Schwermetalle in Spielzeug

Spielzeug muss sicher sein. Das fordert die europäische Richtlinie 88/378/EWG, in der klar geregelt ist, welche Grenzwerte für Stoffe wie Arsen, Blei, Cadmium oder Antimon gelten. Schwermetalle aus Spielzeug dürfen sich nur in solchen Mengen lösen, die für Kinder gesundheitlich unbedenklich sind. Gerade in den letzten Monaten gingen Meldungen durch die Presse, dass Schwermetalle in gesundheitsbedenklichen Mengen nachgewiesen werden konnten. Mit der Anzahl der Meldungen wächst auch die Unsicherheit der Verbraucher, so dass eine lückenlose Kontrolle im Interesse der Hersteller ist.

Von der Zerkleinerung zur Analyse

Für die Analyse von Schwermetallen in Kunststoffen eignet sich insbesondere die **Atomabsorptionsspektrometrie (AAS),** da diese einfach und preiswert durchzuführen ist und die Ergebnisse gute Richtigkeit und Präzision aufweisen. Da in der AAS üblicherweise nur gelöste Stoffe untersucht werden können, müssen die Proben zunächst zerkleinert und anschließend aufgeschlossen (gelöst) werden. In der Regel nimmt die Probenvorbereitung daher deutlich mehr Zeit in Anspruch als die eigentliche Analyse; sie ist zudem eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle. Wenn eine Probe z. B. mit einer Büroschere oder einer Küchenmaschine zerkleinert wird, so ist eine Verfälschung des Ergebnisses durch Kontamination vorprogrammiert.

In diesem Artikel wird am Beispiel einer Spielzeugpuppe der genaue Arbeitsablauf einer analysengerechten Probenvorbereitung bis hin zum Messergebnis beschrieben. Zur Überprüfung der Richtigkeit des Verfahrens werden zusätzlich käufliche Referenzmaterialien untersucht.

HOCHLEISTUNGS-SCHNEIDMÜHLE SM 2000

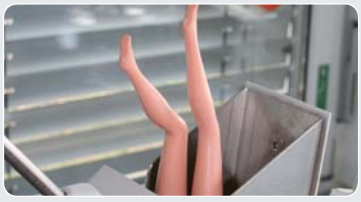
- Aufgabegut: weich, mittelhart, zäh, elastisch, faserig
- Aufgabekorngröße: < 60 x 80 mm
- Endfeinheit: 0,25 - 20 mm

SCHWINGMÜHLE MM 400

- Aufgabegut: hart, mittelhart, weich, spröde, elastisch, faserig
- Aufgabekorngröße: ≤8 mm
- Endfeinheit: ~ 5 µm

SM 2000

Vor- und Feinzerkleinerung der Probe



Zunächst wird die Puppe bei der Demontage in drei unterschiedliche Analysengruppen aufgeteilt: Puppenkörper, Haare und Kleidung.

Der **Puppenkörper** wird im ersten Schritt auf eine Feinheit von ca. 3-4 mm vorzerkleinert. Dafür eignet sich besonders die **Hochleistungs-Schneidmühle SM 2000,** die mit ihren versetzten Hartmetallschneiden und dem leistungsstarken Antrieb auch sehr heterogene Gemische kraftvoll zerkleinert. Anschließend erfolgt eine repräsentative Probenteilung mit dem Rotationsprobenteiler PT 100, der über eine extrem hohe Teilgenauigkeit verfügt. Die gewonnene Teilprobe wird nun der Feinzerkleinerung zugeführt. Diese lässt sich besonders effektiv in der **Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200** durchführen. Das Gerät vermahlt die Probe schnell und schonend auf eine

Mikrowellenaufschluss

© CEM GmbH, 47475 Kamp-Lintfort

© CEM GmbH, 47475 Kamp-Lintfort

Der Aufschluss ist nach der mechanischen Aufbereitung der Puppe der nächste Schritt bevor die Probe der eigentlichen Analyse in flüssiger Form als Probenlösung zugeführt wird. Wichtigstes Ziel des Aufschlusses ist das vollständige Lösen der Probe, wobei die Aufschlusslösung alle interessierenden Elemente bzw. Verbindungen in unveränderter Menge enthalten muss. Anorganische Substanzen sollen dabei vollständig in lösliche Komponenten überführt und organische Substanzen vollständig mineralisiert werden.

In der heutigen Zeit ist es weder zeitgemäß noch effizient, die Probe mehrere Stunden auf einer Heizplatte in konzentrierten Mineralsäuren zu kochen. Mikrowellen-Aufschlusssysteme sind in der Lage, innerhalb von kurzer Zeit die Feststoffprobe zu lösen. Durch die direkte Erhitzung der Lösung mittels Mikrowellen, die rasche Abkühlung nach erfolgtem Aufschluss und das Erreichen von Temperaturen weit oberhalb des normalen Siedepunktes der Aufschlusssäuren wird dieser Zeitvorteil erreicht.

Für die Elementspurenanalyse werden zudem folgende Anforderungen an das Aufschlussverfahren gestellt:

- Der Aufschluss soll **einfach** durchzuführen sein, d.h. ohne großen Arbeitsaufwand und komplizierte Apparaturen.
- Der Aufschluss soll **sicher** sein, das Aufschlussgerät muss also über eine Reihe von Sicherheitseinrichtungen verfügen.
- Das Aufschlussverfahren sollte optimal **an das gesamte Analysenverfahren angepasst** sein, so dass z. B. keine Matrixerweiterung durch die Aufschlusssäuren erfolgt.
- Die Erfassung und Steuerung der Aufschlussparameter soll zur Gewährleistung **reproduzierbarer Aufschlussbedingungen** gegeben sein.

Die zerkleinerten Puppenteile (ca. 500 mg Einwaage) werden im Aufschlussbehälter mit 10 ml Salpetersäure versetzt. Softwaregesteuert wird dann die Aufschlussmethode gestartet. Die Temperaturentwicklung aller Proben wird kontinuierlich gemessen und steuert daraufhin in Abhängigkeit der Reaktionsentwicklung das vorgegebene Aufschlussprofil an. Nach nur 30 Minuten sind die Proben aufgeschlossen und können für die nachfolgende spektrometrische Analyse quantitativ auf das Nennvolumen aufgefüllt werden.

Feinheit unter 200 µm. Zusätzlich wird **Trockeneis als Mahlhilfe** zugefügt, da so die Brucheigenschaften verbessert werden und leichtflüchtige Substanzen nicht durch Reibungswärme verloren gehen.

Für die **Puppenhaare und -kleidung** empfiehlt sich die **Schwingmühle MM 400,** mit der es möglich ist, innerhalb von 1-2 Minuten eine Probenmenge von bis zu 40 ml analysengerecht zu zerkleinern. Die befüllten verschraubten Mahlbecher werden zunächst **in flüssigem Stickstoff vorgekühlt** und dann in die Mühle eingespannt.

Alle hier genannten Mühlen verfügen über Mahlwerkzeuge für die **schwermetallfreie** Zerkleinerung, so dass bei der anschließenden Analytik keine Gefahr der Probenkontamination besteht.

MM 400

Analytik

Die Proben werden mittels Graphitrohr-AAS vermessen, um eine niedrige Nachweisgrenze zu gewährleisten. Hierbei werden 5 bis 50 Mikroliter der Probenlösung in einen Graphitrohrofen gebracht und in mehreren Schritten so hoch erhitzt, dass die Probe atomisiert wird. Mit modernen Spektrometern ist es möglich, mit fest installierten Lampen und einem motorgesteuerten Spiegel in kurzer Zeit vollautomatisch mehrere Elemente quantitativ zu bestimmen.

© Varian GmbH, 64289 Darmstadt

Die Spielzeugpuppe wurde auf die toxischen Schwermetalle Arsen (As), Cadmium (Cd), Blei (Pb) und Antimon (Sb) untersucht.
Das Analysenergebnis:

Element	Kleid	Haare	Körper
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Arsen	–	–	–
Cadmium	–	–	31 ± 1
Blei	–	–	–
Antimon	32 ± 3	–	–

Es lassen sich Cadmium im Puppenkörper und Antimon im Puppenkleid nachweisen. Zwar liegen die Konzentrationen unter den empfohlenen Grenzwerten für Kinderspielzeug (Cd: 75 mg/kg, Sb: 60 mg/kg), allerdings liegt der Wert für Antimon im Puppenkleid im Bereich des Ökotex 100 Grenzwertes (30 mg/kg), einem freiwilligem Prüfsiegel für besonders schadstoffarme Textilien.

Zur Überprüfung der Richtigkeit des gesamten Verfahrens wurden zu den aufbereiteten Puppenproben käufliche Referenzmaterialien untersucht. Dazu dienen 5 Kunststoffproben des Verbands der Automobilindustrie (VDA) mit unterschiedlich hohen Gehalten an Cadmium.

Probe	Zertifizierter Gehalt	Gemessener Wert
	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

Da die Messwerte (Mittelwerte von drei unabhängigen Mikrowellenaufschlüssen) sehr gut mit den Referenzwerten übereinstimmen, kann zusammenfassend festgestellt werden, dass der hier aufgezeigte Weg zur Analyse von Schwermetallen in Spielzeug schnelle, genaue und sehr gut reproduzierbare Werte liefert.