

Tracce di metalli pesanti nei giocattoli

La sicurezza è un requisito indispensabile per i giocattoli. Lo prevede la direttiva comunitaria 88/378/CEE, che stabilisce esplicitamente il limite massimo di concentrazione per sostanze quali l'arsenico, il piombo, il cadmio o l'antimonio. I giocattoli non devono rilasciare metalli pesanti in quantità che possano nuocere alla salute dei bambini che li usano. Negli ultimi mesi la stampa internazionale ha riportato diversi casi in cui era è stato possibile determinare livelli di metalli pesanti dannosi per la salute. Per via della crescente attenzione dei media a questa problematica l'insicurezza dei consumatori cresce proporzionalmente. Per questa ragione, un controllo accurato è, oggi più che mai, anche nell'interesse dei fabbricanti.

Dalla riduzione all'analisi

La **spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS)** è uno dei metodi più indicati per la determinazione dei metalli pesanti nelle plastiche. Semplice ed economico, assicura inoltre un elevato grado di precisione e accuratezza dei risultati finali. In linea di massima, l'AAS consente soltanto l'analisi di sostanze dissolte, ragion per cui i campioni devono essere sottoposti dapprima a macinazione e quindi a digestione. Nella maggior parte dei casi, la preparazione del campione richiede molto più tempo dell'analisi in sé e per sé ed è sovente fonte di errori non trascurabili. La riduzione del campione mediante mixer da cucina o forbice, ad esempio, condurrà inevitabilmente a una contaminazione del materiale analizzato e, quindi, a risultati non attendibili.

Il presente articolo prende spunto da una comune bambola di plastica per descrivere, passo per passo, le fasi di lavoro che conducono dalla preparazione di un campione neutrale rispetto all'analisi ai risultati definitivi della stessa. Per verificare l'accuratezza del metodo, sono state inoltre condotte prove di controllo con gli appositi materiali di riferimento reperibili in commercio.



MULINO A TAGLIENTI A ELEVATA POTENZA SM 2000

- Tipologie di materiali: morbido, medio-duro, tenace, elastico, fibroso
- Granulometria in ingresso: < 60 x 80 mm
- Finezza finale: 0,25 - 20 mm



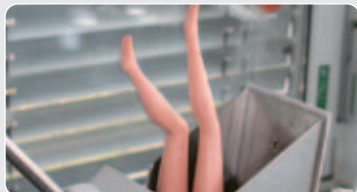
VIBROMULINO MM 400

- Tipologie di materiali: duro, medio-duro, morbido, fragile, elastico, fibroso
- Granulometria in ingresso: ≤ 8 mm
- Finezza finale: ~ 5 µm



SM 2000

Macinazione preliminare e fine del campione



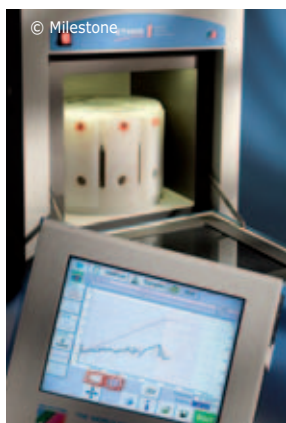
I vari componenti della bambola smontata sono stati suddivisi in tre differenti gruppi d'analisi: corpo, capelli e abiti.

La prima fase prevede la riduzione preliminare **del corpo della bambola** a una finezza finale di 3-4 mm nel **mulino a taglienti a elevata potenza SM 2000**. Dotato di lame in metallo duro sfasate e di un motore molto performante, questo strumento è particolarmente idoneo alla macinazione preliminare anche del campione più eterogeneo. Il passo successivo consiste nel prelievo di una frazione rappresentativa di macinato con il ripartitore di campioni PT 100, un divisore rotante che assicura una ripartizione estremamente accurata del materiale processato. Il subcampione così ottenuto viene quindi sottoposto a riduzione fine. A tale scopo si consiglia l'impiego del **mulino ultracentrifugo ZM 200**, che processa il materiale in ingresso in maniera rapida e delicata permettendo

Mineralizzazione acida assistita da microonde



© Milestone



© Milestone

Al trattamento meccanico della bambola fa seguito la seconda tappa del pretrattamento, vale a dire la mineralizzazione del campione, a mezzo della quale quest'ultimo viene portato in una forma liquida allo scopo di conseguire la soluzione campione indispensabile per l'analisi AAS. Obiettivo primario della mineralizzazione è la completa dissoluzione del campione con conseguente ottenimento di una soluzione campione in cui la quantità degli elementi e / o dei composti da analizzare corrisponde esattamente a quella del materiale di partenza. Tale tecnica consente inoltre la totale trasformazione delle sostanze inorganiche in componenti solubili e la totale mineralizzazione delle sostanze organiche.

La classica mineralizzazione acida del campione su piastra riscaldante è una metodica che, richiedendo tempo ed energia in abbondanza, non soddisfa le esigenze di efficacia ed efficienza dei laboratori di oggi. I moderni sistemi di mineralizzazione a microonde assicurano la solubilizzazione rapida di sostanze solide. Il riscaldamento diretto della soluzione mediante microonde, il rapido raffreddamento della stessa a digestione avvenuta e la possibilità di raggiungere temperature di gran lunga superiori alla normale temperatura di ebollizione degli acidi utilizzati come reattivi di solubilizzazione consentono di abbreviare notevolmente i tempi di analisi.

Per l'analisi degli elementi traccia, la reazione di mineralizzazione deve inoltre soddisfare i seguenti requisiti:

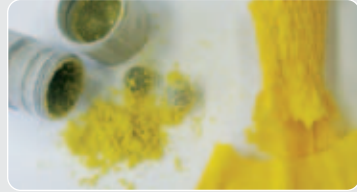
- la mineralizzazione deve essere **facile** da effettuare, non deve cioè richiedere né apparecchiature complesse né lunghe fasi di lavoro;
- la mineralizzazione deve essere **sicura**, vale a dire che il mineralizzatore a microonde deve disporre di una serie di dispositivi di sicurezza;
- la reazione di mineralizzazione deve essere adeguata al successivo metodo analitico onde evitare, ad esempio, un'alterazione della composizione della matrice ascrivibile agli acidi usati per la digestione;
- i parametri di mineralizzazione devono poter essere regolati e monitorati elettronicamente onde garantire **condizioni di digestione riproducibili**.

Le parti macinate della bambola (circa 500 mg) vengono riposte nel recipiente di digestione; quindi si aggiungono 10 ml di acido nitrico. Il processo di digestione viene avviato e monitorato mediante software. La temperatura misurata costantemente, permette di valutare l'intensità della reazione chimica e di regolare quest'ultima in funzione del profilo di digestione richiesto. Dopo soli 30 minuti i campioni sono completamente solubilizzati e possono essere diluiti al volume nominale necessario per l'analisi spettroscopica.

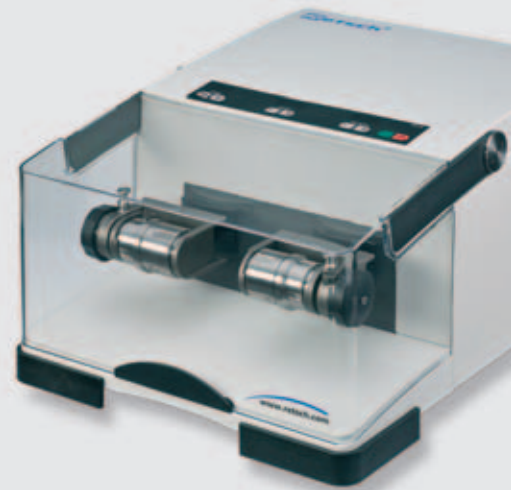
allo stesso tempo di ottenere finezze in uscita inferiori ai 200 micron. L'aggiunta di ghiaccio secco consente di migliorare il comportamento alla rottura del materiale e di prevenire la perdita di sostanze volatili indotta dal calore sviluppato per frizione.



Per il trattamento dei capelli e degli abiti si consiglia l'impiego del **vibromolino MM 400**, che consente una riduzione conforme all'analisi di 20 ml di campione in 1 o 2 minuti. Le giare di macinazione avvitate e contenenti il campione vengono sottoposte a raffreddamento preliminare in un bagno di azoto liquido e quindi ancorate all'interno del mulino.



Ciascuno dei mulini menzionati può essere equipaggiato con accessori di macinazione per la riduzione senza contaminazione da metalli pesanti che permettono di escludere un'eventuale rischio di falsare i risultati analitici.



MM 400

Procedura analitica

Allo scopo di assicurare limiti di rilevabilità bassi, i campioni sono analizzati mediante AAS con fornetto di grafite. Vengono introdotti volumi variabili di campione da 5 a 50 microlitri con rampe di temperatura dedicate per elemento in modo da ottenere l'atomizzazione dello stesso. Moderni spettrofotometri sono dotati di sorgente unica per la determinazione quantitativa di tutti gli elementi che assorbono tra 189 e 900 nanometri. Con questo tipo di strumentazione è possibile determinare in automatico e in maniera rapida tutti gli elementi sequenzialmente senza più la necessità di lampade dedicate.

Sulla bambola di plastica sono state condotte analisi per la determinazione dei metalli pesanti tossici arsenico (As), cadmio (Cd), piombo (Pb) e antimonio (Sb). I risultati:

Elemento	Vestito	Capelli	Corpo
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Arsenico	-	-	-
Cadmio	-	-	31 ± 1
Piombo	-	-	-
Antimonio	32 ± 3	-	-

Sono state riscontrate tracce di cadmio nel corpo della bambola e di antimonio nel vestito. Sebbene le concentrazioni siano inferiori rispetto ai valori limite raccomandati per i giocattoli (Cd: 75 mg/kg, Sb: 60 mg/kg), il contenuto di antimonio del vestito risulta critico se raffrontato allo standard tedesco Ökotex 100 (30 mg/kg), un marchio volontario di tutela del consumatore contro l'uso abusivo di sostanze nocive nei tessuti.

Per verificare l'accuratezza dell'intera procedura sono state inoltre condotte prove di confronto con materiali di riferimento certificati. A tale scopo sono stati utilizzati 5 campioni di materiale plastico forniti dall'Associazione nazionale dell'Industria Automobilistica Tedesca (VDA) aventi ciascuno un differente contenuto di cadmio.

Campione	Valore certificato	Valore misurato
	mg/kg	mg/kg
1	114.6 ± 2.1	114.0 ± 1.0
2	40.9 ± 1.2	40.5 ± 0.6
3	75.9 ± 2.1	75.7 ± 1.0
4	197.9 ± 4.8	196.8 ± 1.3
5	407 ± 12	403 ± 6



© Analytik Jena

Poiché i valori misurati (valori medi ottenuti mediante tre mineralizzazioni a microonde indipendenti) sono molto simili ai valori di riferimento, si può concludere che la procedura per la determinazione dei metalli pesanti nei giocattoli descritta in presente articolo fornisce risultati accurati e riproducibili, assicurando parallelamente tempi di saggio contenuti.