

EN1811:2023 欧盟镍释放量检测标准更新解读

张烨雯 罗晶 王佳琦

(上海海关机电产品检测技术中心)

摘要: EN1811作为欧洲检测仿真饰品及其他接触皮肤的产品中镍释放量的主要标准之一,是欧盟对此类产品重要的技术壁垒。2021—2022年我国出口欧盟的仿真饰品中,有相当一部分由于不符合该标准而被拦在欧盟市场之外。2023年2月欧洲标准化委员会(CEN)发布了新版标准EN1811:2023,取代EN1811:2011+A1:2015。本文主要介绍了EN1811:2023相对于旧版标准的主要变更内容,为中国仿真饰品等产品出口企业提供技术指导,使其充分了解新版标准的变化,确保出口产品符合欧洲新版标准的技术要求。

关键词: 仿真饰品, EN1811, 镍释放量, 新旧标准差异

DOI编码: 10.3969/j.issn.1674-5698.2023.12.016

Interpretation of the New Version of EN 1811 for the Detection of Nickel Release

ZHANG Ye-wen LUO Jing WANG Jia-qi

(Technical Center for Mechanical and Electrical Product Inspection and Testing of Shanghai Customs District)

Abstract: EN1811, as one of the main European standards for the detection of nickel release in imitation jewelry and other products intended to come into direct and prolonged contact with the skin, is an important technical barrier for such products in the EU. In 2021-2022, a considerable part of the simulation jewelry products exported to the EU are blocked outside the EU market because they do not meet the standard. The European Committee for Standardization (CEN) issued a new version of EN 1811 in February 2023, replacing EN 1811:2011+A1:2015. This paper mainly introduces the main changes of EN 1811:2023 compared with the old version, to provide technical guidance for Chinese export enterprises of imitation jewelry and other products, so that they can fully understand the changes of the new standard, to ensure their export products meet the new standard.

Keywords: imitation jewelry, EN1811, nickel release, difference between old and new versions

镍是人体必需元素,也是致敏元素,长期接触人体皮肤可能导致过敏并引发皮肤炎症,严重的可能致癌^[1-5]。因此限制某些制品上镍金属的使用是十分必要的。

欧盟于1994年6月30日发布了94/27/EC指令^[6],限制镍的使用,主要限制2个方面:(1)用于皮肤

穿孔部位(如:穿孔耳朵)的制品的镍总量;(2)与皮肤长期接触的制品的镍释放量。随后发布了3项协调标准:EN1810:1998《皮肤穿孔制品—火焰原子吸收光谱法测镍含量的参考测试方法》、EN1811:1998《直接长久接触皮肤的制品中的镍释放量参考测试方法》和EN12472:1998《磨损腐蚀

作者简介: 张烨雯, 工程师, 主要从事轻工产品检验和标准研究。

模拟法测镀层制品的镍释放量》，明确了制品中镍总量和制品表面镍释放量的定量分析方法。

2004年9月27日欧盟通过了2004/96/EC指令^[7]，对用于皮肤穿孔部位的制品的限量要求进行修订。该指令不再对用于皮肤穿孔部位的制品的镍总量提出要求，但要求其表面镍释放量小于0.2 μg/cm²/week（迁移限量）。

2006年12月18日欧盟发布第1907/2006/EC号法规，关于化学品的注册（R）、评估（E）、授权（A）和限制，被称为REACH法规^[8]。REACH法规附录17《限制物质清单》中对镍及其化合物限量作出要求，其第27类管控物质第1条规定如下。

镍及其化合物不得用于：

(1) 镍释放量大于等于0.2 μg/cm²/week（迁移限量）的用于皮肤穿孔部位（如：穿孔耳朵）的耳钉或其他类似制品。

(2) 镍释放量大于0.5 μg/cm²/week的长期接触皮肤的制品，如：

—耳环；

—项链、手镯和手链、脚链、戒指；

—手表壳、表带和带扣；

—铆扣、搭扣、铆钉、拉链和金属标牌等用于服装上的制品。

(3) 对于在(2)中列出的含镀层但镀层无镍的制品。至少2年内满足在正常使用情况下，这些制品长期接触皮肤的部位镍释放量不超过0.5 μg/cm²/week，允许豁免。

REACH法规同时规定欧洲标准化委员会发布的标准可用于检测制品是否满足该条款要求，EN1811标准即是该条款的协调标准之一^[9]。

本文对EN1811:2023中的变化进行了较为详细的比较和分析，并讨论了新的测试流程和技术。

1 EN1811:2023标准概述

2023年2月22日欧洲标准化委员会（CEN）发布了新版标准EN1811:2023^[10]，取代EN1811:2011+A1:2015^[11]。该标准不仅适用于首饰和手表的表带，也适用于其他与皮肤长期接触的金

属制品，如：衣服、鞋子、手机或皮带扣上的金属部件。EN1811:2023目前已全面生效，欧盟按照2023版标准对进入欧盟市场的仿真饰品等制品进行管控。新标准在试验方法上更具可操作性。

2 标准主要技术变化

EN1811:2023沿用了EN1811:2011+A1:2015的框架，标准名称和章节设置上基本与旧版标准保持一致，并修订完善了术语定义、试验方法、判定要求等条款。其他主要变化总结如下。

2.1 术语与定义

(1) 取消了3.1表带固定条（Barrette）、3.8表冠（watch crown），新增3.3表面处理（surface finish）、3.5拆卸（disassemble）。

表面处理指的是表面的外观和纹理，用光洁度或粗糙度表征。按照粗糙度减小的顺序，典型的表面处理有以下几种：切割、机加工、拉丝、哑光、缎面、镜面或抛光。我国目前已不使用光洁度，仅用粗糙度描述表面处理情况。

拆卸是指将样品分离至零件，但不损坏这些零件及零件表面。

(2) 增加了均质材料的说明，明确镀层不是均质材料。

2.2 测试原理

镍释放量的测试原理是模拟试样与皮肤接触7天后所释放的可溶镍含量。具体操作是将试样不受干扰地在30℃的人工汗液中放置一周，再用适当的分析方法测定溶液中可溶镍的浓度。新标准强调了浸泡过程是不受干扰的（undisturbed）。又补充说明：有镀层但镀层无镍的试样首先应按照EN12472进行测试，然后再根据本标准测试。

目前EN12472最新版是EN12472:2020《加速磨损腐蚀模拟法测镀层制品的镍释放量》^[12]，该标准只适用于有镀层但镀层无镍的试样，是用来模拟经长久使用后表面镀层已磨损腐蚀的试样镍释放量的情况。由于未经使用的样品表面有无镍镀层保护，直接按照EN1811测试，检测出镍释放量阳性的可能性较低。考虑样品在实际使用过程中表

面镀层会有磨损腐蚀，此时被镀层覆盖的基材可能不会有暴露并释放镍的风险。

2.3 试样测试面积的定义与测量

(1) 试样测试面积的定义指出，只有接触皮肤和/或用于皮肤穿孔部位的试样表面需要测试，新标准明确无镍镀层及其他被涂敷的部分不计入试样测试面积。

(2) 试样测试面积的测量中规定了可以通过描绘试样表面轮廓来测定，如果无法描绘轮廓，试样测试面积可以用近似几何形状来估算，如：圆形、三角形、正方形等。

(3) 试样被涂敷的部分中补充说明：如果试样接触皮肤部分的表面与整个试样的表面一致，则整体进行测试，无需涂敷不接触皮肤部分。

2.4 试样表面的涂敷

根据试样测试面积的定义，引入蜡与漆的使用，用来涂敷于试样非测试表面，防止镍的逸出。为了改善蜡的附着力并更好地遮盖裂缝裂纹，新标准在条款5.9蜡与漆中增加了两条说明：

- (1) 当使用蜡时，将试样浸入熔融蜡中；
- (2) 当使用漆时，可能需要使用2~3层漆。

2.5 样品前处理及镍释放过程

(1) 前处理补充要求。一个样品如果有多个试样，应分别浸泡。为使试样测试表面充分与人工汗液接触，条款6.5增加了说明：可以使用线悬挂试样。接触是否充分会直接影响最终检测结果。

(2) 放宽人工汗液配制时间。人工汗液的主要成分是氯化钠、尿素和DL-乳酸，再用氢氧化钠调节其pH值至 6.5 ± 0.5 的范围内，模拟人体汗液的pH值。镍释放量的大小与人工汗液的pH值密切相关，而人工汗液的pH值会随着时间而增大，因此标准对其配制时间有十分严格的规定。原标准规定是当日(daily)配制，新标准修改为24小时内(the last 24h)，限制略微放松，更科学，也更灵活。

(3) 放宽人工汗液添加量。原标准中人工汗液的添加量是根据试样测试面积 1cm^2 添加1mL，并要求测试表面完全浸没在人工汗液中。在实际工作中，常会碰到形状不规则的试样，无法满足原标准要求在不破坏试样完整性的情况下将试样表面完

全浸没。新标准考虑到了这一问题，规定只要实际情况允许，尽量按照 1cm^2 表面积添加1mL人工汗液的比例进行。为满足试样表面完全浸没的要求，必要时允许使用更多的人工汗液。

(4) 极小表面积试样的补充要求。为了满足最小测试面积(0.2cm^2)的要求，对极小表面积的试样允许在容器中放置多个。新标准强调：在这种情况下，要注意试样之间相互不能接触。其出发点同样是为了使测试表面与人工汗液充分接触。

(5) 修改了冲洗过滤要求。浸泡168h后需取出试样。原标准是不允许冲洗试样的。新标准修改为：为完全收集释放溶液，需要用少量人工汗液冲洗试样并收集。对释放液的处理，原标准建议尽量避免使用过滤，而新标准修改为：可以使用膜过滤器过滤释放溶液后再定容，以免堵塞仪器。冲洗试样并收集冲洗溶液是很多试验的通用做法，有助于准确测定待测对象的值。膜过滤器的使用，是考虑了实际情况。有些试样经人工汗液浸泡后产生白色、褐色物质，经冲洗后收集的溶液为悬混液，如果不经过滤，极易堵塞精密的分析仪器。

2.6 取消质控试样

新标准取消了质控试样相关条款。早在EN1811:1998^[13]中就引入了参考物质(Reference Material)，初衷是为了帮助实验室取得可接受的精密度。参考物质是一个金铜镍锌合金制成的圆片，其金含量高达76%。每次使用前均需用砂纸打磨表面。在EN1811:2011^[14]中，参考物质被质控样品(Quality control samples)替代，并严格规定质控样品只能使用一次，这使得实验成本大幅增加。新版标准条款9.2中提到，2008年开展的实验室间比对结果显示，该标准测量不确定度为46%。较大的不确定度弱化了质控样品的作用，而高昂的测试成本极大增加了企业的负担，不利于该标准的普及。

2.7 判定要求

(1) 在判定要求里补充说明：当样品有多个试样时，每个试样的镍释放量都必须符合其迁移限量，只要有一个不符合，就是不合格样品。

以耳钉为例(如图1所示)，一个耳钉样品通常可以分为3个部分：前端装饰物、耳针及耳针座(如

图2所示)。这3部分即为3个试样。前端装饰物及耳针座属于长期接触皮肤类,符合REACH法规附录17第27类管控物质的B类,其限量要求为 $0.5\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$;耳针属于皮肤穿孔类,符合REACH法规附录17第27类管控物质的A类,限量要求为 $0.2\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ 。该耳钉若要投放市场,必须满足前端装饰物、耳针及耳针座3部分符合各自的限量要求。

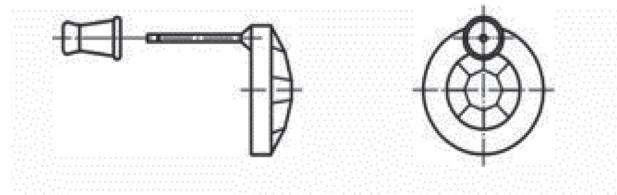
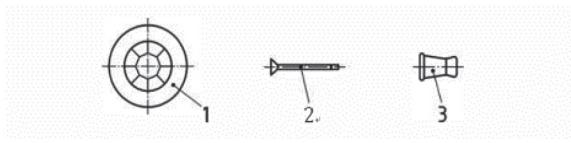


图1 耳钉结构图



1——前端装饰物 2——耳针 3——耳针座

图2 耳钉零件图

(2) 该条款也声明了本标准镍释放量的单位由原标准 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ 变更为微克每平方厘米每周($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{week}^{-1}$),但是数学意义等同于REACH法规中的 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ 。

(3) 该条款概述了2008年根据ISO 5725系列对该测试方法进行了实验室间比较结果。15个实验室测定了3种不同含镍材料的镍释放量。该试验得到的测量不确定度为46%。因此,对不同迁移限量的试样,确定其方法限量,与原标准的差异见表1。

2.8 附录B

(1) 原标准的附录B因参考试片的取消而整章取消,原标准附录C前移为附录B。

(2) 新标准附录B中明确当表面镀层中不确

定是否含镍时,应使用两种测试方法(即EN1811结合磨损腐蚀模拟法EN12472,以及不结合EN 12472)。同时附录B以表格形式总结了各种样品的制备流程,并增加了示例,比原标准更简单明了。

(3) 每个单独的试样须符合长期接触皮肤时镍释放量的限值要求。可以通过拆卸、切割或涂敷的方式,获得均质的试样。

(4) 增加了手表完整的样品制备和测试流程图。

3 新旧标准差异

EN1811新旧标准差异见表2。

新标准EN1811:2023的细节修订项很多,需要使用者仔细研读并掌握。

4 结语

EN1811从1998年发布至今,欧洲标准化委员会前后进行了4版修订,分别为EN1811:1998+A1:2008、EN1811:2011、EN 1811:2011+A1:2015以及EN1811:2023。标准的修订是对检测方法持续更新与完善,使技术要求更具体、标准的实施和应用更加人性化。如:取消了质控试样、计算测试面积可采用近似形状估算、可以使用线悬挂试样、放宽了人工汗液的配制时间、放宽了人工汗液的添加量、补充了极小表面积样品的浸泡要求等。从EN1811:2023标准主要技术变化可以发现,我国出口企业应重点关注产品使用的材质、工艺及镀层质量。我国出口企业在产品设计生产时,不能仅考虑产品的美观和装饰性,还应紧跟欧盟的标准动向,及时掌握新要求和新方法,提高自身产品质量,确保满足出口国家或地区要求,才能避开此类技术壁垒,促进我国产品顺利出口。

表1 判定要求差异表

迁移限量	方法限量	不合格要求(原标准)	不合格要求(新标准)
$0.5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$	$0.88 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$	$\geq 0.88 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$	$> 0.88 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$
$0.2 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$	$0.35 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$	$\geq 0.35 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$	$\geq 0.35 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$

表2 新旧标准差异对比表

序号	条款	项目	主要差异
1		引言	镍释放量的单位更改为“ $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$ ”（等同于REACH法规中所使用的单位“ $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ ”）
2	3	术语与定义	取消了原标准3.1表带固定条(Barrette)、3.8表冠(watch crown)，增加了3.3表面处理(surface finish)、3.5拆卸(disassembly)
3	3.1	均质	修改了均质的定义，并明确了镀层材料不是均质的
4	4	测试原理	增加了含无镍镀层的试样应先按照EN12472进行测试
5	5.5	氢氧化钠	增加了“允许使用1mol/L氢氧化钠即用溶液”和“允许使用0.1mol/L氢氧化钠即用溶液”的说明
6	5.6	盐酸	增加了“允许使用0.1mol/L盐酸即用溶液”的说明
7	5.9	蜡或漆	增加了2条注释： 1) 当使用蜡时，将试样浸入熔融蜡中； 2) 当使用漆时，可能需要使用2~3层漆
8	6.5	带盖容器	1) 增加了使用丝线进行悬挂的描述； 2) 允许使用一次性容器
9	7.1	试样的数量	将原标准条款8.3.4试样的数量提前至条款7.1，并说明了需要3个平行样品的理由
10	7.2.1	试样测试面积的定义	明确无镍镀层及其他被涂敷的部分不计入试样测试面积
11	7.2.2	试样测试面积的测定	条款补充了在无法描绘试样表面轮廓的情况下，可以用近似几何形状来估算
12	8.1	人工汗液的配制	修改人工汗液配制时间为24小时内
13	8.2	释放程序	1) 放宽人工汗液添加量； 2) 增加了使用人工汗液冲洗试样的说明； 3) 允许过滤释放液
14	9.2.2.	判定要求	1) 明确当同一样品的多个试样进行测试时，每个样品的镍释放量均须符合迁移限值第9.2.2.1条； 2) 对于迁移限值为 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$ 的样品，将镍释放量结果判定的限值从 $< 0.88 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$ ，修订为 $\leq 0.88 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{week}^{-1}$
15	10	测试报告	更新了测试报告要求，根据测试申请者要求，测试报告中可包括试样测试面积和所用测试溶液体积
16			删除了对质控试样(参考试片)的要求
17	附录B	测试前准备	1) 明确当镀层中不确定是否存在镍时，应使用两种测试方法(即EN1811结合磨损和腐蚀模拟法EN12472，以及不结合EN12472)； 2) 以表格形式总结了各种样品的制备流程，并增加了示例。 3) 每个单独的试样须符合长期接触皮肤时镍释放量的限值要求。可以通过拆卸、切割或涂敷的方式，获得均质的试样； 4) 增加了手表完整的样品制备和测试流程图； 5) 条款B5.1.2增加了由绞丝或编织制成的试样的表面积计算说明； 6) 取消了原标准附录C.6测试镍释放量的推荐测试容器

参考文献

- [1] 韦友欢,黄秋婵,苏秀芳.镍对人体健康的危害效应及其机理研究[J].环境科学与管理,2008 (09):45–48.
- [2] 杨素莲,张云青,谢淑霞,等.健康人群镍斑贴试验研究[J].中国美容医学,2016,25 (04):52–53.
- [3] Calogiuri GF,Bonamonte D, Foti C, et al. Nickel Hypersensitivity: A General Review on Clinical Aspects and Potential Co-Morbidities[J]. Journal of Allergy & Therapy, 2016,11 (1):1–6.
- [4] 袁军平,李卫,王昶,等.首饰镍过敏问题评述[J].黄金,2012,33 (03):7–10.
- [5] Rui F, Bovenzi M, Prodi A,et al. Nickel, chromium and cobalt sensitization in a patch test population in north-eastern Italy (1996–2010) [J]. Contact dermatitis, 2012, 68 (1): 23–31.
- [6] European Parliament and Council Directive 94/27/EC of 30 June 1994 amending for the 12th time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations[EB/OL]. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1994/27/oj>.
- [7] Commission Directive 2004/96/EC of 27 September 2004 amending Council Directive 76/769/EEC as regards restrictions on the marketing and use of nickel for piercing post assemblies for the purpose of adapting its Annex I to technical progress (Text with EEA relevance) [EB/OL]. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2004/96/oj>.
- [8] Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC[EB/OL]. <http://data.europa.eu/eli/reg/2006/1907/oj>.
- [9] Commission Communication in the framework of the implementation of Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) (Publication of titles and references of European standards under entry 27 (nickel) of Annex XVII to REACH) (Text with EEA relevance) 2023/C 80/06[EB/OL]. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.C._2023.080.01.0054.01.ENG&toc=OJ%3AC%3A2023%3A080%3ATOC.
- [10] EN1811: 2023, Reference test method for release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin [S].
- [11] EN 1811:2011+A1:2015, Reference test method for release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin [S].
- [12] EN 12472:2020, Method for the simulation of accelerated wear and corrosion for the detection of nickel release from coated items [S].
- [13] EN1811:1998, Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin [S].
- [14] EN1811:2011, Reference test method for release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin [S].