

**Chrom(VI)-Bestimmung in Kinderspielzeug**

# Das Monster unterm Bett

Wer erinnert sich nicht an die Ungeheuer unter dem Bett, die kindliche Alpträume heimsuchten? Während das Tageslicht diese haarigen, vieläugigen Gesellen verschwinden lässt, bleiben reale Gefahren zurück, wenn auch in weniger spektakulärer Gestalt – in Form von Bauklötzen, Plüschtieren oder Buntstiften. Spielwaren und Gebrauchsgegenstände können Giftstoffe wie Chrom(VI) enthalten. Für Kinder stellen diese eine besonders grosse Gefahr dar: Zum einen können wegen ihrer geringen Körpergrösse bereits kleine Konzentrationen grossen Schaden anrichten. Ausserdem erforschen Kinder die Welt nicht ausschliesslich mit den Augen und Händen, sondern nehmen auch gerne den Mund zu Hilfe. Das Risiko Schadstoffe aufzunehmen ist dadurch besonders gross.

## Neue Richtlinie für Schadstoffmigration

Staatliche und EU-weite Normen legen strenge Grenzwerte für Schadstoffe in Spielzeug fest. Am 20. Juli 2013 trat die EU-Richtlinie 2009/48/EG in Kraft, die die Migrationsgrenzwerte für einige Gefahrstoffe in Spielzeug verschärft, darunter das krebserregende Chrom(VI). Der Migrationsgrenzwert legt die maximale Menge eines Gefahrstoffs fest, die sich aus dem Produkt lösen darf. In der neuen Richtlinie löst er die Grenzwerte bezüglich der Bioverfügbarkeit ab, die in der Vorgängerversion festgelegt waren. Die Richtlinie unterscheidet dabei drei Typen von Spielzeugmaterialien: (1) trockene, brüchige, staubförmige oder geschmeidige Materialien, (2) flüssige oder haftende Materialien und (3) abgeschabte Spielzeugmaterialien. Für diese drei Gruppen gelten unterschiedliche Migrationsgrenzwerte, abhängig von der Zugänglichkeit der Schadstoffe durch Saugen, Lecken, Verschlucken oder längeren Hautkontakt. Die Grenzwerte für hexavalentes Chrom nach der neuen EU-Richtlinie sind in Tabelle 1 aufgelistet.

## Freie Wahl des Prüfverfahrens

Die europäische Norm EN 71 Teil 3 beschreibt das zur Richtlinie 2009/48/EG gehörige Prüfverfahren einschliesslich der Probenvorbereitung und Auswertung der Ergebnisse. Im Zuge der Probenvorbereitung wird eine Migrationslösung hergestellt, indem unter realitätsnahen Bedingungen Gefahrstoffe aus dem Spielzeugmaterial gelöst werden, wie es etwa bei Hautkontakt, Verschlucken oder In-den-Mund-Nehmen geschieht. Die Wahl des Analysenverfahrens bleibt dem Anwender selbst überlassen, sofern eine Validierung vorliegt. Die Ionenchromatographie mit UV/VIS-Detektion nach einer Nachsäulenderivatisierung eignet sich zur Chrom(VI)-Bestimmung in abgeschabten sowie in trockenen, brüchigen, staubförmigen oder geschmeidigen Spielzeugmaterialien entsprechend den in Tabelle 1 genannten Migrationsgrenzwerten. Die Methode lässt sich nahezu vollständig automatisieren. Zusammen mit der Matrixeliminierung und der Anreicherung von Chrom(VI) macht das die Analyse besonders zuverlässig und präzise. Im Folgenden wird beispielhaft die Analyse einiger Proben von Fingermalfarben, Deckweiss, Buntstiften, Tinten, Wasserfarben und Lacken beschrieben.

**Tabelle 1.** Die drei Typen von Spielzeugmaterialien mit ihren Migrationsgrenzwerten für Chrom(VI) nach EU-Richtlinie 2009/48/EG und einigen Beispielen

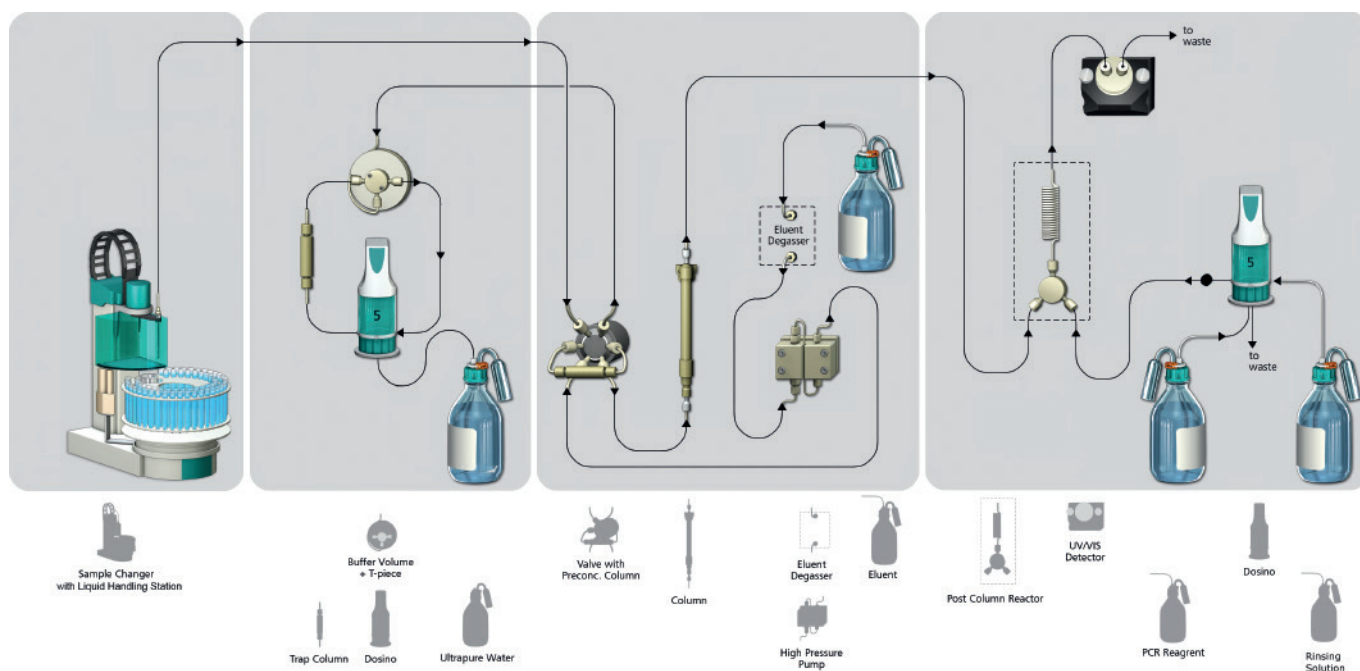
Spielzeugmaterialgruppe	Trockene, brüchige, staubförmige oder geschmeidige Spielzeugmaterialien	Flüssige oder haftende Spielzeugmaterialien	Abgeschabte Spielzeugmaterialien
Beispiele	Buntstiftminen, Kreide, Wachskreide, Knetmasse	Fingermalfarben, Lacke, flüssige Tinte in Stiften, Seifenblasenlösung, Klebestifte	Überzüge aus Lack, Polymere u.Ä., Papier, Pappe, Glas, Keramik, metallische Materialien, Holz, Leder
Migrationsgrenzwert	0.02 mg/kg	0.005 mg/kg	0.2 mg/kg

## Probenaufschluss durch künstlichen Magensaft

Chrom(VI) wird durch Salzsäure bei Körpertemperatur aus dem Spielzeugmaterial extrahiert. Diese Art des Probenaufschlusses simuliert das Herauslösen aus verschlucktem Spielzeugmaterial durch Magensaft. Die so erhaltene Probe wird anschließend manuell neutralisiert und verdünnt. Eine Verdünnung ist notwendig, weil die durch die Salzsäureextraktion bedingte hohe Ionenkonzentration in der Probe eine Anreicherung von Chrom(VI) nicht zulässt.

## Komfort und Sicherheit durch Automation

Alle weiteren Schritte finden automatisiert statt (Abbildung 1). Zunächst wird der gesamte Probenflusspfad mit Probe equilibriert. Mithilfe einer Dosiereinheit des Typs 800 Dosino wird dann ein definiertes Probenvolumen auf die Anreicherungssäule geladen. Der Dosino ermöglicht die genaue Kontrolle des Injektionsvolumens. Diese legt den Grundstein für eine verlässliche Bestimmung, insbesondere geringer Analytkonzentrationen.



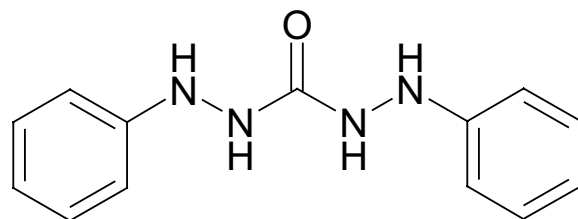
**Abbildung 1.** Schema des IC-Systems für die Bestimmung von Chrom(VI) in Spielzeugproben. Nach der manuellen Extraktion, Verdünnung und Neutralisation der Proben erfolgt die vollautomatische Analyse gemäss dem abgebildeten Messaufbau. Das Dosieren der Probe und des Nachsäulenreagenz mithilfe von Dosinos anstelle von Pumpen bietet mehrere Vorteile: Es ermöglicht neben einer aussergewöhnlich genauen Kontrolle des Probenvolumens auch das mit dem Säulenfluss synchronisierte Dosieren von Nachsäulenreagenz sowie einen automatischen Wechsel zwischen Nachsäulenreagenz und Spüllösung.

### Matrixeliminierung und Anreicherung für eine zuverlässige Spurenanalytik

Die Anreicherungssäule enthält einen Anionenaustauscher, der das Chrom(VI) bindet. In der Probe enthaltene Kationen und die organische Matrix werden durch Spülen mit 50-prozentigem Aceton eliminiert, genauso wie schwächer an den Austauscher bindende Anionen wie z. B. Chlorid. Die Matrixeliminierung verhindert das Auftreten von Störpeaks, die die Auswertung des Chrom(VI)-Peaks beeinträchtigen, und verlängert die Lebensdauer der Analysensäule. Die acetonhaltige Spüllösung eliminiert neben Ionen und organischen Probenbestandteilen auch Farbpigmente. Ein gründliches Entfernen der Pigmente ist besonders wichtig, da diese die VIS-Detektion stören. Das hexavalente Chrom verbleibt währenddessen auf der Anreicherungssäule: Wegen seiner starken Bindung an das Säulenmaterial können bis zu 10 mL Spüllösung verwendet werden, ohne dass Chrom(VI) eluiert; ein Grossteil der Matrix kann daher ausgespült werden.

### Trennung und Detektion

Chrom(VI) wird durch den Eluenten aus der Anreicherungssäule gelöst und gelangt über die Trennsäule in den Nachsäulenreaktor. Hier wird es mit dem Nachsäulenreagenz 1,5-Diphenylcarbazid (Abbildung 2) zur Reaktion gebracht. 1,5-Diphenylcarbazid bildet sehr spezifisch mit Chrom(VI) optisch aktive Komplexe, die aufgrund ihrer Absorption im VIS-Bereich mit einem UV/VIS-Detektor quantitativ bestimmt werden können. Die Systemsteuerung und die Auswertung der Messdaten erfolgt durch die Software MagIC Net.



**Abbildung 2.** 1,5-Diphenylcarbazid bildet Komplexe mit hexavalentem Chrom, die aufgrund ihrer Absorption im VIS-Bereich mit dem UV/VIS-Detektor detektiert werden können.

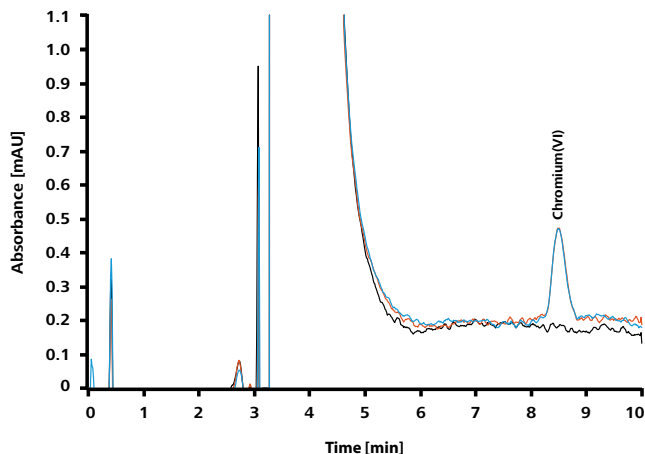


Insbesondere wenn Farbe im Spiel ist, wird die Inline-Matrixeliminierung unverzichtbar, denn die Pigmente stören die Detektion im VIS-Bereich.

Abbildung 3 zeigt zwei Bestimmungen einer bekannten Konzentration (0.04 µg/L) von Chrom(VI) sowie eine Bestimmung von Reinstwasser. Die Methode liefert gut reproduzierbare Ergebnisse, nicht zuletzt dank des nahezu vollständig automatisierten Ablaufs der ionenchromatographischen Bestimmung. Durch ihn werden nicht nur Zeit und Aufwand gespart; es werden daneben auch Fehler und Kontaminationen vermieden.

Die Ionenchromatographie ist eine genaue und zuverlässige Methode zur Bestimmung hexavalenten Chroms in Spielzeug. Dank der Analytanreicherung und der Matrixeliminierung eignet sie sich insbesondere auch für die Analyse geringer Konzentrationen und ist damit im Einklang mit der neuen europäischen Norm EN 71 Teil 3.

Sie möchten detaillierte Informationen zur ionenchromatographischen Bestimmung von Chrom(VI) gemäss der EU-Richtlinie 2009/48/EC erhalten? Besuchen Sie uns unter [www.metrohm.com/com/Applications](http://www.metrohm.com/com/Applications) und laden Sie kostenlos das Application Note AN-U-068 herunter.



**Abbildung 3.** Zweifache Bestimmung eines Standards von 0.04 µg/L Chrom(VI) in einer Matrix, die der einer neutralisierten Migrationslösung entspricht – sie enthält HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (rot und blau). Die Referenzkurve (schwarz) zeigt das Chromatogramm von Reinstwasser.



Der 940 Professional IC Vario mit 944 Professional UVVIS Detector Vario, 943 Professional Reactor Vario und dem 858 Professional Sample Processor