

Metales pesados en juguetes

Los juguetes deben ser seguros. Esto es lo que prescribe la directiva europea 88/378/CEE, en la que se establecen claramente los valores límite para algunas sustancias como el arsénico, plomo, cadmio o antimonio. El contenido de metales pesados en juguetes sólo se permite en cantidades que no sean dañinas para los niños. Precisamente en los últimos meses, la prensa internacional ha denunciado varios casos de juguetes con cantidades peligrosas de metales pesados. A medida que se denuncian más casos, aumenta la inseguridad de los consumidores, por lo que a los fabricantes les conviene establecer un sistema de control de calidad sin brechas.

De la trituración al análisis

La **espectrometría de absorción atómica (AAS)** es especialmente apropiada para el análisis de metales pesados en plásticos, por ser una técnica fácil y económica que proporciona resultados exactos y precisos. Como normalmente en la AAS sólo pueden analizarse sustancias disueltas, las muestras tienen primero que triturarse y luego ser sometidas a una digestión. Por lo general, la preparación de la muestra toma mucho más tiempo que el análisis en sí, además de ser una fuente de errores que no debe subestimarse. Si una muestra es triturada o picada con una tijera o un picatodo de cocina, puede tenerse por seguro que los resultados estarán falsificados por contaminación cruzada.

En este artículo describiremos los pasos exactos a seguir para preparar correctamente una muestra hasta la obtención de los resultados, tomando como ejemplo una muñeca. Para comprobar la correcta realización del procedimiento, se analizarán además materiales de referencia disponibles en el mercado.



MOLINO DE CORTE DE ALTO RENDIMIENTO SM 2000

- Material de entrada: blando, semiduro, tenaz, elástico, fibroso
- Granulometría de entrada: < 60 x 80 mm
- Granulometría final: 0,25-20 mm



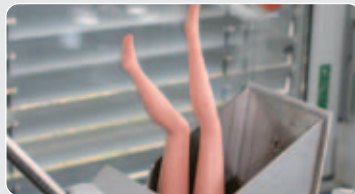
MOLINO MEZCLADOR MM 400

- Material de entrada: duro, semiduro, blando, frágil, elástico, fibroso
- Granulometría de entrada: ≤ 8 mm
- Granulometría final: ~ 5 µm

Trituración preliminar y molienda fina de la muestra



SM 2000



Antes de comenzar con la preparación de la muestra, ésta debe desarmarse y sus piezas clasificarse en tres grupos de análisis diferentes: cuerpo, cabello y ropa.

Primero se somete el cuerpo de la muñeca a una trituración previa hasta que alcance una granulometría de 3-4 mm. Para esta tarea es ideal nuestro **molino de corte de alto rendimiento SM 2000**, que con sus listones de corte de metal duro y su potente motor reduce incluso mezclas de materiales muy heterogéneos. Seguidamente se realiza una división de la muestra en fracciones representativas con el divisor de muestras PT 100, un aparato altamente exacto. Se toma una de las fracciones y se somete a molienda fina, la cual puede realizarse de manera muy efectiva en el **molino ultracentrífugo ZM 200**. Este aparato muele rápida y cuidadosamente la muestra alcanzando

Digestión por microondas



© CEM GmbH

La digestión por microondas es el paso intermedio entre la preparación mecánica de la muñeca y el análisis final de ésta en estado líquido. El objetivo principal de la digestión es la descomposición total de la muestra para obtener una solución que contenga todos los elementos o compuestos de interés inalterados en cantidad. Las sustancias inorgánicas deberían transformarse por completo en componentes solubles, y las orgánicas mineralizarse por completo.

Antiguamente, se acostumbraba a dejar la muestra cocinando por varias horas sobre una placa calefactora en ácidos minerales concentrados, un procedimiento poco eficiente y que hoy en día ya no se emplea. Los sistemas modernos de digestión por microondas, al contrario, pueden disolver muestras sólidas en un tiempo muy corto. Esto es posible gracias al calentamiento directo de la solución por las microondas, al enfriamiento rápido después de la digestión, y a que los ácidos de la digestión alcanzan temperaturas muy por encima de su punto de ebullición normal.



© CEM GmbH

Para el análisis de elementos traza, el sistema de digestión debe además cumplir con los siguientes requisitos:

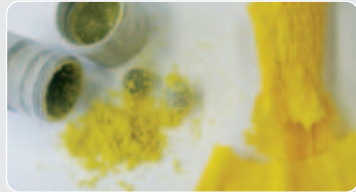
- La digestión debe ser **fácil** de realizar, es decir sin mucho esfuerzo ni un gran despliegue técnico.
- La digestión debe ser **segura**, el aparato empleado debe contar con una serie de dispositivos de seguridad.
- La digestión debería estar óptimamente **adaptada al proceso completo de análisis**, de tal manera que los ácidos de digestión no cambien la estructura de la matriz entrando en su composición.
- El registro y control de los parámetros de digestión debería ser posible, para poder garantizar la **reproducibilidad de las condiciones de digestión**.

De cada grupo de análisis se toman aprox. 500 mg de muestra molida y se mezcla cada fracción con 10 ml de ácido nítrico en un recipiente de digestión respectivo. Luego se inicia la digestión desde la PC. La temperatura de las muestras es medida continuamente y regulada en función del desarrollo de la reacción. Esto puede observarse simultáneamente en el perfil de la digestión. Después de **sólo 30 minutos**, las muestras han sido descompuestas y puede agregárseles agua hasta que alcancen el volumen nominal requerido para el análisis espectroscópico.

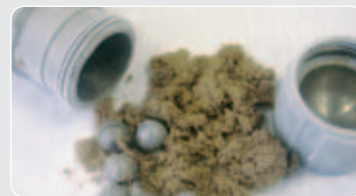
granulometrías inferiores a los 200 μm . Como **aditivo de molienda** puede emplearse **hielo seco**, que mejora las propiedades de fractura del material y evita que las sustancias volátiles se pierdan por el calor producido por la fricción.



Para el **cabello y la ropa de la muñeca**, recomendamos emplear el **molino mezclador MM 400**, un aparato que en sólo 1-2 minutos procesa volúmenes de hasta 40 ml. Los recipientes enroscables se llenan con la muestra, se cierran y **se enfrían previamente con nitrógeno líquido** antes de colocarlos en el molino.



Todos los molinos mencionados disponen de juegos de molienda **libres de metales pesados** que eliminan cualquier riesgo de contaminación cruzada para el análisis posterior.



MM 400

Análisis

Las muestras son analizadas por espectrometría de absorción atómica en horno de grafito, un método de alta sensibilidad que garantiza la detección de valores bajos. Para ello se colocan 5-50 μl de la solución a analizar en un horno de grafito y se calientan en varios pasos a una temperatura tan alta que ésta es atomizada. Con los espectrómetros modernos es posible, con lámparas instaladas de forma fija y un espejo controlado por motor, determinar en un tiempo corto de forma completamente automática varios elementos cuantitativamente.

Se analizó el contenido de los metales tóxicos arsénico (As), cadmio (Cd), plomo (Pb) y antimonio (Sb) en la muñeca.

El resultado del análisis fue el siguiente:

Elemento	Ropa	Cabellos	Cuerpo
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
arsénico	-	-	-
cadmio	-	-	31 \pm 1
plomo	-	-	-
antimonio	32 \pm 3	-	-

En el cuerpo de la muñeca se encontró cadmio, y en la ropa antimonio. Aunque las concentraciones de cadmio y antimonio se encuentran por debajo de los valores límite recomendados para juguetes (Cd: 75 mg/kg, Sb: 60 mg/kg), el contenido de antimonio registrado en la ropa alcanzó un valor cercano al valor límite prescrito por el estándar Ökotex 100, una etiqueta no obligatoria que garantiza la ausencia de sustancias nocivas en productos textiles.

Para controlar la correcta realización de todo el proceso, se prepararon además de la muñeca 5 muestras de plástico de referencia obtenidas de la Asociación de la Industria Automovilística alemana (VDA) con diferente contenido de cadmio.

Muestra	Contenido certificado	Valor medido
	mg/kg	mg/kg
1	114,6 \pm 2,1	114,0 \pm 1,0
2	40,9 \pm 1,2	40,5 \pm 0,6
3	75,9 \pm 2,1	75,7 \pm 1,0
4	197,9 \pm 4,8	196,8 \pm 1,3
5	407 \pm 12	403 \pm 6



© Varian Inc

Como los valores obtenidos (valor promedio de tres digestiones independientes) correspondieron muy bien a los valores de referencia, puede afirmarse que el proceso aquí mostrado para detectar metales pesados en juguetes suministra resultados rápidos, exactos y muy bien reproducibles.