月国际标准化组织更新和增加两个关于皮革六价铬的检测标准 ISO15075-1(UV 法)和 ISO17075-2(色谱法)。据统计，在快速预警系统 (RAPEX) 发布召回的鞋类产品通报中，因为六价铬含量超标 (欧盟标准中皮革六价铬的限值为 3mg/kg) 被召回的占比达 81%。为了与国际检测标准接轨，降低我国企业因为六价铬超标而发生货物召回事件的风险，在 2017 年 8 月，广州谱临晟等单位接到国家皮标委的任务：起草“皮革和毛皮 化学试验 六价铬含量的测定：色谱法”。谱临晟接到任务后，快速做出响应，收集行业信息、了解目前对于皮革六价铬的检测遇到的难题，研究对策，制定实验路线。经过三个月的技术攻关，谱临晟做了大量的皮革样品的实验，摸清楚皮革的基体，确定提取方案、仪器条件，解决了皮革六价铬存在颜色干扰、回收率低等技术难题。

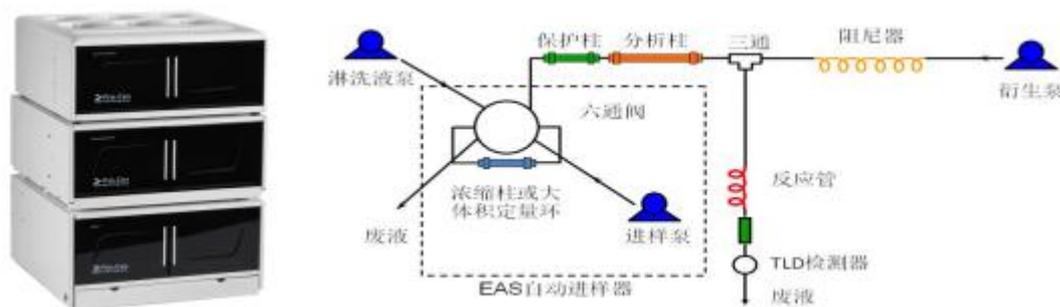
## 皮革和毛皮六价铬含量的测定标准发布

2019 年 12 月 31 日，国家市场监督管理总局和国家标准化管理委员会联合发布 GB/T38402-2019 色谱法测定皮革六价铬含量。此次皮革和毛皮六价铬含量的测定发布了两个方法分别是 GB/T22807-2019 分光光度法和 GB/T38402-2019 色谱法。**值得注意的是，这两个手段检测皮革和毛皮六价铬含量 (当一些样品存在有颜色干扰，或者脱色效果不佳，或回收率不好) 而发生争议时，以 GB/T38402-2019 标准方法结果为准。见下图：**



GB/T38402-2019 附录 D 技术路线

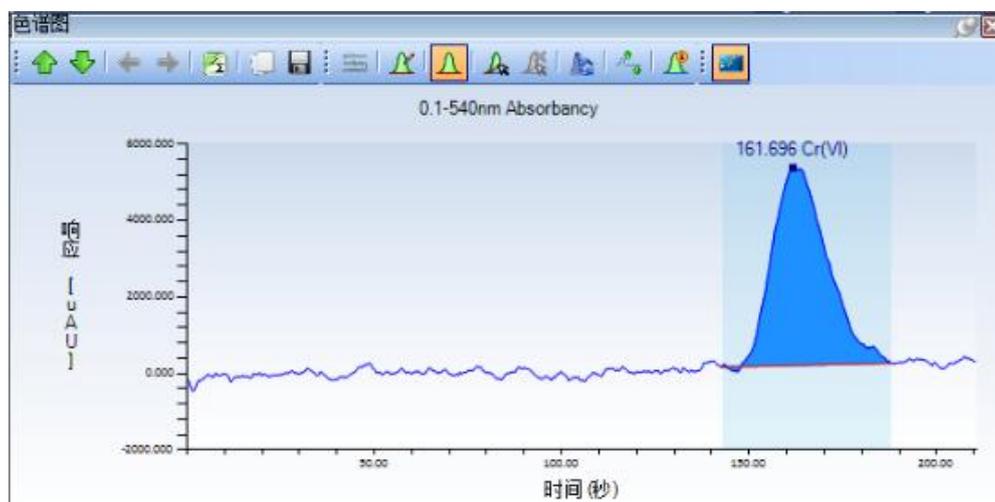
附录 D 是采用离子色谱柱后衍生法测定六价铬，原理示意图如下：



样品经过前处理后，溶液过滤至把进样小瓶，自动进样器把待测样品吸到定量环，淋洗液泵输送淋洗液把定量环的样品推到阴离子交换色谱柱，经过色谱分离，衍生泵输送二苯卡巴肼与六价铬反应显色，TLD 检测器在 540nm 进行检测，保留时间定性，峰面积定量。



## 前处理后的皮革样品



0.1ppb 六价铬标准溶液色谱图

GB/T38402-2019 检测六价铬含量，前处理提取后可以直接上机，无需脱色，实验表明不脱色的情况下回收率良好，在 90%-110%。该法具有简单便捷、分析速度快、抗干扰能力强等优点。