

Cromo(VI) en juguetes – la determinación segura por cromatografía iónica

¡Lo mejor para nuestros hijos! Con este tipo de expresiones, y similares, lanzan sus campañas publicitarias los fabricantes de juguetes para niños y bebés. Raras veces se compran artículos de forma tan discriminatoria, con tanta atención en la calidad, como cuando el bienestar de los niños esté en juego. Los contenidos potencialmente nocivos en este tipo de productos implican un peligro especial para los niños: En primer lugar, porque pueden provocar daños mayores debido al menor peso corporal de los niños. Además, los niños descubren el mundo no solamente con los ojos y con las manos, sino que frecuentemente utilizan la boca para ese fin. El riesgo de ingerir productos nocivos es mayor.

Las nuevas directrices en relación a la exposición frente a agentes nocivos

Las normas estatales y de la UE han establecido valores límite estrictos para agentes nocivos en juguetes. El 20 de julio del 2013 ha entrado en vigencia la nueva directriz de la UE 2009/48/EG. Esta directriz impone límites de migración más estrictos para algunos agentes nocivos en juguetes, entre otros para el cromo(VI), cancerígeno. El límite de migración fija la cantidad máxima de un producto nocivo, que se pueda extraer de un producto. Al mismo tiempo las nuevas directrices reemplazan los valores anteriores denominados de biodisponibilidad. La nueva directriz diferencia tres tipos de materiales en los juguetes para niños: (1) materiales secos, quebradizos, pulverulentos o blandos, (2) materiales líquidos y adhesivos, (3) materiales rasposos en juguetes. Para estos tres grupos de materiales se han establecido límites de migración diferentes, dependiendo de la disponibilidad de los productos nocivos mediante acciones típicas de los niños como chupar, lamer, tragar o mantener un contacto cutáneo prolongado. Los valores límite para el cromo hexavalente se precisan en la tabla 1.

Selección libre del método de ensayo

La norma europea EN 71, Parte 3 describe el método analítico correspondiente a la directriz 2009/48/EG incluso la preparación de la muestra y la evaluación de los resultados. Para realizar una preparación de las muestras, se prepara una solu-

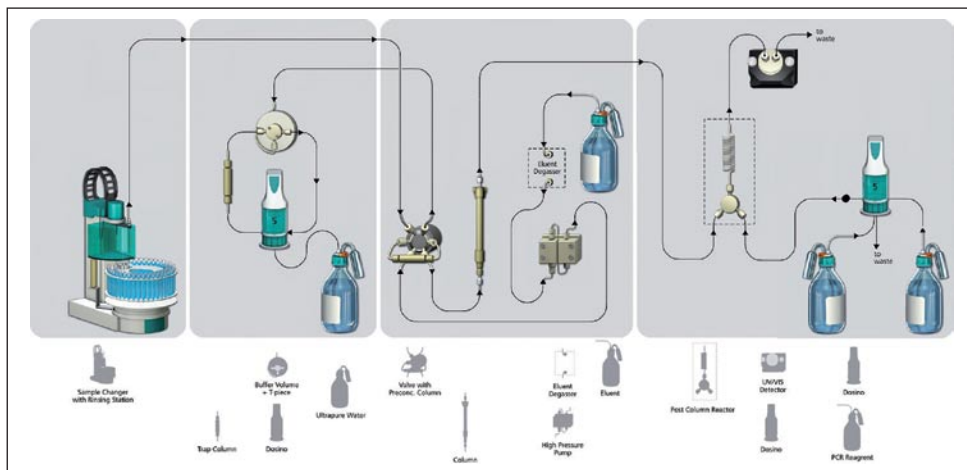


Figura 1: Esquema del sistema CI para la determinación de cromo(VI) en muestras de juguetes. Después de una extracción manual, dilución y neutralización de la muestra se prosigue con los pasos analíticos completamente automáticos según el sistema diseñado. La preconcentración de un volumen exacto de muestra y la dosificación del reactivo post-columna se realiza con la bureta Dosino en lugar de bombas, ofreciendo ventajas importantes: Permite una excepcional exactitud además de controlar la dosificación del reactivo post-columna en sincronía con el flujo del eluyente, así como el enjuague automático del circuito de reacción post-columna.

ción de migración, mediante la cual, y bajo condiciones cercanas a situaciones reales, pueden ser disueltos y extraídos los productos nocivos del material del juguete, como pudiera ocurrir por ejemplo durante el contacto cutáneo, al introducirlo en la boca o al tragarlo. La selección del método analítico queda a la elección del analista, siempre y cuando exista una validación del método aplicado. La cromatografía iónica, acoplada a una detección UV/VIS después de una derivatización post-columna, es apta para la determinación del cromo(VI) para muestras de materiales rasposos, secos, quebradizos, pulverulentos o blandos, según las listas de la tabla 1, y de acuerdo los valores límite indicados en ella. Este método puede automatizarse casi completamente. La eliminación de la matriz junto con la preconcentración de cromo(VI) proporcionan un método analítico especialmente fiable y preciso. En este trabajo se describe a modo de ejemplo el análisis de algunas muestras de tizas, ceras, lápices de colores, tintas, acuarelas y barnices.

Digestión de las muestras con jugo gástrico artificial

El cromo(VI) se extrae del material del juguete con ácido clorhídrico a la temperatura del cuerpo humano. Esta forma de digestión de la muestra simula una extracción del juguete ingerido con jugo gástrico. La solución obtenida por este procedimiento se neutraliza y se diluye posteriormente de forma manual. La dilución es necesaria, porque la alta concentración de iones procedente de la extracción con ácido clorhídrico y de la neutralización no permite una preconcentración del cromo(VI).

Precisión y fiabilidad mediante la automatización

Todos los pasos posteriores se realizan automáticamente, véase la figura 1. La bureta Dosino gestiona las etapas de acondicionamiento y preconcentración de un volumen exacto de muestra. Esta es la base para una determinación fiable, especialmente en la determinación de bajas concentraciones de analito.

Eliminación de la matriz y preconcentración del analito para un análisis a niveles de trazas

La columna preconcentradora está basada en un relleno de intercambio aniónico, el cual retiene al cromo(VI). Los cationes y la matriz orgánica contenidos en la solución de la muestra se eliminan mediante una elución automática con acetona al 50 %.

De la misma forma se eluyen los aniones ligados con menos adhesión al intercambiador, como por ejemplo cloruro. La eliminación de la matriz descarta la aparición de picos interferentes, los cuales podrían interferir con la evaluación del pico correspondiente al cromo(VI), y prolonga la vida útil de la columna analítica. La solución de

Tabla 1: Los tres tipos de materiales de juguetes con sus límites de migración de cromo(VI) según la directriz EU 2009/48/EG y con algunos ejemplos.

| Tipos de materiales en juguetes | Materiales secos, quebradizos, pulverulentos o blandos | Materiales líquidos o adhesivos | Materiales rasposos |
|---------------------------------|--|--|---|
| Ejemplos | Minas de lápices de colores | Tizas, lacas, tintas líquidas en marcadores, solución de pompas de jabón, lápiz adhesivo | Recubrimientos de laca, polímeros y similares, papel, cartón, vidrio, cerámica, materiales metálicos, madera, cuero |
| Límite de migración | 0,02 mg/kg | 0,005 mg/kg | 0,2 mg/kg |

enjuague con acetona elimina, además de los iones y compuestos orgánicos de la muestra, también los pigmentos colorantes. La eliminación completa de estos pigmentos es determinante, ya que se evitarán interferencias en la detección espectrofotométrica. El cromo hexavalente permanece mientras tanto en la columna de preconcentración. La gran afinidad de la columna preconcentradora para el cromo(VI) permite pasar hasta 10 mL de solución de enjuague, sin que se eluya el cromo(VI), y en consecuencia, queda eliminado cualquier efecto de interferencia de la matriz.

Separación y detección

El cromo(VI) se eluye de la columna de preconcentración, y llega, pasando por la columna de separación, a un reactor post-columna. Allí reacciona con el reactivo post-columna difenilcarbazida, véase la figura 2. La difenilcarbazida forma con el cromo(VI) complejos ópticamente activos, los cuales, debido a su absorción en la región del visible, pueden ser cuantificados en el detector UV/VIS. El control del sistema y la evaluación de los valores medidos se realiza mediante el software MagIC Net.

La figura 3 muestra dos determinaciones de una solución con una concentración de cromo(VI) de 0,04 µg/L y una determinación de agua desionizada. El método proporciona resultados altamen-

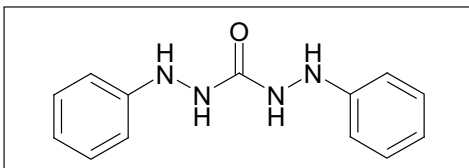


Figura 2: La 1,5-difenilcarbazida forma complejos con el cromo hexavalente, los cuales, debido a su absorción en la banda del visible, pueden ser detectados con un detector UV/VIS.

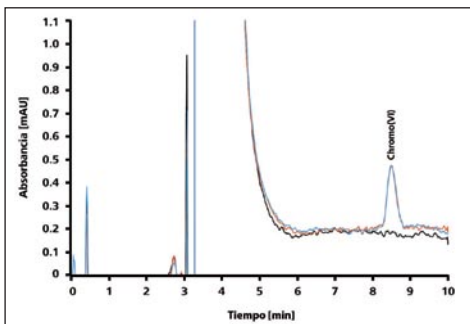


Figura 3: Superposición de tres determinaciones. En rojo y azul, dos repeticiones de un patrón de 0,04 µg/L de cromo(VI) cuya matriz reproduce una extracción neutralizada, habiéndose añadido HCl, Na₂CO₃, y (NH₄)₂SO₄. La curva de referencia, en negro, muestra el cromatograma correspondiente a agua desionizada.

te reproducibles, debido en gran medida a la automatización de la inyección y eliminación de la matriz. Mediante este procedimiento no solamente se ahorra tiempo y esfuerzo, al mismo tiempo se evitan errores y contaminaciones.

Conclusiones

La cromatografía iónica es un método exacto y fiable para la determinación del cromo hexavalente en juguetes. Gracias a la preconcentración del analito y a la eliminación de la matriz, el método es apto también para el análisis de trazas y cumple con la nueva norma europea EN-71, Parte 3. Además el método convence con su alto grado de automatización, evitando errores de manipulación, y garantizando la más alta calidad analítica.

Referencias

Directriz UE 2009/48/EC
Metrohm Application Note AN-U-68

Autores

Stephanie Kappes, Katinka Ruth y
Alfred Steinbach
Metrohm International Headquarters, Herisau

Metrohm, Suiza

Anote el 114-302