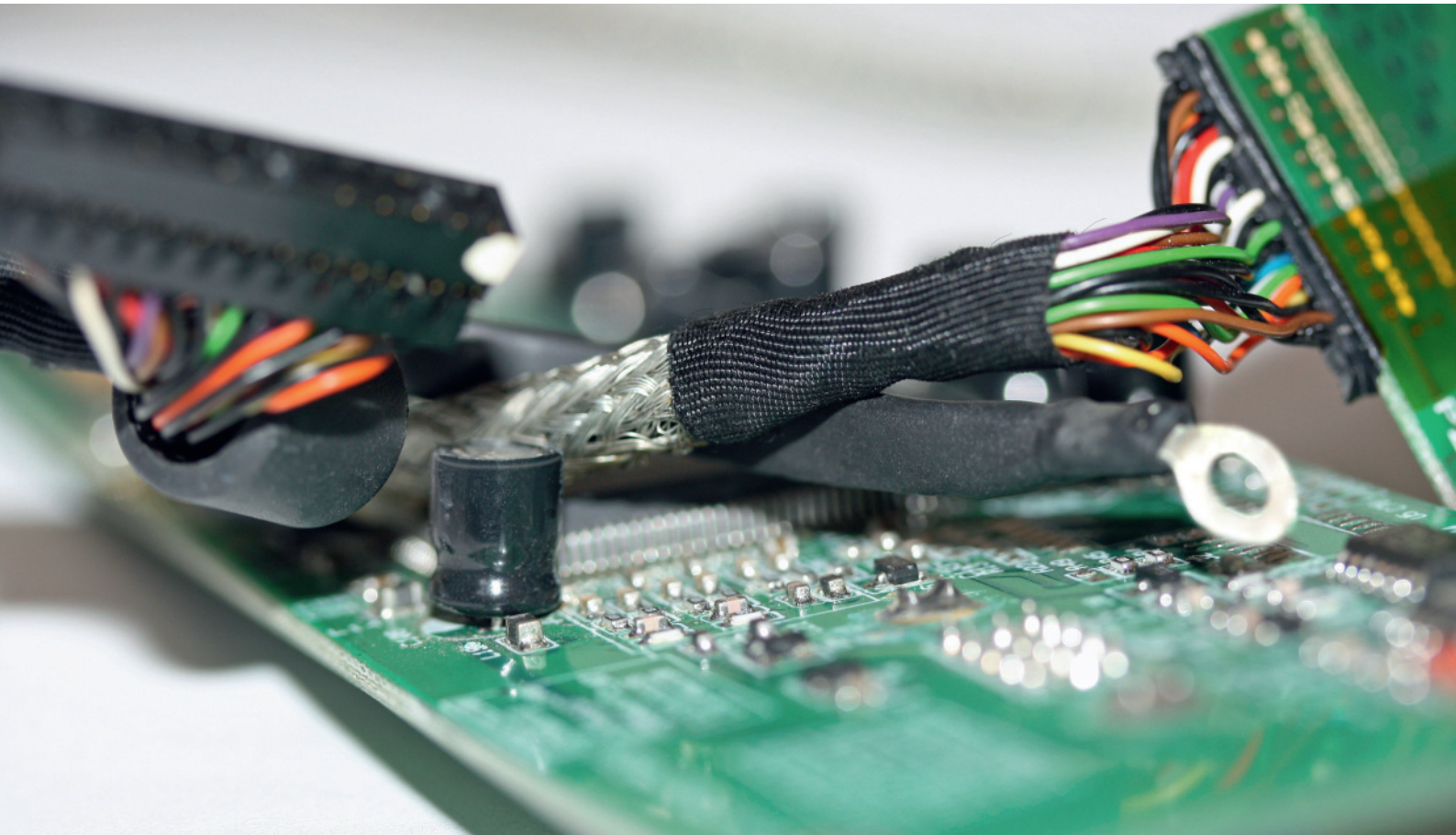


Análisis RoHS



Determinación de sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos



Metrohm ...

- es el líder global en el campo de la titulación
- es la única empresa que ofrece un surtido completo de equipos para el análisis iónico – titulación, voltamperometría y cromatografía iónica
- es una empresa suiza y fabrica sus productos exclusivamente en Suiza
- otorga una garantía de 3 años para los instrumentos y de 10 años para los supresores químicos empleados para la cromatografía iónica
- pone a su disposición su experiencia y sus conocimientos de aplicación sin igual
- le ofrece gratuitamente más de 1300 aplicaciones
- le apoya con un servicio profesional a través de representantes locales y centros de asistencia regionales
- no cotiza en la bolsa de valores, es propiedad de una fundación
- da prioridad a los intereses de los clientes y consumidores por encima de la maximización de beneficios

Metrohm – análisis RoHS a la medida de las necesidades para la determinación de sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos

03

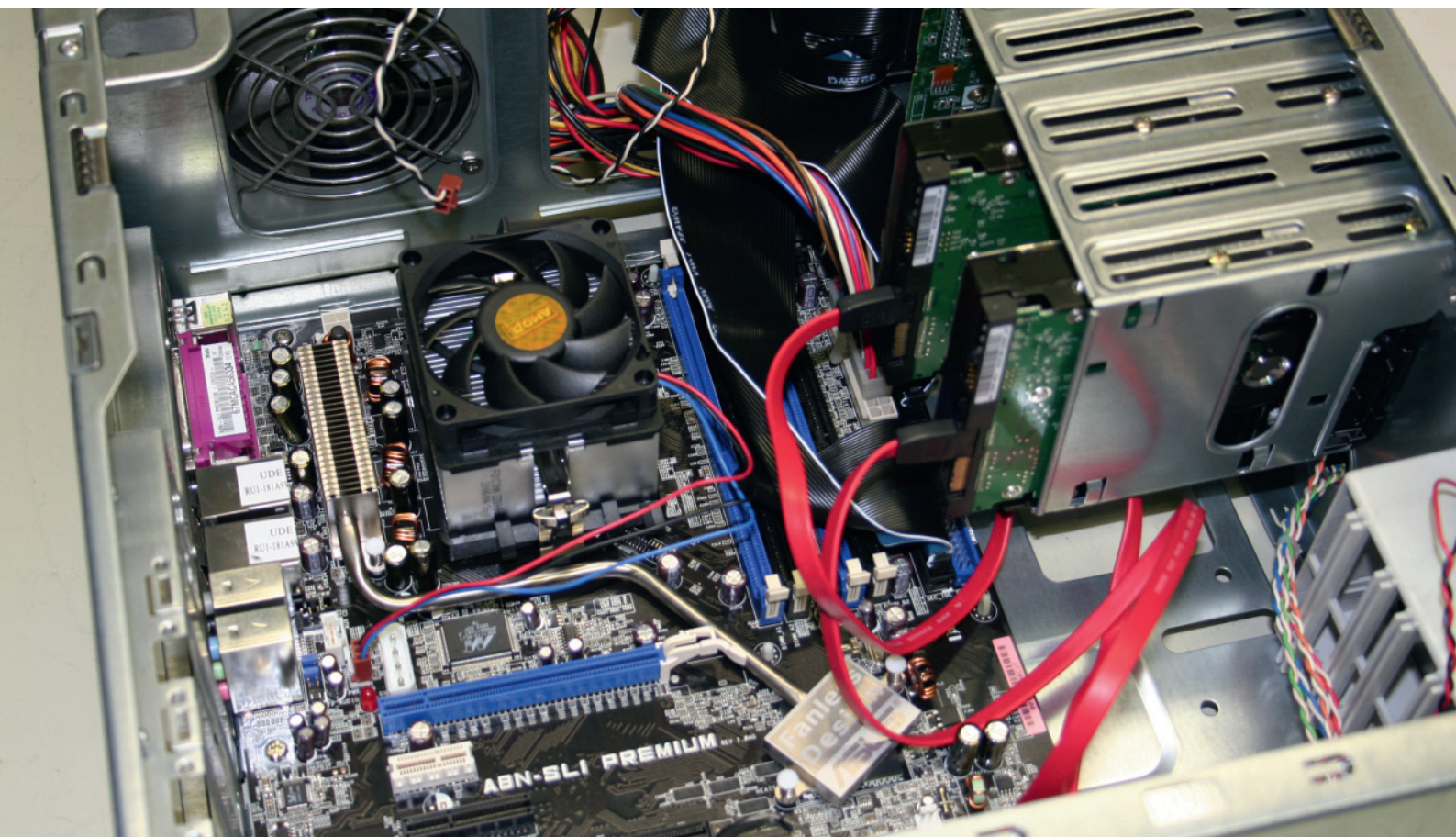
La directiva RoHS (del inglés «Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronical Equipment» – Restricción de Sustancias Peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos), que rige desde el año 2006, prescribe valores límite para la concentración de diferentes sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos. Debido a su importancia, se ha convertido en algo así como un estándar mundial. Disposiciones similares se están debatiendo, se han aprobado o ya se aplican en diferentes países (China, Corea).

Para el cumplimiento de la directiva RoHS es necesario disponer de aparatos y métodos seguros.

Usted puede contar con nosotros

Como empresa líder en la fabricación de instrumentos de análisis, somos conscientes de los retos que usted enfrenta en su campo de actividad. Por eso Metrohm le ofrece no solamente los aparatos más modernos, sino también soluciones completas para cada análisis específico. Sus interlocutores en Metrohm son especialistas competentes que desarrollan para usted aplicaciones adaptadas a sus necesidades y que le ofrecen una asistencia profesional competente en todos los asuntos relacionados con la normativa RoHS.

Le invitamos a descubrir en las páginas siguientes las soluciones analíticas que Metrohm le ofrece para asegurar la calidad y seguridad de sus productos. Estamos a su servicio para satisfacer sus exigencias.



La directiva RoHS

04

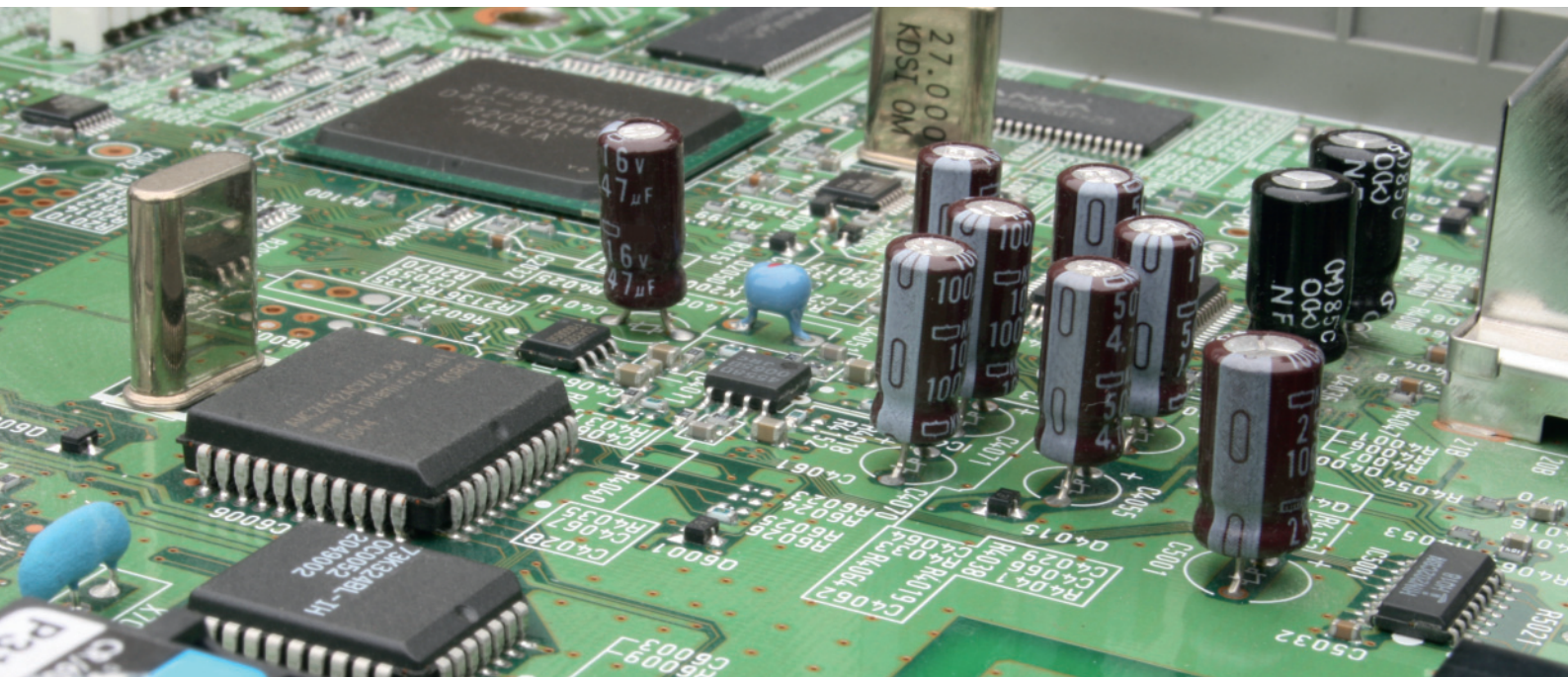
Chatarra electrónica peligrosa

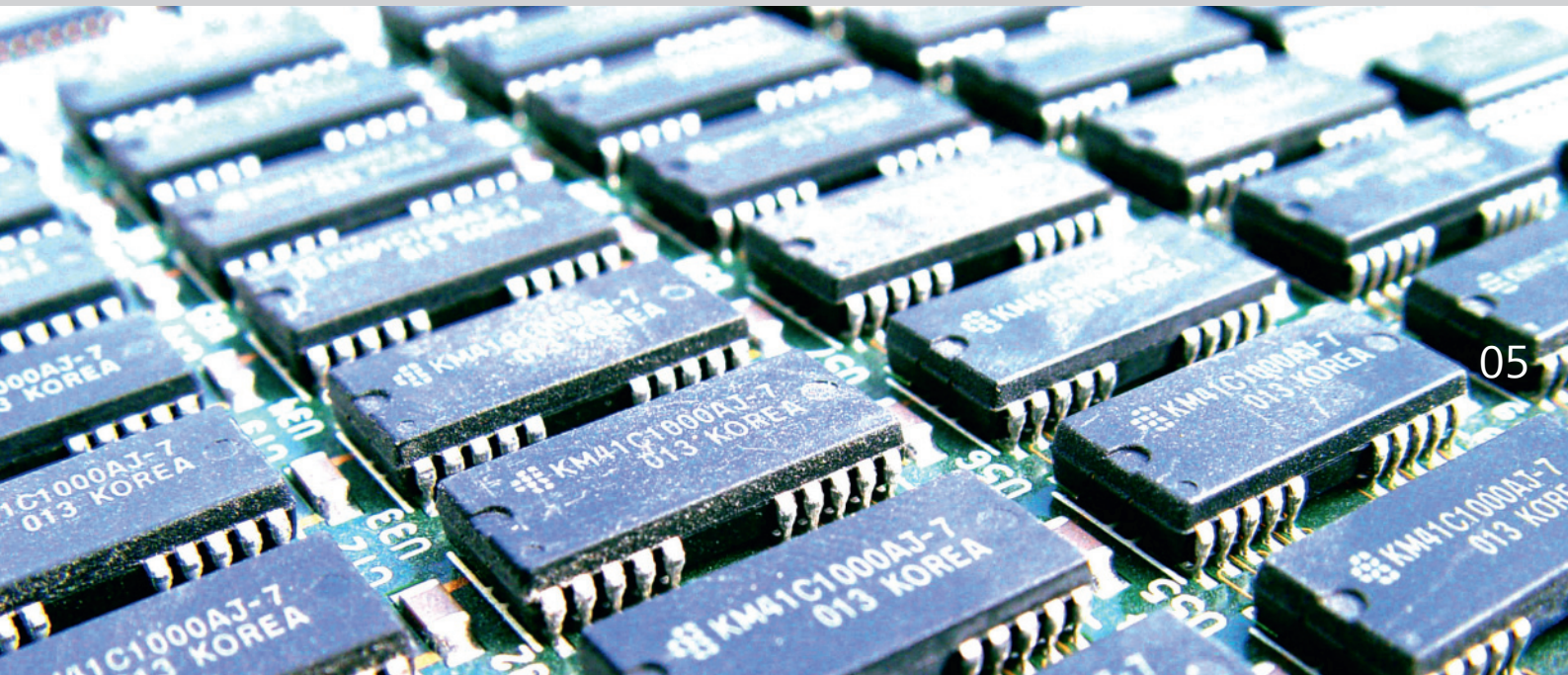
Debido al incremento de la producción y a la duración de vida cada vez más corta de los aparatos eléctricos y electrónicos, el volumen de la chatarra electrónica crece tres veces más rápido que el de cualquier otra forma de residuos domésticos. Se producen actualmente casi 40 millones de toneladas de chatarra electrónica en el mundo – con tendencia al alza. La eliminación incorrecta no sólo impide el reciclaje de valiosas materias primas como los metales preciosos o de elementos raros como el indio y el rutenio, sino que además constituye una amenaza para el medio ambiente debido a que los aparatos contienen metales pesados tóxicos y retardadores de inflamabilidad bromados difícilmente biodegradables.

Las directivas de la UE RoHS (2002/95/CE) y WEEE (2002/96/CE)

Para hacer frente a este problema, la Unión Europea aprobó dos directivas, cuyos objetivos son los de reducir claramente la cantidad de chatarra electrónica prescribiendo diversas formas de reciclaje y de proteger a las personas y al medio ambiente fijando valores de concentración máximos de sustancias tóxicas:

- La directiva RAEE – Reciclaje de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (en inglés WEEE – «Waste Electrical and Electronical Equipment») está en vigor desde mayo de 2005 y prescribe la eliminación respetuosa del medio ambiente de aparatos eléctricos y electrónicos al final de su vida útil.
- La directiva RoHS, que rige desde el año 2006, ha venido a completar la directiva RAEE, limitando el uso de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos.





La elección de los instrumentos y métodos de análisis apropiados

Valores máximos de concentración en materiales homogéneos

Para los materiales homogéneos utilizados en aparatos eléctricos y electrónicos, la directiva RoHS prescribe valores de concentración máximos para plomo, cadmio, mercurio, cromo hexavalente así como para polibromobifenilos (PBB) y polibromodifeniléteres (PBDE). Estos valores son 100 mg/kg para el cadmio y 1000 mg/kg para cada uno de los otros elementos y compuestos. Por definición, un material homogéneo – como una carcasa de plástico o un bastidor de metal, por ejemplo – tiene una composición uniforme y no es posible separarlo mecánicamente en sus diferentes componentes.

Análisis de química húmeda

Si después de un control de rutina se sospecha que un material puede contener mayores concentraciones de una sustancia peligrosa prohibida por la directiva RoHS, solo mediante un preciso análisis químico de los componentes se puede determinar su conformidad con la normativa. Metrohm ofrece una amplia variedad de instrumentos y métodos para la determinación rápida y segura de sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos.

Analito	Método	Página
Plomo y cadmio	Voltamperometría	8
Mercurio	Voltamperometría	9
Cromo(VI)	Voltamperometría	10
	Cromatografía iónica	12
Polibromobifenilos y polibromodifeniléteres	Cromatografía iónica	14
Bromo y otros halógenos	Cromatografía iónica con combustión	15





Voltamperometría

La directiva RoHS limita el uso de los metales pesados plomo, cadmio, mercurio y cromo hexavalente en aparatos eléctricos y electrónicos. Para poder controlar los valores de concentración máximos permitidos para estas sustancias usando el menor número de instrumentos posible, es necesario contar con un método de análisis que sea tan versátil como sensible y robusto. La voltamperometría reúne todas estas características. Es el método empleado para determinar sustancias redox activas, entre las que figuran los metales pesados antes citados. A menudo se la utiliza como complemento y para validar métodos espectroscópicos. La voltamperometría se ca-

racteriza por ser un método preciso y sensible. Ofrece la ventaja de que puede efectuarse con pocos aparatos, lo cual permite mantener bajos los gastos de inversión y operación.

La preparación de las muestras se hace de acuerdo con las recomendaciones de la CEI – Comisión Electrotécnica Internacional (en inglés IEC) – según la norma IEC 62321. Con la voltamperometría es posible determinar los cuatro metales pesados antes mencionados en polímeros, metales y componentes electrónicos en los niveles de concentración prescritos.

797 VA Computrace

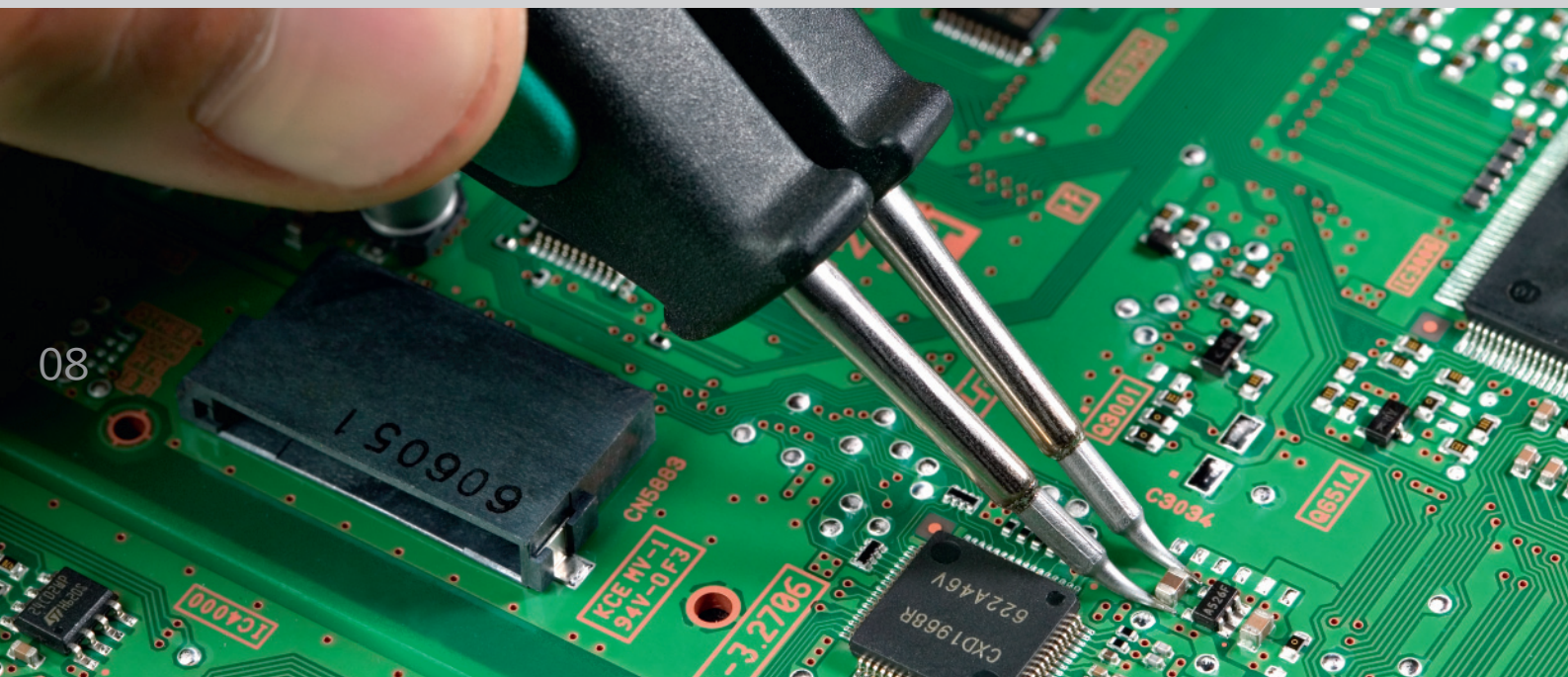
El 797 VA Computrace de Metrohm es un stand de medida moderno, de fácil uso y apto para las más variadas aplicaciones. Permite la determinación sensible y precisa no solamente de las sustancias contempladas en la directiva RoHS, sino también de trazas de metales y no metales, empleando los métodos de la voltamperometría y la polarografía. Los límites de detección se sitúan, según la matriz, en el rango de los ppt (ng/L). Además, a diferencia de los métodos espectroscópicos, la voltamperometría permite diferenciar entre diferentes niveles de oxidación y entre iones de metal libres o ligados (especiación).

Límites de detección en la voltamperometría

Elemento		Límites de detección [ng/L]
Antimonio	Sb ^{III} /Sb ^V	200
Arsenio	As ^{III} /As ^V	100
Bismuto	Bi	500
Cadmio	Cd	50
Cobalto	Co	50
Cobre	Cu	50
Cromo	Cr ^{III} /Cr ^{VI}	25
Hierro	Fe ^{II} /Fe ^{III}	50
Mercurio	Hg	100
Molibdeno	Mo ^{IV} /Mo ^{VI}	50
Níquel	Ni	50
Platino	Pt	0.1
Plomo	Pb	50
Rodio	Rh	0.1
Selenio	Se ^{IV} /Se ^{VI}	300
Talio	Tl	50
Tungsteno	W	200
Uranio	U	25
Zinc	Zn	50



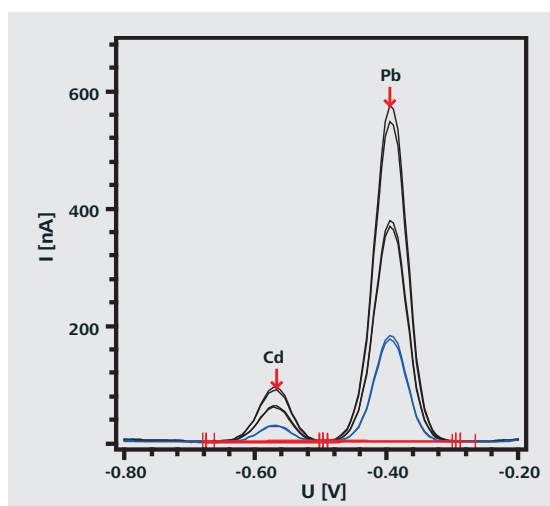
De precio económico y construcción compacta – el moderno 797 VA Computrace controlado por ordenador



Plomo y cadmio

Para la determinación de plomo y cadmio se emplea la técnica denominada voltamperometría de resolución anódica (anodic stripping voltammetry, ASV). En ella, primero se concentran catódicamente ambos metales en el Electrodo Multi Modo y después, en la determinación, se los vuelve a disolver anódicamente. La corriente resultante es proporcional a la cantidad del metal previamente concentrado y, con ello, a la concentración del metal en

la solución de medida. Como la oxidación tiene lugar para distintos metales a potenciales diferentes, es posible determinar el plomo y el cadmio selectivamente al mismo tiempo. Para la cuantificación sencilla y segura se agrega una solución estándar, por lo que ningún efecto de matriz influye en la exactitud de los resultados. De esta forma se pueden determinar sin problemas concentraciones de hasta 10 mg/kg de estos dos metales pesados.

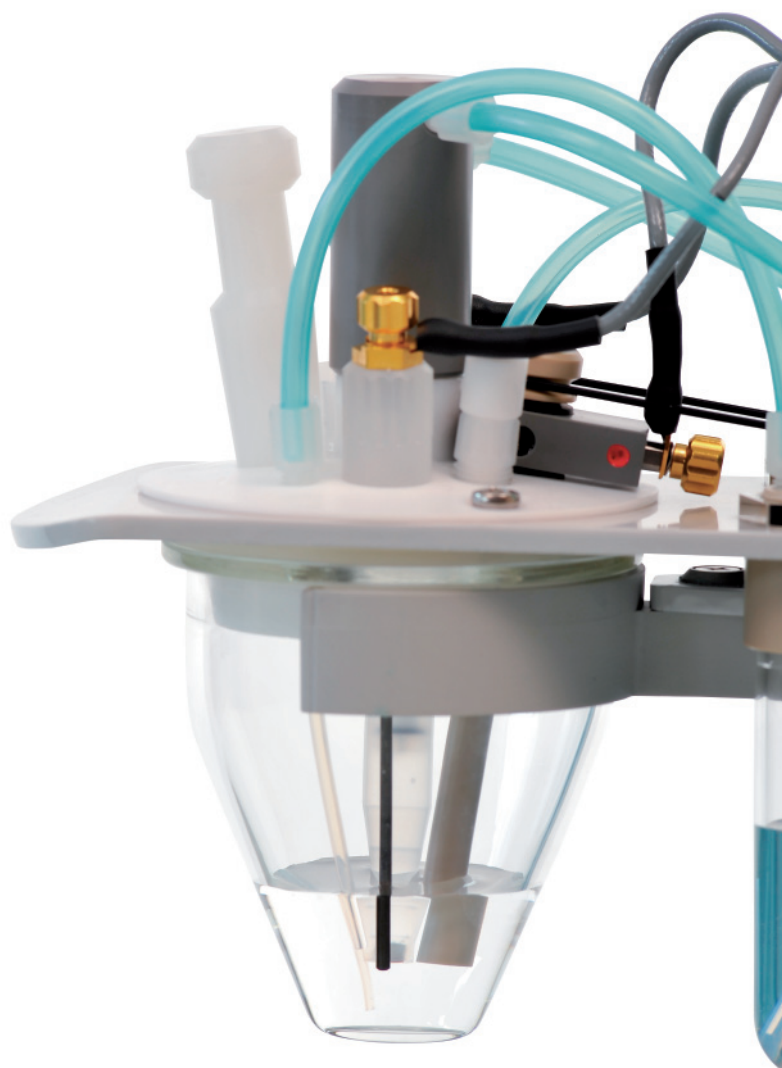


Determinación voltamperométrica simultánea de plomo y cadmio dentro del valor límite permitido (100 mg/kg Cd y 1000 mg/kg Pb)

Mercurio

También el mercurio se puede determinar con la ASV. Pero a diferencia de la determinación de plomo y cadmio, aquí la concentración se hace en un electrodo de disco de oro rotatorio. La cantidad de mercurio concentrado y, con ello, la sensibilidad de la determinación, pueden variar durante el tiempo de concentración. En la subsiguiente determinación, se puede detectar fácilmente 1/10 del valor límite requerido.

La determinación de mercurio, al igual que la de plomo y cadmio, también puede efectuarse con el 797 VA Computrace. Solamente es necesario cambiar el juego de electrodos. Como se accede cómodamente a los electrodos, esta operación se efectúa rápidamente y con unas pocas manipulaciones.



Célula de medida voltamperométrica con electrodo de disco de oro rotatorio, electrodo de referencia y electrodo auxiliar de carbón vitrificado

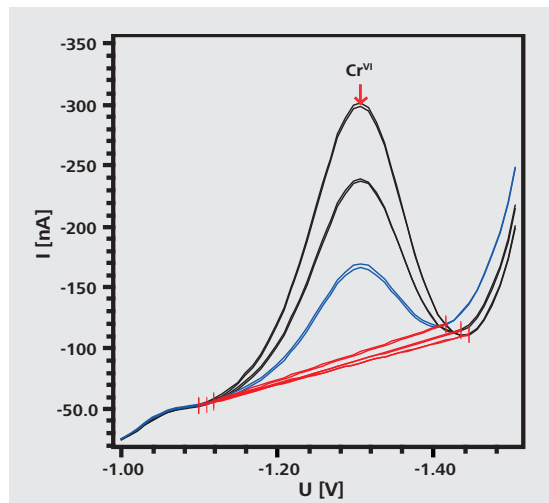


Cromo(VI)

La determinación de cromo de acuerdo con la directiva RoHS es un caso especial, porque lo que interesa no es la concentración de todas las especies de este metal sino solamente la del cromo hexavalente que es sumamente tóxico. Con la voltamperometría es posible determinar sin interferencias el Cr(VI) junto a otras especies de cromo.

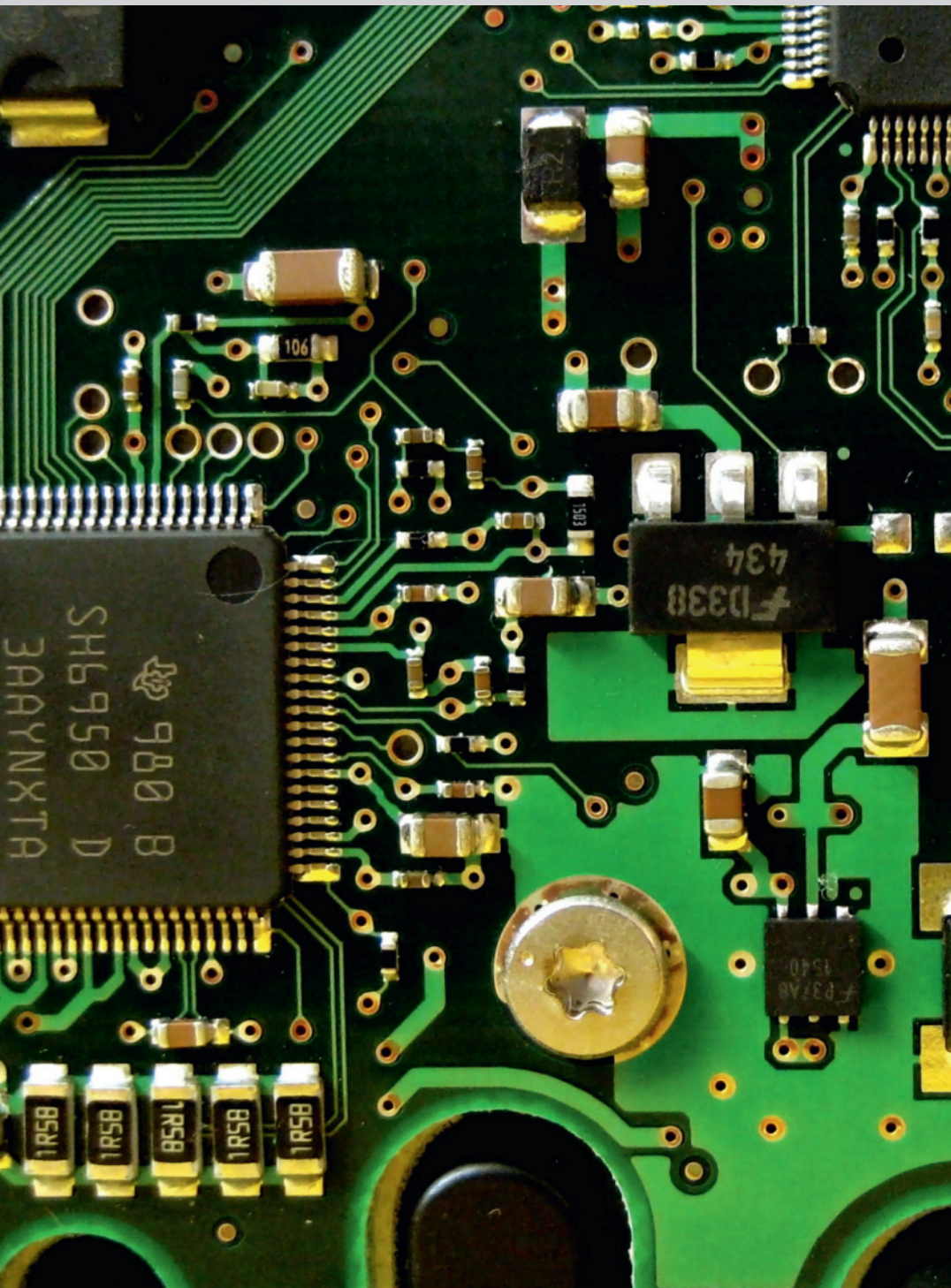
Para evitar una adulteración de los resultados medidos debida a las transformaciones entre compuestos de cromo trivalente y hexavalente durante la preparación de las

muestras, la norma IEC 62321 prescribe que solamente debe usarse el método de extracción. Mientras que las concentraciones en las soluciones de extracción de polímeros y componentes electrónicos se sitúan alrededor de los 50 mg/L al alcanzar el valor límite, en los recubrimientos de cromo se debe poder detectar con seguridad una concentración de 0.02 mg/L. Esto impone altas exigencias al análisis – exigencias que la voltamperometría puede satisfacer gracias a su elevada capacidad de detección y su gran flexibilidad.



Determinación de cromo hexavalente en un recubrimiento de cromo dentro del valor límite permitido (0.02 mg/L)





Cromatografía iónica

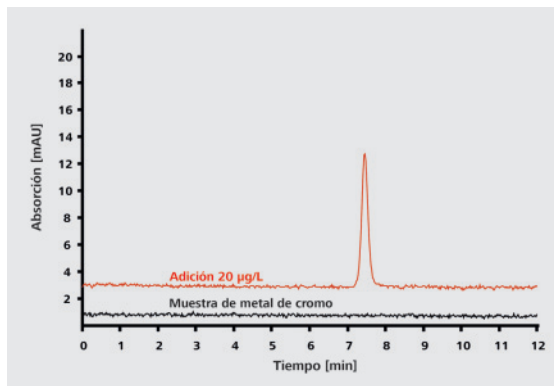
La cromatografía iónica permite la separación y la determinación eficientes de aniones y cationes inorgánicos y orgánicos de bajo peso molecular. Puede determinar sustancias químicamente similares en muy breve tiempo y en un solo análisis. Diferentes mecanismos de separación y tipos de detección, así como la posibilidad de automatización y de preparación de las muestras inline hacen de la CI una técnica analítica muy versátil.

Cromo(VI)

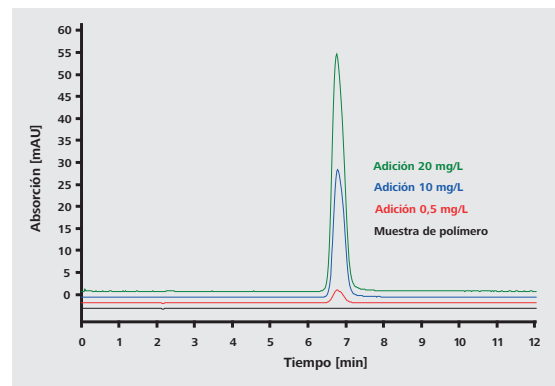
Para determinar el Cromo(VI) se emplea la voltamperometría, pero a menudo también la cromatografía iónica. Después de la separación en una columna de intercamb-

io aniónico de polialcoholes, el cromo(VI), mediante una derivatización post-columna, reacciona con el 1,5-difenilcarbocida agregado y forma un complejo violeta de cromo-difenilcarbazona, que es posible determinar después en la detección VIS ulterior con una alta sensibilidad a 540 nm. El límite de detección del cromato según DIN 32645 se sitúa por debajo de 10 ng/L si se usa un loop de muestra de 1000 μ L.

Para polímeros y recubrimientos de cromo, la directiva RoHS exige el análisis de Cromo(VI) en diferentes niveles de concentración.



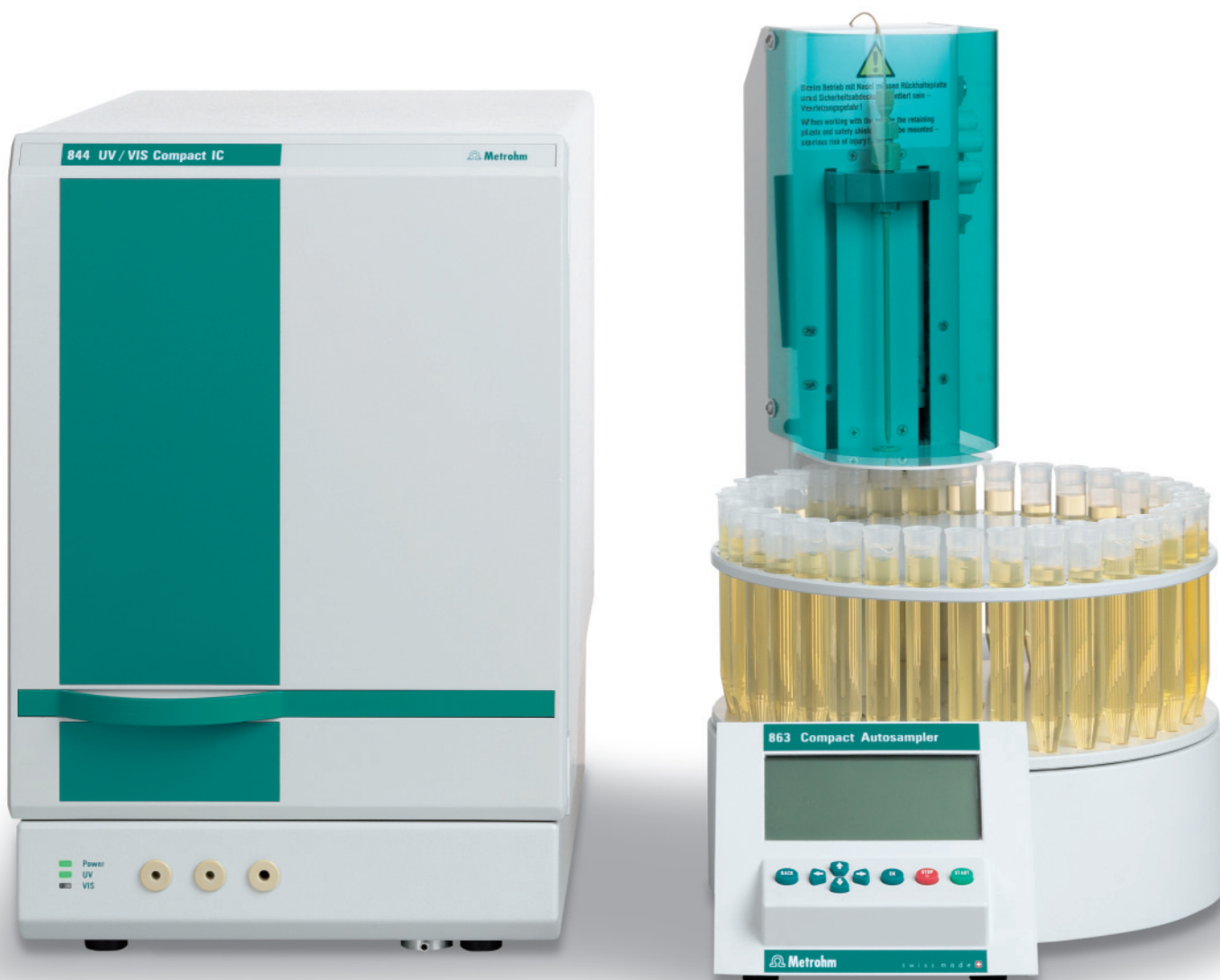
El análisis de cromo(VI) de una muestra de metal recubierta de cromo no modificada (negro) y de una muestra modificada mediante la adición de 20 μ g/L de cromo(VI) (rojo). La tasa de recuperación es del 100%. Columna: Metrosep A Supp 5 - 150/4.0; eluyente: 10 mmol/L de Na_2CO_3 , 1 mmol/L de NaHCO_3 , 0.7 mL/min; volumen de muestra: 200 μ L; derivatización post-columna con 1,5-difenilcarbocida.



Cromatograma de una muestra de polímero (negro) a la que se agregó 0.5 mg/L (rojo), 10 mg/L (azul) y 20 mg/L (verde) de cromo(VI): El método de análisis es lineal en todo el rango de determinación. Es posible una ampliación variando la cantidad de muestras y el volumen de inyección y dilución. Columna: Metrosep A Supp 5 - 150/4.0; eluyente: 10 mmol/L de Na_2CO_3 , 1 mmol/L de NaHCO_3 , 0.7 mL/min; volumen de muestra: 20 μ L; cantidad de muestra: 5 g de polímero finamente molido en 1000 mL de una solución de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$; derivatización post-columna con 1,5-difenilcarbocida.

844 UV/VIS Compact IC

Para ambos tipos de matrices de muestra se puede emplear el mismo método analítico y el mismo aparato de análisis: el 844 UV/VIS Compact IC. Este instrumento muy preciso y sensible también permite determinar los compuestos de bromo orgánicos reglamentados en la directiva RoHS (véase p. 14).



Para la determinación totalmente automática de cromo(VI) se emplea un 844 UV/VIS Compact IC en combinación con un 863 Compact IC Autosampler. La precisión del método analítico es extraordinaria: 1.49% de desviación estándar relativa para un patrón de cromo(VI) de 10 µg/L (n = 6).

Compuestos orgánicos polibromados

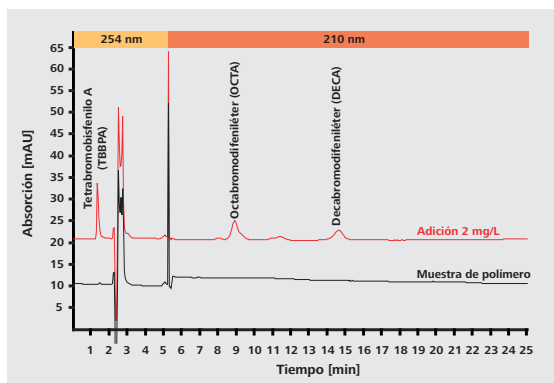
La determinación de polibromobifenilos (PBB) y polibromodifeniléteres (PBDE) utilizados como retardadores de inflamabilidad en polímeros también es contemplada por la directiva RoHS 2002/95/CE. En aparatos eléctricos y electrónicos, la concentración máxima permitida de estas sustancias es de 1000 mg/kg.

Por medio de la GC-MS es posible cuantificar desde monocromobifenilo a decabromobifenilo y desde monobromodifeniléter a decabromodifeniléter después de la extracción Soxhlet. Se presentan a continuación dos métodos de determinación alternativos:

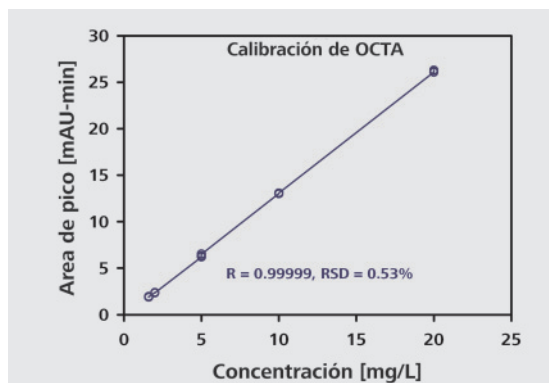
La determinación de PBB y PBDE con cromatografía de líquidos

Las sustancias polibromadas en el plástico se concentran en un disolvente adecuado por medio de una extracción Soxhlet. A continuación se filtra e inyecta el extracto. Tras la separación cromatográfica de los compuestos polibromados en una columna C 18 de fase reversa, se registra la

absorción en un detector UV a diferentes longitudes de onda. Tanto el cromo(VI) como los compuestos polibromados se pueden determinar con el 844 UV/VIS Compact IC (véase p. 13).



Determinación de diferentes compuestos polibromados en una muestra de polímero por detección UV a 254 y 210 nm. En la muestra original (negro) no es posible detectar ningún PBB ni ningún PBDE. Si a la muestra se le agregan sólo 2 mg/L de TBBPA, OCTA y DECA (rojo), las sustancias orgánicas que contienen bromo se pueden determinar de forma sencilla. Esta concentración se sitúa una magnitud por debajo del valor límite. Columna: Nucleosil EC 100-7-C18; eluyente: 97% de metanol con tampón de fosfato de 3% a pH 7 (H_3PO_4), tampón de fosfato: 17.5 mmol/L de Na_2HPO_4 y 11.0 mmol/L de KH_2PO_4 con pH 7, 1 mL/min; volumen de muestra: 20 μ L, cantidad de muestra: 2 g de polímero molido fino en 100 mL de n-propanol.



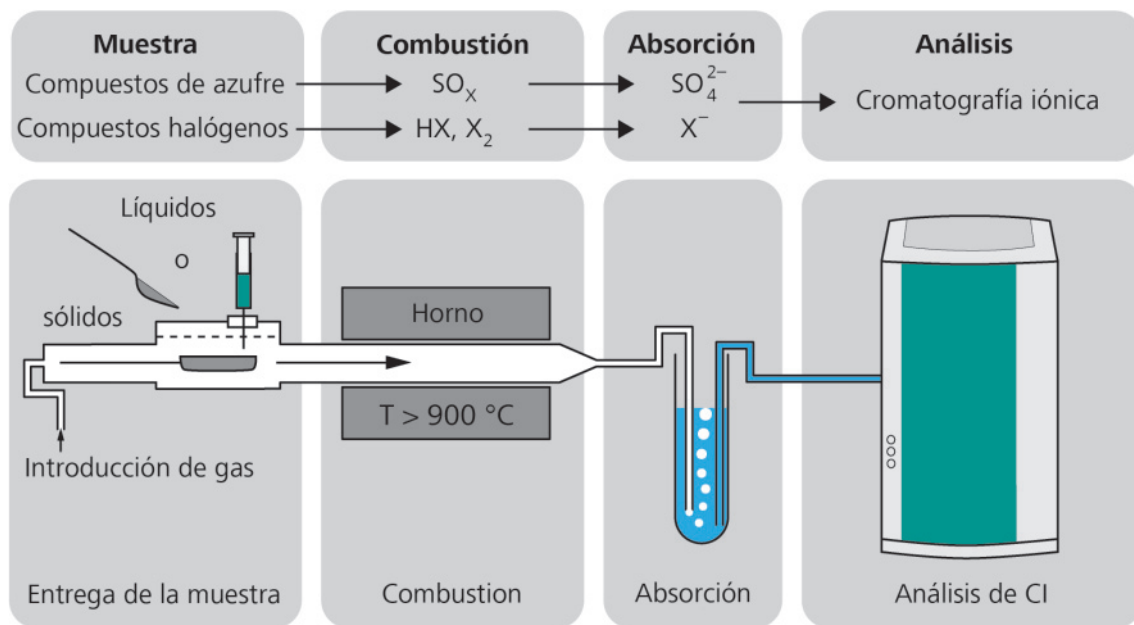
La señal del detector es lineal a lo largo de un gran rango de concentraciones. Para el OCTA se obtiene un coeficiente de correlación de 0.99999 y una desviación estándar relativa de solamente 0.53% ($n = 3$).

CI con combustión para la determinación simultánea de halógenos en polímeros

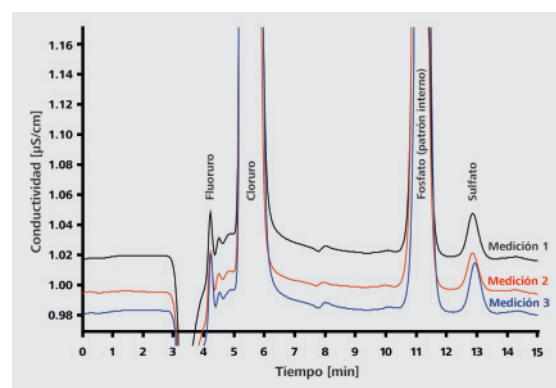
La cromatografía iónica con combustión es un método de análisis moderno y eficiente que permite determinar simultáneamente halógenos y azufre en todas las muestras combustibles sólidas y líquidas. Es posible analizar plásticos, componentes electrónicos, pinturas, productos farmacéuticos, muestras de suelos y combustibles fósiles y biogénicos. Ya no es necesaria una laboriosa preparación de las muestras como en los tiempos de la bomba de oxígeno. La CI con combustión totalmente automatizada ofrece las ventajas de que permite analizar un gran número de muestras con bajos límites de detección y una precisión y exactitud excelentes.

El principio

Después de una pirólisis inline de la matriz de polímero, los productos de combustión gaseosos se conducen a una solución de absorción oxidante que, a continuación, es llevada a un sistema de cromatografía iónica de Metrohm. Entre otras ventajas, por la posible diferenciación de los contenidos de halógenos, la CI con combustión se presta muy bien para comprobar si un material puede considerarse como «no halogenado» según la norma IEC 61249-2-21.



Determinación de halógenos y azufre en tres muestras de aislamientos de cables eléctricos que contienen PVC, mediante CI con combustión. Además de elevadas cantidades de cloruro de hasta el 25% se determinaron pequeñas cantidades de fluoruro ($< 30\text{ mg/L}$) y sulfato ($< 75\text{ mg/L}$). El bromuro que efectúa la elución al cabo de aproximadamente 9 minutos, no fue detectado. Columna: Metrosep A Supp 4 - 250/4.0; eluyente: 1.7 mmol/L de Na_2CO_3 , 1.8 mmol/L de NaHCO_3 , 1 mL/min ; volumen de muestra: $10\text{ }\mu\text{L}$; cantidad de muestra: 10 mg de polímero cortado finamente, patrón interno: 10 mg/L de fosfato.





Metrohm Quality Service



Resultados fiables durante toda la vida útil de sus instrumentos analíticos

Los instrumentos analíticos de Metrohm son excelentes para el análisis RoHS. En combinación con una amplia variedad de servicios, nuestros aparatos garantizan que los responsables de los laboratorios pueden confiar plenamente en los resultados de sus análisis durante toda la vida útil de los instrumentos.

Metrohm Compliance Service

Metrohm Compliance Service le ofrece diversos servicios de gran utilidad, por ejemplo, para efectuar la primera cualificación de sus instrumentos analíticos. Con la ayuda

de la Initial Qualification/Operational Qualification (IQ/OQ), usted puede ahorrar mucho tiempo y dinero, porque el sistema de análisis se configura de acuerdo con sus exigencias y esto le asegura una puesta en servicio rápida y profesional. Instrucciones y cursos de formación para los usuarios permiten a estos el manejo seguro y sin errores de los aparatos. El Metrohm Compliance Service contiene una documentación completa y garantiza la conformidad con las normas más habituales de los sistemas de control de calidad como GLP/GMP e ISO.

Metrohm Quality Service

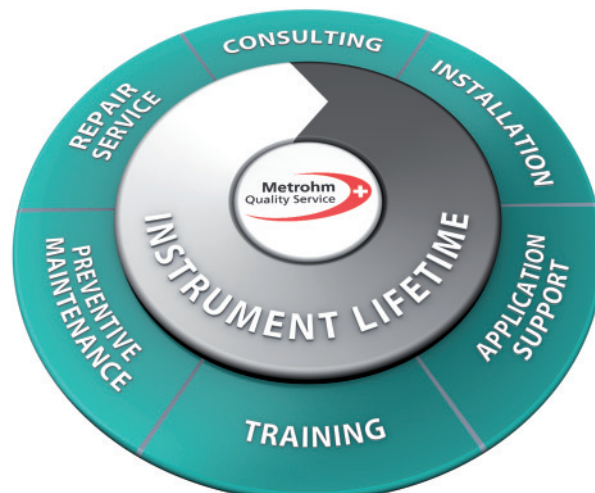
El Metrohm Quality Service mundial, especialmente el mantenimiento programado y preventivo, prolonga el tiempo de funcionamiento sin fallos y la vida útil de sus sistemas de análisis. Técnicos de servicio cualificados con formación profesional certificada se encargan de las tareas

de mantenimiento. Usted puede elegir entre diferentes tipos de contratos de servicio. Un contrato de servicio completo le ofrece una óptima seguridad para trabajar sin problemas, con un control estricto de los costes y una completa documentación conforme a las normas.

El Metrohm Quality Service

Nuestros servicios	Beneficios para el cliente
Asistencia de aplicación por medio de nuestra amplia variedad de Boletines de Aplicación, Notas de Aplicación, monografías, folletos de validación, pósters y artículos técnicos Asesoramiento personal a cargo de nuestros especialistas por correo electrónico o por teléfono	Solución rápida y profesional de todos los problemas de aplicación y complejas tareas analíticas
Cursos de formación	Usuarios competentes contribuyen a asegurar la obtención de resultados precisos y seguros
Calibraciones certificadas, por ejemplo, de unidades de dosificación e intercambiables	Resultados de medición exactos Documentación de prueba para el cumplimiento de normas y auditorías eficientes
Mantenimiento a distancia Respaldo con copias de seguridad	Rápida solución de problemas de software Alta seguridad de los datos
Servicios de emergencia, por ejemplo para reparaciones urgentes en el lugar Piezas de recambio fabricadas en Suiza por Metrohm y disponibles en todo el mundo, con garantía de disponibilidad por lo menos hasta 10 años después de que se deja de fabricar un producto	Breves tiempos de reacción y solución rápida de problemas. Reducción de los tiempos de inactividad. Reparaciones durables, plazos cortos de entrega y reducción de los tiempos de inactividad
Talleres regionales de reparación en todo el mundo y un taller central en Suiza	Los instrumentos vuelven a estar rápidamente disponibles para el uso

Resultados de medición seguros gracias al Metrohm Quality Service. Durante toda la vida útil de los aparatos.



Referencias para pedidos

18

Voltamperometría

2.797.0010	797 VA Computrace para operación manual
MVA-2	Sistema VA-Computrace con adición automática de la solución patrón, compuesto de 797 VA Computrace con dos 800 Dosinos.
MVA-3	Sistema VA Computrace totalmente automático, compuesto de 797 VA Computrace con 863 Compact VA Autosampler y dos 800 Dosinos para la adición automática de soluciones auxiliares. El aparato permite procesar automáticamente hasta 18 muestras. Este sistema es la mejor solución para el análisis automático de pequeñas series de muestras.
MVA-Hg	Juego completo de accesorios para la determinación de mercurio en el electrodo de disco de oro rotatorio.

Cromatografía iónica

Determinación de cromo(VI)

2.844.0020	844 UV/VIS Compact IC con reactor post-columna
2.863.0010	863 Compact IC Autosampler
6.1006.520	Metrosep A Supp 5 - 150/4.0

Determinación de compuestos orgánicos polibromados – LC

2.844.0010	844 UV/VIS Compact IC Nucleosil EC 100-7-C18
------------	---

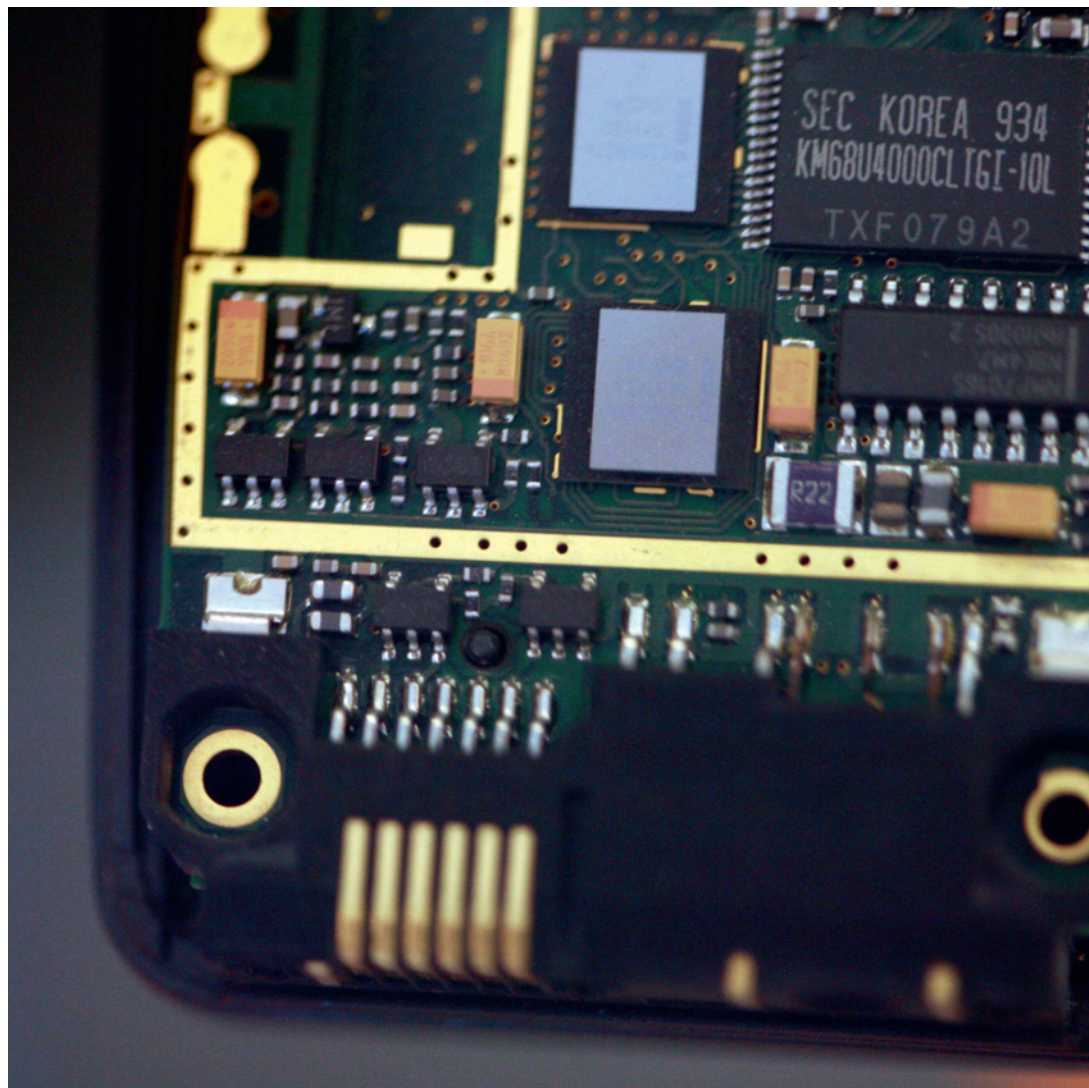
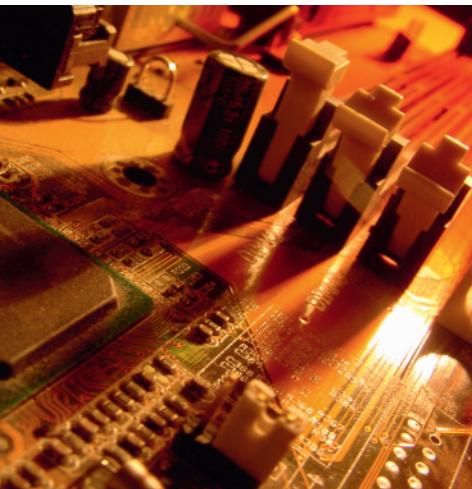
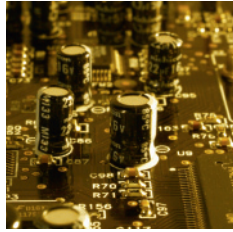
Determinación de compuestos orgánicos polibromados – CI con combustión

2.881.0030	881 Compact IC pro Anion – MCS
6.6059.211	MagIC Net™ 2.1 Compact CD: 1 licencia
6.2148.010	Remote Box MSB
6.2141.370	Cable de conexión Metrohm IC – PAC-Combustion System
6.2141.140	Cable de conexión Metrohm IC – Mitsubishi Combustion System
6.1006.520	Metrosep A Supp 5 - 150/4.0
6.1006.500	Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0

Las empresas PAC, L.P. y Mitsubishi Chemical Corporation producen los aparatos para realizar la digestión con combustión

La base de los análisis descritos en este folleto están detalladas en los siguientes Boletines de Aplicación, que se pueden descargar bajo <http://products.metrohm.com>

AN-V-185	Cadmium and lead in electronic components as part of electrotechnical products
AN-V-186	Chromium(VI) in electronic components as part of electrotechnical products
AN-V-187	Mercury in electronic components as part of electrotechnical products
AN-V-188	Cadmium and lead in polymer materials as part of electrotechnical products
AN-V-189	Chromium(VI) in polymer materials as part of electrotechnical products
AN-V-190	Mercury in polymer materials as part of electrotechnical products
AN-V-191	Cadmium and lead in metallic materials as part of electrotechnical products
AN-V-192	Chromium(VI) in chromate coating on metallic materials as part of electrotechnical products
AN-V-193	Mercury in metallic materials as part of electrotechnical products
AN-U-039	Polybrominated biphenyl ethers in polymers by UV detection, as per IEC 62321 method for RoHS testing
AN-U-040	Chromium(VI) in colorless and colored chromate coating on metallic samples as per IEC 62321 method for RoHS testing
AN-U-041	Chromium(VI) in polymers as per IEC 62321 method for RoHS testing



rohs.metrohm.com