

MEDICIÓN DE LA FRACCIÓN DE MASA DE MERCURIO EN POLIPROPILENO EN CUMPLIMIENTO CON LA DIRECTIVA EUROPEA RoHS

Flora E. Mercader-Trejo, Rocío Arvizu Torres
Centro Nacional de Metrología, Área de Metrología de Materiales, División de Materiales Metálicos
km. 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués, Qro. México
442 2110500, 442 2110569, fmercade@cenam.mx

Resumen: En este trabajo se presenta el desarrollo y validación de un método para la medición de la fracción de masa de mercurio (w_{Hg}) en muestras de polipropileno. Las muestras fueron sometidas a una digestión ácida en sistema cerrado de reacción acelerada por microondas y posteriormente fueron medidas por Espectrofotometría de Absorción Atómica con Generación de Vapor Frío (EAA-GVF). Con el método validado, el CENAM participó en la medición de la w_{Hg} en la comparación piloto internacional CCQM-P106 "Cd, Cr, Hg y Pb en polipropileno" obteniendo resultados satisfactorios, confirmando así la validación del método.

1. INTRODUCCIÓN

Los aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) están compuestos por mezclas complejas de piezas hechas de materiales muy diversos. Entre los componentes principales se encuentran: 40 % de metales (ferrosos y no ferrosos), 30 % diferentes tipos de plásticos (como el polipropileno) y 30 % de óxidos refractarios [1]. Estos materiales pueden contener sustancias peligrosas para el ser humano y para el medio ambiente.

La Unión Europea ha puesto en marcha la directiva vigente 2002/95/EC [2] sobre la Restricción de Sustancias Peligrosas (RoHS por sus siglas en inglés). Con este hecho se contribuye a la protección de la salud humana, a la valorización y eliminación correctas, desde el punto de vista medioambiental, de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. En la enmienda 2005/618/CE [3] se señalan los límites máximos permitidos de la fracción de masa de las sustancias dañinas, los cuales son: 0.01 % para Cadmio y 0.10 % para cada una de las siguientes sustancias; Mercurio, Plomo, Cromo hexavalente, Bifenilos polibromados y Difeniléteres polibromados.

Lo anterior ha entrado en vigor en la Unión Europea a partir del 1 de julio de 2006 para los AEE nuevos que se pongan en el mercado. Por tal razón todos los productores de AEE o de partes de éstos que quieran introducir sus productos en el mercado europeo deberán garantizar el cumplimiento de la directiva RoHS.

Al entrar en vigor la directiva RoHS y para facilitar las transacciones comerciales, surge la necesidad

de tener métodos analíticos confiables para la medición de las sustancias reguladas.

En este trabajo se presenta el desarrollo y validación de un método analítico para la medición de la fracción de masa de Mercurio (w_{Hg}) en polipropileno, a los niveles de w_{Hg} indicados en la directiva RoHS, utilizando EAA-GVF. Con el método desarrollado, el CENAM participó de manera satisfactoria en la medición de la w_{Hg} en la comparación internacional piloto CCQM-P106 "Cd, Cr, Hg y Pb en polipropileno" [4], confirmando la validación del método. Esta comparación, fue propuesta en abril del 2007 al grupo de trabajo de análisis inorgánicos (IAWG) del Comité Consultivo de la Cantidad de Materia (CCQM) por los institutos de Metrología de China (NIM), Corea (KRISS) y Japón (NMIJ). De los 4 elementos propuestos en la comparación, el IAWG consideró que el Hg era el elemento de mayor dificultad analítica.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Equipos

Espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 200, equipado con: un automuestreador AS91 y un sistema de análisis por inyección de flujo FIAS 400 de la misma marca. Balanza analítica modelo MC 410S marca Sartorius. Densímetro DMA5000 marca Anton Paar. Sistema de purificación de agua, modelo Water PRO PS, marca Labconco.

Sistema de reacción acelerada por microondas, con vasos de alta presión, XP1500 Plus, marca CEM, modelo MARS X.

2.2 Reactivos

Todas las sustancias químicas utilizadas fueron grado reactivo analítico a excepción de los que se especifique una clasificación diferente.

Ácido nítrico (HNO_3) 69 %, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 50 %, dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 99.86 %, cloruro estano (SnCl_2) 98 %, ácido nítrico 69.6 % grado instra, ácido clorhídrico (HCl) 37 %, grado instra.

2.3 Materiales de Referencia Certificados

En la tabla 1 se encuentra una descripción de los materiales de referencia certificados utilizados para el desarrollo de este trabajo. Se indica también el uso al que fue destinado cada uno de ellos.

Los materiales de referencia marcados con un (*) se utilizaron para preparar gravimétricamente una disolución multielemental (identificada como SRM-Multi) con contenidos aproximados a los esperados en la muestra. Esta disolución fue utilizada como control durante el proceso de preparación y medición de la muestra de la comparación.

Todas las disoluciones que contienen mercurio fueron preparadas el día en que se realizó la medición y fueron estabilizadas con una disolución de HNO_3 al 2 % conteniendo 10 mg/L de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Tabla 1. Materiales de Referencia

Nombre	w(mg/L) ó χ (mg/g)	U (k = 2)	Uso
DMR 110c. Disolución espectrométrica de Hg	995.1 mg/L	5.2 mg/L	Calibrante
SRM 3133. Disolución espectrométrica de Hg	10 mg/g	0.02 mg/g	Control *
SRM 3128. Disolución espectrométrica de Pb	9.987 mg/g	0.018 mg/g	Control *
SRM 3112. Disolución espectrométrica de Cr	9.922 mg/g	0.025 mg/g	Control *
SRM 3108. Disolución espectrométrica de Cd	10.005 mg/g	0.019 mg/g	Control *

Tabla 2. Programa de digestión por microondas.

Etapa	Potencia máxima	% Potencia	Rampa (min)	Presión (psi)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	1200 W	100 %	10:00	500	125	05:00
2	1200 W	100 %	10:00	500	180	10:00
3	1200 W	100 %	10:00	500	240	30:00

2.4 Digestión de la muestra

La muestra de polipropileno, identificada como CCQM-P106-M13, fue sometida a una digestión ácida en sistema cerrado de reacción acelerada por microondas. Se utilizaron vasos de digestión de teflón capaces de soportar presiones y temperaturas hasta de 1500 psi (10342,14 kPa) y 300 °C respectivamente. En un vaso de teflón se pesaron submuestras de aproximadamente 0.1 g, se adicionaron 10 mL de HNO_3 grado instra y 2 mL de H_2O_2 . Se agitó cuidadosamente para mezclar los reactivos, se cerró el vaso y se dejó en pre-digestión a temperatura ambiente durante toda la noche. Al día siguiente las muestras fueron digeridas en el horno de microondas siguiendo el programa descrito en la tabla 2. Una vez frías las muestras fueron diluidas a 50 g con una disolución de 10 mg/L de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Fue necesario realizar una segunda dilución para poder medir las muestras dentro del intervalo lineal determinado en el método. Se

tomaron 2 g de la primera dilución y se diluyeron hasta 100 g con HNO_3 2 %, conteniendo 10 mg/L de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para estabilizar al mercurio en disolución. Se realizó la digestión de 6 sub-muestras independientes a la par de blancos y controles. Para evaluar los límites de detección y de cuantificación del método, se hizo la digestión de 6 blancos independientes.

2.5 Medición de la muestra

La medición de la muestra se realizó usando Espectrofotometría de Absorción Atómica con Generación de Vapor Frío, utilizando cloruro estano como agente reductor de mercurio. Como método de calibración analítica se aplicó el método de cuantificación por calibración con material de referencia certificado externo [5], utilizando el DMR-110c como calibrante. Las condiciones instrumentales optimizadas aplicadas en la medición de las muestras se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones Instrumentales

Tipo de lámpara	De Hg de descarga sin electrodo (EDL)
Longitud de onda (nm)	253.65
Corriente de la lámpara (mA)	140
Energía de la lámpara	63
Apertura de ventana (nm)	2,7/1.05
Señal	Absorbancia (altura de pico)
Flujo de SnCl ₂ (mL/min)	7
Flujo de muestra (mL/min)	10.5
Flujo de argón (mL/min)	100

3. RESULTADOS

3.1 Desarrollo y Validación del Método

Se tuvo especial cuidado en el desarrollo y optimización del método de digestión puesto que el polipropileno se considera una matriz difícil de digerir, ya que es un polímero con una estructura densa y por consiguiente necesita una presión y temperatura alta para disolverlo. Aunado a esto se encuentra la volatilidad del mercurio, por lo que era importante realizar la digestión en un sistema cerrado para evitar pérdidas del analito.

Los parámetros evaluados durante la validación del método fueron intervalo lineal, límite de detección y de cuantificación, veracidad, repetibilidad e incertidumbre.

El intervalo lineal fue evaluado preparando disoluciones de Hg a partir del DMR 110c. Aplicando un análisis de residuales y un análisis de varianza (ANOVA), a los datos se definió que el intervalo lineal está comprendido de (0.005 a 0.030) mg/kg y está definido por la ecuación, $y=11.2503x-0.0049$, con un coeficiente de determinación $R^2 = 0,9996$.

Para evaluar los límites de detección (L.D.) y cuantificación (L.C.) se consideraron las siguientes expresiones:

$$L.D. = \bar{y}_b + 3s_b \quad (1)$$

$$L.C. = \bar{y}_b + 10s_b \quad (2)$$

Donde \bar{y}_b representa el promedio de las mediciones del blanco (absorbancia) y s_b es la

desviación estándar de las mediciones del blanco (absorbancia).

El cálculo se hizo a partir de la medición de 6 blancos de digestión independientes (ver sección 2.4 su preparación). Los valores de absorbancia se transformaron en unidades de fracción de masa utilizando la ecuación de la función de calibración obtenida en la evaluación del intervalo lineal. Los valores obtenidos para el límite de detección y de cuantificación fueron de 0,00047 y 0,00060 mg/kg de Hg respectivamente. Extrapolando estos valores con la aplicación del factor de dilución (aproximadamente 25 000 ya que las diluciones fueron hechas gravimétricamente), se obtiene que el límite de detección del método es de 11.75 mg/kg y el límite de cuantificación del método es de 15 mg/kg, para la medición de Hg en polipropileno.

La veracidad fue evaluada a partir de los resultados obtenidos de la medición de Hg en la disolución multielemental identificada como SRM-Multi, . El valor promedio de medición (\bar{x}) obtenido fue de 38.22 mg/kg de Hg mientras que el valor de referencia (x_0) es de 37.85 mg/kg de Hg. El cálculo del sesgo relativo estuvo basado en 6 mediciones independientes de acuerdo con la ecuación (3).

$$\% \text{ Sesgo Relativo} = \frac{\bar{x} - x_0}{x_0} \times 100 \quad (3)$$

El % sesgo relativo obtenido fue de 1.0 %.

La precisión del método de medición, evaluada bajo condiciones de repetibilidad, fue obtenida a partir de la medición de 6 submuestras independientes. Expresada como coeficiente de variación, el valor de repetibilidad obtenido es de 3.1 %.

La evaluación de la incertidumbre se realizó de acuerdo a lo recomendado en la Guía EURACHEM Quantifying uncertainty in analytical measurement [6]. Se consideró el siguiente modelo matemático:

$$w_{Hg} = w_{(Hg-B)} \cdot f_d \cdot f_c \cdot f_{met} \quad (4)$$

Donde:

w_{Hg} fracción de masa de mercurio medida en la muestra en mg/kg.

$w_{(Hg-B)}$ fracción de masa de mercurio en la muestra cuantificada mediante la función de calibración restando la señal del blanco, en mg/kg.

f_d factor de dilución.
 f_c factor de corrección por deriva instrumental.
 f_{met} factor por el método de medición

En la Figura 1 se representa gráficamente la contribución de cada una de las fuentes de incertidumbre consideradas para la cuantificación de la fracción de masa de Hg (w_{Hg}) en una muestra de polipropileno. Se observa que la principal contribución se debe al factor por el método de medición. Para estimar este factor se consideró la influencia de la repetibilidad y el sesgo del método de medición.

El valor obtenido para la fracción de masa de mercurio en la muestra de polipropileno de la comparación CCQM-P106 se presenta en la tabla 4 incluyendo la incertidumbre combinada y expandida.

Tabla 4. Valor de la fracción de masa de mercurio en la muestra CCQM-P106-M13

Identificación de la muestra	w_{Hg} mg/kg	u_c mg/kg	$U_{(k=2)}$ mg/kg
CCQM-P106-M13	386.0	7.1	14

3.2 Participación en la comparación CCQM-P106

En la comparación CCQM-P106 “Cd, Cr, Hg y Pb en polipropileno”, participaron 22 laboratorios de los cuales 14 fueron Institutos Nacionales de Metrología (INM).

De acuerdo con el protocolo, cada laboratorio recibió un frasco con 25 g de muestra. El número de botella asignado al CENAM fue el 13. Como guía se indicaron los niveles aproximados de los elementos seleccionados para la prueba, los cuales son: (20–80) mg kg⁻¹ para Cd, (100–400) mg kg⁻¹ para Cr, (200–600) mg kg⁻¹ para Hg y (200–600) mg kg⁻¹ para Pb.

El CENAM participó en la medición de la fracción de masa de Hg con el método desarrollado y validado que se ha descrito en este trabajo. En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos por todos los INM que participaron en la comparación. Dentro de un círculo se remarca el valor de la w_{Hg} obtenido por el CENAM el cual fue de (386 ± 14) mg/kg. Se observa que este valor está muy cercano a la mediana de los resultados de todos los INM participantes, la cual fue de 386.5 mg/kg.

Al igual que el CENAM, la mayoría de los laboratorios utilizó el método de digestión por microondas para disolver la muestra.

De acuerdo con la figura 1, los principales métodos de medición utilizados fueron: Espectrometría de masas con dilución isotópica (IDMS), Espectrofotometría de absorción atómica (AAS), Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), Análisis instrumental por activación con neutrones (INAA). Algunos laboratorios informaron sus resultados a partir de la combinación de diferentes métodos [7].

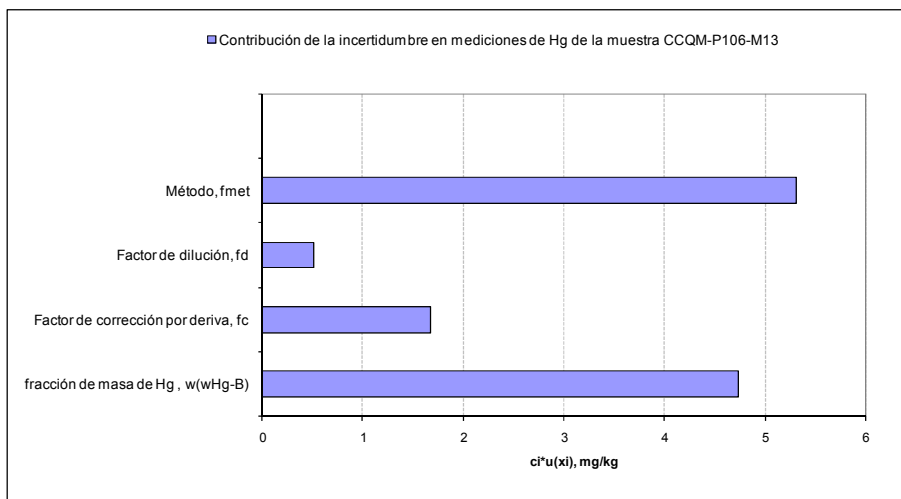


Figura 1. Contribución de las fuentes de incertidumbre en la medición de la fracción de masa de Hg (w_{Hg}) en la muestra de polipropileno de la comparación CCQM-P106.

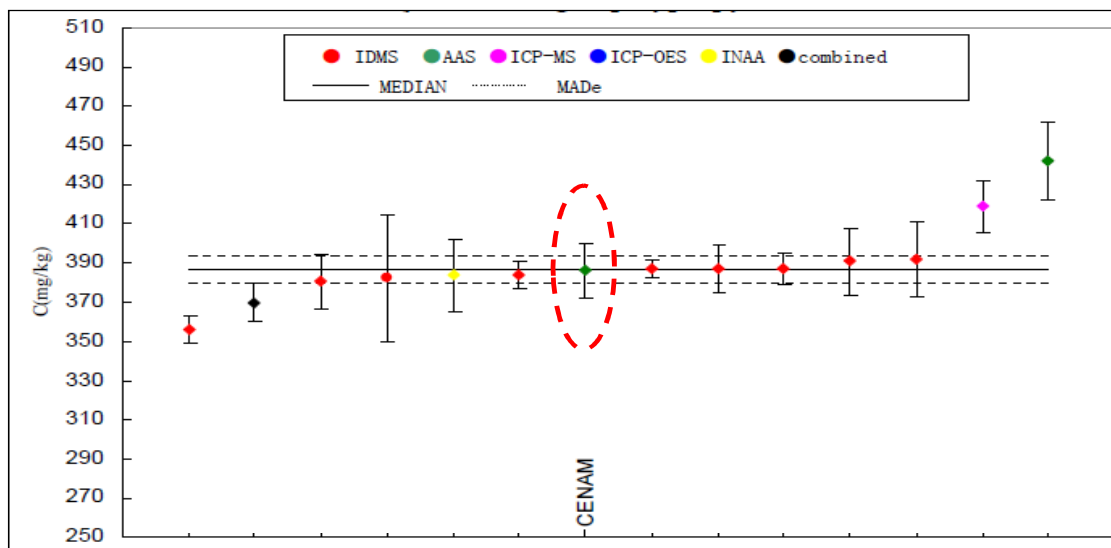


Figura 2. Resultados de la medición de la fracción de masa de Hg en la comparación CCQM-P106 [7].

4. CONCLUSIONES

Se logró desarrollar y optimizar un método confiable para la medición de la w_{Hg} en polipropileno lo cual se demuestra con los resultados satisfactorios obtenidos en la comparación internacional CCQM-P106, confirmando así la validación del método.

Con estos resultados el CENAM demuestra la capacidad de medición de la w_{Hg} en muestras poliméricas y adicionalmente es posible:

- Brindar un mayor soporte al DMR-110c “Disolución espectrométrica de mercurio, producido en el CENAM el cual fue empleado como calibrante en el proceso de medición.

- Ampliar el campo de aplicación del sistema de referencia de medición por espectrofotometría de absorción atómica con sistema de generación de vapor frío (EAA-VF) con clave de identificación CNM-SR-620-013-2003 para la medición de muestras de matriz compleja.

Así mismo, por ser la EAA-GVF un método utilizado comúnmente en laboratorios de rutina, es posible transferirlo de manera sencilla a los usuarios que necesiten realizar este tipo de mediciones y apoyar así al cumplimiento de la directiva europea RoHS.

AGRADECIMIENTOS

Al personal del Área de Metrología de Materiales por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo. Al personal del Grupo de Metrología Química Inorgánica del NIST por compartir recomendaciones relacionadas con la digestión de muestras de polipropileno.

REFERENCIAS

- [1] P. Gramatyka, R. Nowosielski, P. Sakiewicz, Recycling of waste electrical and electronic equipment, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, http://www.journalamme.org/papers_vol20/1530_S.pdf, 2010-07-23.
- [2] Parlamento Europeo y del Consejo, Directiva 2002/95/EC, Off. J. Eur. Union, L37, 2003, 19.
- [3] Parlamento Europeo y del Consejo, Directiva 2005/618/CE, Off. J. Eur. Union, L214, 2005, 65.
- [4] M. Liandi, et. al, International comparison of the determination of the mass fraction of cadmium, chromium, mercury and lead in polypropylene: the Comité Consultatif pour la Quantité de Matière pilot study CCQM-P106, Accred. Qual. Assur., 15, 2010, 39.
- [5] Procedimiento Interno, 620-AC-P.514 “Método de cuantificación por calibración con material de referencia certificado externo”, División de Materiales Metálicos.
- [6] Eurachem/CITAC Working Group, Quantifying uncertainty in analytical measurement, UK, segunda edición, 2000.
- [7] M. Liandi, et. al., Informe Final de la comparación CCQM-P106, Beijing, Marzo 2010.