

Badanie migracji metali z zabawek z zastosowaniem techniki ICP-MS

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z procedurą analityczną stosowaną do badania stopnia migracji metali z zabawek zgodnie z normą **PN-EN 71-3**. Technika ICP-MS posłuży do oznaczania wybranych pierwiastków (kadm, kobalt, miedź, ołów, mangan, nikiel, cynk) w roztworach migracyjnych.

1. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

Spektrometr mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną Agilent 8800 ICP-MS, wytrząsarka z łaźnią wodną, filtry strzykawkowe (0,45 μm), mikropipety automatyczne, naczynka plastikowe.

2. Pobranie i wstępne przygotowanie próbek

Masa próbki powinna wynosić 100 mg. Ze względu na różnorodność materiałów, z jakich wykonana jest zabawka, próbkę pobiera się w inny sposób:

- materiały powłokowe (np. farba, werniks, lakier) należy mechanicznie zeszkrobać, rozdrobnić oraz przesiać przez sito o średnicy oczek 0,5 mm;
- materiały polimerowe, tekturę, papier oraz materiały włókiennicze (naturalne i syntetyczne) należy pociąć na małe kawałki (ok. 6 mm x 6 mm);
- szkło, metal i materiał ceramiczny należy badać w całości, bez rozdrabniania.

Przygotować **trzy równoległe próbki** dla każdego typu materiału.

3. Ekstrakcja pierwiastków z materiału zabawki

Badane próbki należy poddać ekstrakcji roztworem kwasu solnego o pH 1,2, co jest odwzorowaniem procesu zachodzącego w żołądku podczas trawienia. Proces ekstrakcji należy przeprowadzać w temperaturze 37°C.

- a) W przypadku próbek farb, lakierów, polimerów, tekstyliów naturalnych i syntetycznych należy dodać roztwór kwasu solnego o stężeniu 0,07 mol/L w ilości 50-krotnie większej od masy próbki. Próbki należy chronić przed światłem słonecznym. Próbki należy mieszać przez godzinę w temperaturze 37 \pm 2°C w łaźni wodnej, po czym odstawić na kolejną godzinę utrzymując tą samą wartość temperatury. Materiał stały należy oddzielić przez filtrację (stosując filtr membranowy o średnicy porów 0,45 μm) lub wirowanie.
- b) Materiały szklane, ceramiczne oraz metalowe powinny zostać całkowicie zanurzone w roztworze kwasu solnego o stężeniu 0,07 mol/L. Próbki należy pozostawić na 2 godziny w temperaturze 37 \pm 2°C bez mieszania.
- c) W przypadku papieru i tektury badaną próbkę należy na początku wymieszać z 25-krotną masą wody, w celu uzyskania mieszaniny jednorodnej. Następnie należy dodać roztwór kwasu solnego o stężeniu 0,14 mol/L w ilości 25-krotnie większej niż masa próbki. Dalsze postępowanie jest takie samo jak w podpunkcie a.

Analogicznie przygotować **ślepe próby** (3 równoległe próbki).

4. Oznaczanie pierwiastków w roztworach migracyjnych

Sporządzić roztwór do strojenia ICP-MS zawierający Co, Ce, Li, Mg, Tl, Y o stężeniu 1 ng/mL w 2% HNO₃.

Sporządzić roztwór wzorca wewnętrznego (In) o stężeniu 100 ng/mL w 2% HNO₃.

Dysponując wzorcem wielopierwiastkowym (100 mg/L) sporządzić serię roztworów wzorcowych o następujących stężeniach metali: 1; 2,5; 5; 10; 25; 50; 100 ng/mL. Do rozcieńczania roztworów zastosować roztwór kwasu solnego o stężeniu 0,07 mol/L.

Przeprowadzić oznaczenie wybranych metali metodą ICP-MS w warunkach podanych w tabeli 1. Wyznaczyć stężenia metali w ślepych próbach oraz w roztworach migracyjnych (ekstraktach zabawek).

Tabela 1. Warunki pomiarowe ICP-MS

Parametr	Wartość
Moc generatora RF	1550 W
Prędkość przepływu gazu pomocniczego	0,90 L/min
Prędkość przepływu gazu plazmowego	15 L/min
Prędkość przepływu gazu nośnego	1,07 L/min
Mierzone izotopy	⁵⁵ Mn, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶⁵ Cu, ⁶⁶ Zn, ¹¹¹ Cd, ²⁰⁸ Pb
Wzorec wewnętrzny	¹¹⁵ In
Czas integracji	0,3 - 1 s
Tryb pracy	He (5 mL/min)

He - pomiar z zastosowaniem helu jako gazu kolizyjnego

5. Obliczenie wyników

Wartość migracji danego pierwiastka (mg/kg) należy obliczyć ze wzoru:

$$\text{Migracja} = \frac{(C \cdot V - C_{sp} \cdot V_{sp}) \cdot f}{m}$$

gdzie:

Migracja - stopień uwalniania pierwiastka z próbki

C - stężenie pierwiastka w roztworze migracyjnym

C_{sp} - średnie stężenie pierwiastka w ślepej próbie

V, V_{sp} - objętość dodanego płynu modelowego (0,07 mol/L kwasu solnego)

m - odważona masa zabawki

f - współczynnik rozcieńczenia

Uzyskane wyniki należy porównać z dopuszczalnymi poziomami migracji pierwiastków z zabawek, które podane są w normie PN-EN 71-3.

Table 2 — Migration limits from toy materials

Element	Migration limit		
	Category I mg/kg	Category II mg/kg	Category III mg/kg
Aluminium	5 625	1 406	70 000
Antimony	45	11,3	560
Arsenic	3,8	0,9	47
Barium	1 500	375	18 750
Boron	1 200	300	15 000
Cadmium	1,3	0,3	17
Chromium (III)	37,5	9,4	460
Chromium (VI)	0,02	0,005	0,2 / 0,053 ^a
Cobalt	10,5	2,6	130
Copper	622,5	156	7 700
Lead	2,0	0,5	23
Manganese	1 200	300	15 000
Mercury	7,5	1,9	94
Nickel	75	18,8	930
Selenium	37,5	9,4	460
Strontium	4 500	1 125	56 000
Tin	15 000	3 750	180 000
Organic tin	0,9	0,2	12
Zinc	3 750	938	46 000

^a The migration limit for Chromium (VI) for Category III toy material (scraped-off toy material) has been amended by Commission Directive (EU) 2018/725 [7]. The new limit value (0,053 mg/kg) applies from 2019-11-18. Before this date the limit value 0,2 mg/kg applies.

Migration limits were established for three different toy categories, based on **the assumed ingestion of the materials**:

Category I: Dry, brittle, powder like or pliable

Includes solid toy material from which powder-like material is released during play. The material can be ingested. Contamination of the hands with powder contributes to enhanced oral exposure. The assumed ingestion is 100 mg per day.

Category II: Liquid or sticky

Includes fluid or viscous toy material which can be ingested and/or to which dermal exposure occurs during playing. The assumed ingestion is 400 mg per day.

Category III: Scraped-off

Includes solid toy material with or without a coating which can be ingested as a result of biting, tooth scraping, sucking or licking. This category includes those materials which are not covered by category I and II. The assumed ingestion is 8 mg per day.

Toy Material	Category I	Category II	Category III
Coatings of paints, varnishes, lacquers, printing inks, polymers, foams and similar coatings			X
Polymeric and similar materials, including laminates, whether textile reinforced or not, but excluding other textiles			X
Paper and paper board			X
Textiles, whether natural or synthetic			X
Glass, ceramic, metallic materials			X
Wood, fibre board, hard board, bone, leather and other solid materials			X
Compressed paint tablets, materials intended to leave a trace or similar materials in solid form appearing as such in the toy (e.g. the cores of colouring pencils, chalk, crayons)	X		
Pliable modelling materials, including modelling clays and plaster	X		
Liquid paints, including finger paints, varnishes, lacquers, liquid ink in pens and similar materials in liquid form appearing as such in the toy (e.g. slimes, bubble solution)		X	
Glue sticks		X	

Wymagania

Spektrometria mas plazmy indukcyjnie sprzężonej – budowa spektrometru, zasada pomiaru.
Metody badań migracji pierwiastków z zabawek.

Literatura

Żyrnicki W., Borkowska-Burnecka J., Bulska E., Szmyd E. (2010) *Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka*. Wyd. Malamut, Warszawa.

PN-EN 71-3. *Bezpieczeństwo zabawek -- Część 3: Migracja określonych pierwiastków*.

Świetlik R., Trojanowska M. (2014) *Normatywy i metody badań migracji metali ciężkich z zabawek*. *Analityka nauka i praktyka* 1: 41-43.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/48/WE z dnia 18 czerwca 2009 r. w sprawie bezpieczeństwa zabawek (z późniejszymi zmianami).