

Seguridad de los juguetes

Parte 3: Migración de ciertos elementos

Esta norma ha sido elaborada por el comité técnico
CTN 172 *Infancia*, cuya secretaría desempeña UNE.

UNE-EN 71-3:2020+A1

Seguridad de los juguetes
Parte 3: Migración de ciertos elementos

Safety of toys. Part 3: Migration of certain elements.

Sécurité des jouets. Partie 3: Migration de certains éléments.

Esta norma es la versión oficial, en español, de la Norma Europea EN 71-3:2019+A1:2021.

Esta norma anula y sustituye a la Norma UNE-EN 71-3:2020.

Las observaciones a este documento han de dirigirse a:

Asociación Española de Normalización

Génova, 6
28004 MADRID-España
Tel.: 915 294 900
info@une.org
www.une.org

© UNE 2021

Prohibida la reproducción sin el consentimiento de UNE.

Todos los derechos de propiedad intelectual de la presente norma son titularidad de UNE.

Versión en español

Seguridad de los juguetes
Parte 3: Migración de ciertos elementos

Safety of toys. Part 3: Migration of certain elements.

Sécurité des jouets. Partie 3: Migration de certains éléments.

Sicherheit von Spielzeug. Teil 3: Migration bestimmter Elemente.

Esta norma europea ha sido aprobada por CEN el 2019-04-08 e incluye la Modificación 1 aprobada por CEN el 2021-02-02.

Los miembros de CEN están sometidos al Reglamento Interior de CEN/CENELEC que define las condiciones dentro de las cuales debe adoptarse, sin modificación, la norma europea como norma nacional. Las correspondientes listas actualizadas y las referencias bibliográficas relativas a estas normas nacionales pueden obtenerse en el Centro de Gestión de CEN/CENELEC, o a través de sus miembros.

Esta norma europea existe en tres versiones oficiales (alemán, francés e inglés). Una versión en otra lengua realizada bajo la responsabilidad de un miembro de CEN en su idioma nacional, y notificada al Centro de Gestión de CEN/CENELEC, tiene el mismo rango que aquéllas.

Los miembros de CEN son los organismos nacionales de normalización de los países siguientes: Alemania, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Croacia, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, República de Macedonia del Norte, Rumanía, Serbia, Suecia, Suiza y Turquía.



COMITÉ EUROPEO DE NORMALIZACIÓN
European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitee für Normung
CENTRO DE GESTIÓN: Rue de la Science, 23, B-1040 Brussels, Belgium

Índice

Prólogo europeo	7
0 Introducción	9
1 Objeto y campo de aplicación	9
2 Normas para consulta	9
3 Términos y definiciones	10
4 Requisitos	10
4.1 Categorías del material del juguete (véase el capítulo H.4)	10
4.2 Requisitos específicos	11
5 Principio	12
6 Reactivos y aparatos	13
6.1 Reactivos	13
6.2 Aparatos	13
7 Muestreo y preparación de la muestra	14
7.1 Selección de las porciones de ensayo	14
7.2 Preparación de la muestra	14
7.2.1 Generalidades	14
7.2.2 Muestreo	14
7.2.3 Desengrasado (véase el capítulo H.11)	17
8 Metodología de migración	17
8.1 Preparación de las porciones de ensayo antes del ensayo de migración	17
8.1.1 Generalidades	17
8.1.2 Categoría I: materiales secos, quebradizos, similares al polvo o flexibles y Categoría II: materiales líquidos o pegajosos	18
8.1.3 Categoría III: Materiales raspados	18
8.2 Ajuste de pH (véase el capítulo H.10)	19
8.2.1 Generalidades	19
8.2.2 Ajuste de pH – sin efecto tampón del material del juguete	19
8.2.3 Ajuste de pH – con efecto tampón del material del juguete	20
8.3 Procedimiento de migración	21
8.3.1 Migración	21
8.3.2 Filtración (véase el capítulo H.8)	21
9 Estabilización y análisis de las disoluciones de migración	22
9.1 Generalidades	22
9.2 Elementos en general	22
9.3 Cromo (VI)	22
9.4 Estaño orgánico	23
10 Cálculo de los resultados	23
10.1 Cálculos de la migración	23
10.1.1 Generalidades	23

10.1.2	Cálculo de la migración de cromo (III)	23
10.2	Interpretación de los resultados	24
11	Eficacia del método	24
11.1	Repetibilidad y reproducibilidad	24
11.2	Estimación del sesgo	26
11.3	Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)	26
12	Informe de ensayo	27
Anexo A (Informativo)	Cambios técnicos significativos entre este documento y la versión previa	28
Anexo B (Informativo)	Información sobre la validación del método	29
B.1	Generalidades	29
B.2	Muestras de la comparación interlaboratorios	29
B.3	Selección de las combinaciones categoría del material/elemento	30
Anexo C (Informativo)	Estimación de la reproducibilidad	31
Anexo D (Informativo)	Materiales para la comparación visual del tamaño de partícula del material del juguete	33
Anexo E (Normativo)	Método de análisis para los elementos en general	36
E.1	Principio	36
E.2	Disoluciones de trabajo	36
E.2.1	Disolución concentrada (M_1)	36
E.2.2	Disolución concentrada (M_2)	37
E.2.3	Disoluciones de trabajo	37
E.2.4	Disolución concentrada de patrón interno	37
E.3	Procedimiento	37
E.4	Análisis	38
E.5	Cálculos	38
E.5.1	Curva de calibración	38
E.5.2	Cálculo de la migración	39
Anexo F (Normativo)	Método de análisis para el cromo (VI)	40
F.1	Principio	40
F.2	Reactivos	40
F.3	Aparatos	42
F.4	Procedimiento	42
F.5	Análisis	43
F.5.1	Generalidades	43
F.5.2	Condiciones cromatográficas	43
F.5.3	Límite de detección y cuantificación	43
F.6	Cálculos	44
F.6.1	Curva de calibración	44
F.6.2	Cálculo de la migración	44
Anexo G (Normativo)	Método de análisis para el estaño orgánico (véase el capítulo H.9)	46
G.1	Principio	46
G.2	Reactivos	47
G.3	Aparatos	50

G.4	Procedimiento	51
G.4.1	Derivatización de la muestra	51
G.4.2	Patrones de calibración	52
G.5	Análisis	53
G.5.1	Generalidades	53
G.5.2	Ejemplo de condiciones del cromatógrafo de gases	55
G.5.3	Ejemplo de condiciones del espectrómetro de masas	55
G.5.4	Límite de detección y cuantificación	55
G.5.5	Ejemplo de un cromatograma GC-MS	56
G.6	Cálculos	57
G.6.1	Curva de calibración	57
G.6.2	Adición estándar	57
G.6.3	Cálculo de la migración de estaño orgánico	57
Anexo H (Informativo) Fundamento		59
H.1	Generalidades	59
H.2	Comportamiento de llevarse a la boca de los niños (véase el capítulo 1)	59
H.3	Contacto con la piel (véase capítulo 1)	60
H.4	Categorías de los juguetes (véase 4.1)	60
H.5	Porciones de ensayo (véase el capítulo 7)	60
H.6	Tamaño de las probetas de ensayo (véase 7.2)	61
H.7	Estabilidad del cromo (VI) en la disolución de migración (véase 9.3)	61
H.8	Filtración de las disoluciones de migración (véase 8.3.2)	61
H.9	Estaño orgánico (véase anexo G)	62
H.10	Valor de pH (véase 8.2 y 8.3.1.2)	63
H.11	Desengrasado (véase 7.2.3)	64
Anexo ZA (Informativo) {A1►} Relación entre esta norma europea y los requisitos esenciales de la Directiva 2009/48/CE		65
Bibliografía		66

Prólogo europeo

Esta Norma EN 71-3:2019+A1:2021 ha sido elaborada por el Comité Técnico CEN/TC 52 *Seguridad de los juguetes*, cuya Secretaría desempeña DS.

Esta norma europea debe recibir el rango de norma nacional mediante la publicación de un texto idéntico a ella o mediante ratificación antes de finales de octubre de 2021, y todas las normas nacionales técnicamente divergentes deben anularse antes de finales de octubre de 2021.

Se llama la atención sobre la posibilidad de que algunos de los elementos de este documento estén sujetos a derechos de patente. CEN no es responsable de la identificación de dichos derechos de patente.

Este documento incluye la Modificación 1 aprobada por CEN el 2 de febrero de 2021.

Esta norma anula y sustituye a la Norma {A1►} EN 71-3:2019 {◄A1}.

El comienzo y el final del texto introducido o modificado se indica por los símbolos {A1►} {◄A1}.

Este documento ha sido elaborado bajo un Mandato dirigido a CEN por la Comisión Europea y por la Asociación Europea de Libre Comercio, y sirve de apoyo a los requisitos esenciales de las Directivas europeas 2009/48/CE.

La relación con las Directivas UE 2009/48/CE se recoge en el anexo informativo ZA, que forma parte integrante de esta norma.

Los cambios significativos con respecto a la edición anterior de esta norma se detallan en el anexo A.

{A1►} Este documento constituye la tercera parte de la serie de Normas EN 71 sobre seguridad de los juguetes. {◄A1}

La Norma EN 71, *Seguridad de los juguetes*, consta de las siguientes partes:

- *Parte 1: Propiedades mecánicas y físicas.*
- *Parte 2: Inflamabilidad.*
- *Parte 3: Migración de ciertos elementos.*
- *Parte 4: Juegos de experimentos químicos y actividades relacionadas.*
- *Parte 5: Juguetes químicos distintos de los juegos de experimentos.*
- *Parte 7: Pinturas de dedos. Requisitos y métodos de ensayo.*
- *Parte 8: Juegos de actividad para uso doméstico.*
- *Parte 9: Compuestos químicos orgánicos. Requisitos.*
- *Parte 10: Componentes químicos orgánicos. Preparación y extracción de muestras.*
- *Parte 11: Compuestos químicos orgánicos. Métodos de análisis.*

- *Parte 12: N-nitrosaminas y sustancias N-nitrosables.*
- *Parte 13: Juegos de mesa olfativos, kits cosméticos y juegos gustativos.*
- *Parte 14: Trampolines para uso doméstico.*

{A1▶} Depende del usuario determinar si un juguete pertenece o no al campo de aplicación de varias de las partes de la serie de Normas EN 71 especificadas más arriba, y aplicar cada norma correspondiente. Por tanto, las normas para consulta de una parte de la serie EN 71 a otra normalmente no se indican en las partes individuales. {◀A1}

{A1▶} NOTA 1 Además de las partes señaladas arriba de la Norma EN 71, se han publicado los siguientes documentos guía:

- CEN/TR 15071, *Seguridad de los juguetes. Traducciones nacionales de advertencias e instrucciones de uso de la serie de normas EN 71.*
- CEN/TR 15371 (partes 1 y 2), *Seguridad de los juguetes. Interpretaciones.*
- CEN/TR 16918, *Safety of toys. Children's mouthing behaviour in contact with toys.*
- CEN ISO/TR 8124-8, *Safety of toys. Age determination guidelines.* {◀A1}

NOTA 2 Las palabras en *cursiva* están definidas en el capítulo 3 (Términos y definiciones).

De acuerdo con el Reglamento Interior de CEN/CENELEC, están obligados a adoptar esta norma europea los organismos de normalización de los siguientes países: Alemania, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Croacia, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, República de Macedonia del Norte, Rumanía, Serbia, Suecia, Suiza y Turquía.

0 Introducción

La Directiva de Seguridad de los Juguetes (2009/48/CE) [1] especifica los límites de migración máximos para tres categorías de *materiales de los juguetes*. Se han modificado algunos valores límite (véanse las referencias [4, 5, 6, 7]). Los límites para la migración de ciertos elementos se expresan en miligramos por kilogramo del *material del juguete* y están detallados en la tabla 2. El objetivo de los límites es el de minimizar la exposición de los niños a ciertos elementos potencialmente tóxicos.

1 Objeto y campo de aplicación

Esta norma especifica los requisitos y los métodos de ensayo para la migración de aluminio, antimonio, arsénico, bario, boro, cadmio, cromo (III), cromo (VI), cobalto, cobre, plomo, manganeso, mercurio, níquel, selenio, estroncio, estaño, estaño orgánico y zinc desde los *materiales de los juguetes* y las partes de los juguetes.

Los materiales del embalaje no se consideran parte del juguete a no ser que tengan un valor lúdico.

NOTA 1 Véase el documento guía nº 12 de la Comisión Europea sobre la aplicación de la Directiva sobre seguridad de los juguetes – embalaje [2].

Esta norma contiene requisitos para la migración de ciertos elementos a partir de las siguientes categorías de *materiales del juguete*:

- Categoría I: Materiales secos, quebradizos, similares al polvo o flexibles.
- Categoría II: Materiales líquidos o pegajosos.
- Categoría III: Materiales raspados.

Los requisitos de este documento no se aplican a los juguetes o partes de los juguetes que debido a su accesibilidad, función, volumen o masa excluyan claramente cualquier riesgo debido a la succión, el lamido o la ingestión o el contacto prolongado con la piel cuando el juguete o la parte del juguete se usa en la forma intencionada o previsible, teniendo en cuenta el comportamiento de los niños.

NOTA 2 Para los fines de este documento, se considera significativa la probabilidad de succión, lamido o ingesta en los siguientes juguetes y partes de los juguetes (véanse los capítulos H.2 y H.3):

- puede considerarse que todos los juguetes destinados a ponerse en la boca o a la boca, juguetes cosméticos e instrumentos de escritura categorizados como juguetes se pueden succionar, lamer o ingerir;
- puede considerarse que todas las partes accesibles y los componentes de los juguetes destinados a niños de hasta 6 años de edad entran en contacto con la boca. La probabilidad de contacto con la boca en las partes de los juguetes destinados a niños mayores no se considera significativa en la mayoría de los casos (véase el capítulo H.2).

2 Normas para consulta

En el texto se hace referencia a los siguientes documentos de manera que parte o la totalidad de su contenido constituyen requisitos de este documento. Para las referencias con fecha, solo se aplica la edición citada. Para las referencias sin fecha se aplica la última edición (incluida cualquier modificación de esta).

EN 71-1:2014+A1:2018, *Seguridad de los juguetes. Parte 1: Propiedades mecánicas y físicas*.

3 Términos y definiciones

Para los fines de este documento, se aplican los términos y definiciones siguientes:

ISO e IEC mantienen bases de datos terminológicas para su utilización en normalización en las siguientes direcciones:

- Electropedia de IEC: disponible en <http://www.electropedia.org/>
- Plataforma de búsqueda en línea de ISO: disponible en <http://www.iso.org/obp>

3.1 material base:

Material sobre el que se pueden formar o depositar los *recubrimientos*.

3.2 recubrimiento:

Capa de material formado o depositado sobre un *material base* y que se puede retirar mediante *raspado*.

NOTA 1 Los *recubrimientos* pueden incluir pinturas, barnices, lacas, tintas, *recubrimientos* poliméricos y otras sustancias de naturaleza similar, contengan o no partículas metálicas, independientemente de la forma de aplicación.

3.3 papel:

Hoja formada por fibras interpuestas irregularmente con una masa por unidad de área de 400 g/m² o inferior.

3.4 cartón:

Hoja formada por fibras interpuestas irregularmente con una masa por unidad de área superior a 400 g/m².

NOTA 1 El término *cartón* también incluye aquellos materiales que se refieren comúnmente como cartas o cartulina con una masa por unidad de área superior a 400 g/m².

3.5 raspado:

Retirada mecánica de los *recubrimientos*, pero sin incluir el *material base*.

3.6 material del juguete:

Material presente en el juguete y accesible según se determina conforme al apartado 8.10 de la Norma EN 71-1:2014+A1:2018.

3.7 muestra:

Material o juguete sometido al ensayo.

3.8 muestra de laboratorio:

Material tomado de una *muestra*.

4 Requisitos

4.1 Categorías del material del juguete (véase el capítulo H.4)

La tabla 1 contiene un listado de los *materiales de los juguetes* comunes y sus categorías respectivas. Los *materiales de los juguetes* que no se mencionan específicamente en la tabla 1 deben clasificarse dentro de una de las categorías.

Tabla 1 – Tabla de referencia cruzada para la determinación de la categoría

Material del juguete	Categoría I	Categoría II	Categoría III
<i>Recubrimientos</i> de pinturas, barnices, lacas, tintas de impresión, polímeros, espumas y <i>recubrimientos</i> similares			X
Materiales poliméricos y similares, incluyendo los laminados, textiles reforzados o no, pero excluyendo otros textiles			X
<i>Papel y cartón</i>			X
Textiles, tanto naturales como sintéticos			X
Vidrio, cerámica, materiales metálicos			X
Madera, tablero de fibra, tablero duro, hueso, cuero y otros materiales sólidos			X
Pastillas de pintura comprimida, materiales destinados a dejar una traza o materiales similares en forma sólida que aparecen como tales en el juguete (por ejemplo, las minas de los lápices de colorear, tizas, ceras)	X		
Materiales flexibles de modelado, incluyendo las arcillas de modelar y el yeso	X		
Pinturas líquidas, incluyendo las pinturas de dedos, barnices, lacas, tinta líquida en el bolígrafo y materiales similares en forma líquida que aparecen como tales en el juguete (por ejemplo, limas, disolución de burbujas)		X	
Barras de pegamento		X	

4.2 Requisitos específicos

La migración de los elementos desde los *materiales de los juguetes* clasificados según el apartado 4.1 no deben exceder los límites proporcionados en la tabla 2 cuando se ensayan según el capítulo 7 (muestreo y preparación de la muestra), el capítulo 8 (procedimiento de migración) y el capítulo 9 (estabilización y análisis de las disoluciones de migración).

{A1▶} Tabla 2 - Límites de migración desde los materiales de los juguetes

Elemento	Límite de migración		
	Categoría I mg/kg	Categoría II mg/kg	Categoría III mg/kg
Aluminio	5 625 / 2 250 ^a	1 406 / 560 ^a	70 000 / 28 130 ^a
Antimonio	45	11,3	560
Arsénico	3,8	0,9	47
Bario	1 500	375	18 750
Boro	1 200	300	15 000
Cadmio	1,3	0,3	17
Cromo (III)	37,5	9,4	460
Cromo (VI)	0,02	0,005	0,053
Cobalto	10,5	2,6	130
Cobre	622,5	156	7 700
Plomo	2,0	0,5	23
Manganeso	1 200	300	15 000
Mercurio	7,5	1,9	94
Níquel	75	18,8	930
Selenio	37,5	9,4	460
Estroncio	4 500	1 125	56 000
Estaño	15 000	3 750	180 000
Estaño orgánico	0,9	0,2	12
Zinc	3 750	938	46 000

^a La Directiva de la Comisión (EU) 2019/1922 [19] ha modificado el límite de migración para el aluminio. Los nuevos valores límite (2 250 mg/kg, 560 mg/kg y 28 130 mg/kg, respectivamente) aplican desde el 20 de mayo de 2021. Antes de dicha fecha se aplican los valores límite de 5 625 mg/kg, 1 406 mg/kg y 70 000 mg/kg, respectivamente.

{◀A1}

5 Principio

Los elementos solubles se extraen de los *materiales de los juguetes* empleando las condiciones que simulan el material cuando está en contacto con los jugos gástricos durante un período de tiempo después de la ingestión. Las concentraciones de los elementos solubles se determinan cuantitativamente por medio de tres métodos diferentes:

- método para la determinación de los elementos en general: aluminio, antimonio, arsénico, bario, boro, cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, manganeso, mercurio, níquel, selenio, estroncio, estaño y zinc;
- método para la determinación de cromo (VI);
- método para la determinación del estaño orgánico.

6 Reactivos y aparatos

6.1 Reactivos

Todos los reactivos, incluyendo el agua, empleados para el análisis deben ser de grado analítico, o, en caso de que no fuera posible, reactivos de grado técnico en los que se haya determinado que contengan bajos niveles aceptables de impurezas para permitir que pueda desarrollarse el ensayo.

6.1.1 Solución de ácido clorhídrico, $c(\text{HCl}) = (0,07 \pm 0,005)$ mol/l.

6.1.2 Solución de ácido clorhídrico, $c(\text{HCl}) = (0,14 \pm 0,010)$ mol/l.

6.1.3 Solución de ácido clorhídrico, $c(\text{HCl}) =$ aproximadamente 1 mol/l.

6.1.4 Solución de ácido clorhídrico, $c(\text{HCl}) =$ aproximadamente 2 mol/l.

6.1.5 Solución de ácido clorhídrico, $c(\text{HCl}) =$ aproximadamente 6 mol/l.

6.1.6 Isooctano, (C_8H_{18}), 99%.

6.2 Aparatos

Se debe emplear el equipo básico de laboratorio y los siguientes:

6.2.1 Equipo para la medición del pH, calibrado y con la suficiente precisión para los objetivos de este documento.

NOTA El capítulo H.10 contiene información adicional sobre el equipamiento para la medida del pH.

6.2.2 Centrífuga, que pueda centrifugar a alta velocidad para separar los sólidos (véase el capítulo H.8).

6.2.3 Un medio para agitar la mezcla, a una temperatura de (37 ± 2) °C.

Un agitador orbital o lineal o un baño de agua capaz de mantener la disolución de migración en un movimiento constante en relación con la *muestra*.

6.2.4 Recipientes de plástico con un volumen bruto de entre 1,6 veces y 5,0 veces el volumen del extracto del ácido clorhídrico.

6.2.5 Papel de filtro de alta retención, papel de filtro sin cenizas con tamaño de partícula de retención en líquidos de 2,5 μm .

6.2.6 Filtros de membrana con tamaño de poro de 0,45 μm y 0,02 μm .

Para el filtro de 0,45 μm se recomiendan filtros de jeringa de membrana de acetato de celulosa.

7 Muestreo y preparación de la muestra

7.1 Selección de las porciones de ensayo

La *muestra* para el ensayo debe consistir en un juguete en la forma en la que este será comercializado. Las porciones de ensayo deben tomarse a partir de los *materiales del juguete* de una única muestra del *juguete*. Se pueden combinar los materiales idénticos en el juguete y tratarlos como una única porción de ensayo, pero no se deben emplear muestras de juguete adicionales para preparar porciones de ensayo mayores. Se toman las porciones de ensayo de cada color de cada *material del juguete*. Se pueden componer las porciones de ensayo con más de un *material del juguete* o color únicamente cuando las muestras discretas no puedan separarse físicamente, por ejemplo, la impresión por puntos, los tejidos estampados, las superficies impresas multicoloreadas, etc. Dichas porciones de ensayo deben ser representativas de todo el material.

NOTA Este requisito no impide la preparación de las porciones de ensayo que representan al material y de cualquier *material base* sobre el que esté depositado.

No se requiere el análisis de los *materiales de los juguetes* que estén presentes en cantidades inferiores a 0,010 g (véase el capítulo H.5).

Lo anteriormente indicado no impide la posibilidad de ensayar los *materiales de los juguetes* antes de que sean empleados en la fabricación de un juguete (materias primas). En estos casos, se debe evaluar que el proceso de fabricación no influye en la migración de los elementos desde el *material del juguete*.

7.2 Preparación de la muestra

7.2.1 Generalidades

Se deben analizar disoluciones del blanco apropiadas para realizar las correcciones adecuadas cuando sea necesario (por ejemplo, la contaminación de reactivos y materiales). Si el resultado del blanco supera la mitad del valor más bajo que el laboratorio tiene la intención de informar (el límite de informe del laboratorio) se deben analizar al menos dos disoluciones del blanco y el resultado analítico se debe corregir con el valor promedio obtenido de las disoluciones del blanco.

7.2.2 Muestreo

Siempre que sea posible, se obtiene una porción de ensayo no inferior a 0,100 g de cada *material del juguete* de la *muestra de laboratorio*, empleando el método de muestreo adecuado especificado en la tabla 3.

Tabla 3 – Métodos de muestreo

Material del juguete	Categoría (Tabla 1)	Método de muestreo
Pinturas líquidas, incluyendo las pinturas de dedos, barnices, lacas, tinta líquida en los bolígrafos y materiales similares en forma líquida que aparecen como tal en el juguete (por ejemplo, las limas, las disoluciones de pompas)	II	Se mezcla la <i>muestra de laboratorio</i> . La tinta de los bolígrafos debería retirarse de la recarga del bolígrafo antes de la mezcla.
<i>Recubrimientos</i> de las pinturas, barnices, lacas, tintas de impresión, polímeros, espumas y <i>recubrimientos</i> similares	III	<p>NOTA 1 Las <i>muestras de papel o cartón</i> con pintura, barniz, laca, tintas de impresión, adhesivos o materiales similares aplicados sobre su superficie no están sometidos a este método de muestreo, pero se tratan según el método de muestreo para <i>papel o cartón</i>.</p> <p>Se retira el <i>recubrimiento</i> de la <i>muestra de laboratorio</i> mediante el <i>raspado</i> a temperatura ambiente, con cuidado de evitar la inclusión del <i>material base</i>. Se obtienen partículas de aproximadamente 0,5 mm. Se recomienda el uso de materiales previamente preparados para la comparación visual del tamaño (véase el anexo D).</p> <p>En el caso de que la capa sea fina o difícil de retirar (por ejemplo, capas flexibles o plastificadas), se puede cortar el <i>recubrimiento</i> y ensayar como un material polimérico.</p> <p>Para los <i>recubrimientos</i> depositados sobre un <i>material base</i> no polimérico, se permite añadir unas pocas gotas de disolvente, como una mezcla de acetona/etanol (1:1), cloruro de metileno o tetrahidrofurano para reblandecer el <i>recubrimiento</i> y ayudar a su retirada del <i>material base</i>. Si se emplea el disolvente, se eliminan las trazas del mismo mediante evaporación antes de realizar la migración. Este procedimiento no debe emplearse si existen indicios de que el uso de disolventes pueda afectar a la migración de un elemento desde el <i>recubrimiento</i>.</p> <p>NOTA 2 El empleo de herramientas hechas de material plástico para el <i>raspado</i> ayuda a prevenir la retirada del <i>material base</i> tras la aplicación del disolvente.</p> <p>Este procedimiento ayudado por el disolvente puede emplearse para verificar resultados elevados previos cuya causa podría haber sido la liberación de elementos del <i>material base</i> subyacente al <i>recubrimiento</i>, por ejemplo, la liberación de zinc de un <i>recubrimiento raspado</i> de un <i>material base</i> que contiene zinc.</p>

Material del juguete	Categoría (Tabla 1)	Método de muestreo
<i>Papel y cartón</i>	III	Se prepara una porción de ensayo cortando la <i>muestra de laboratorio</i> empleando una herramienta adecuada. Hay que procurar generar bordes cortados limpios. Cada medida de las probetas de ensayo debe ser lo más próximas posible a 6 mm (véase el capítulo H.6). Se recomienda el empleo de materiales previamente preparados para la comparación visual del tamaño (véase el anexo D). Si la <i>muestra de papel</i> o <i>cartón</i> contiene pintura, barniz, laca, tintas de impresión, adhesivos o materiales similares aplicados sobre su superficie, las porciones de ensayo del <i>recubrimiento</i> no se deben tomar de forma separada. En estos casos, se deben tomar las porciones de ensayo del <i>material del juguete</i> de manera que se incluyan las partes representativas de la superficie recubierta.
Juguetes y componentes desmontables que encajan completamente en el cilindro de piezas pequeñas (véase 8.2 de la Norma EN 71-1:2014+A1:2018) que contengan materiales accesibles de vidrio, cerámica y metal	III	Se aplica el procedimiento de migración al componente completo incluyendo cualquier <i>recubrimiento</i> . No deben emplearse los componentes cuyo <i>recubrimiento</i> se hay retirado para el análisis. Se debe emplear un componente separado e intacto.
Pastillas de pintura comprimida, materiales destinados a dejar una traza o materiales similares en forma sólida que aparecen como tales en el juguete (por ejemplo, las minas de los lápices de colores, tiza, ceras)	I	Se prepara una porción de ensayo cortando la <i>muestra de laboratorio</i> con una herramienta adecuada. Hay que procurar cortar los bordes limpiamente. Cada medida de las probetas de ensayo debe ser lo más próxima posible a 6 mm (véase el capítulo H.6). Se recomienda el empleo de materiales previamente preparados para la comparación visual del tamaño (véase el anexo D).
Materiales flexibles de modelado, incluyendo las arcillas de modelar y el yeso	I	
Barras de pegamento	II	
Materiales poliméricos y similares, incluyendo los laminados, tanto si son textiles reforzados o no, pero excluyendo otros textiles	III	
Textiles, tanto naturales o sintéticos incluyendo los hilos	III	
Madera, tablero de fibra, tablero duro, hueso, cuero y otros materiales sólidos.	III	

NOTA No se especifica ningún procedimiento de muestreo para los *materiales de los juguetes* inaccesibles de vidrio, cerámicos y componentes del juguete metálicos que no entran en el cilindro de piezas pequeñas dado que no es objeto de este documento. Se considera que es insignificante la exposición a ciertos elementos desde materiales inaccesibles y componentes duros más grandes, dado que no pueden ingerirse.

Si no es posible obtener una porción de ensayo de 0,1 g o más, se debe obtener una porción de ensayo de cada *material del juguete* presente en una *muestra* en una masa superior a 0,010 g. Si el peso de las porciones de ensayo obtenidas está entre 0,010 g y 0,100 g, esto se debe indicar en el informe de ensayo (véase el punto h del capítulo 12). En este caso, los resultados analíticos se deben calcular como si se hubiera empleado una porción de ensayo de 0,100 g ($W_{tp} = 0,100$ g, véase el capítulo H.5).

7.2.3 Desengrasado (véase el capítulo H.11)

7.2.3.1 Generalidades

Si hay indicaciones de que la porción de ensayo contiene grasa, aceite, cera o un material similar, la porción de ensayo se desengrasa según el apartado 7.2.3.2.

No se deben desengrasar las porciones de ensayo de Categoría II que pueden dispersarse en 0,07 mol/l HCL.

No se debe llevar a cabo el desengrasado sobre las porciones de ensayo preparadas para el análisis del estaño orgánico.

NOTA Existen ciertos tipos de *muestras* que se sabe que contienen grasa, aceite, cera o algún material similar. Véase el capítulo H.11 para más información sobre qué *muestras* contienen cera y, consecuentemente, necesitarían desengrasarse.

7.2.3.2 Procedimiento de desengrasado

Se usa un papel de filtro de elevada retención (véase 6.2.5), que debería ser lo más pequeño posible sin que exista el riesgo de perder la porción de ensayo durante el proceso de desengrasado. Se pesa la porción de ensayo, con una aproximación de 0,001 g, sobre un papel de filtro (W_{tp}). Se usa esta masa de la porción de ensayo para el cálculo de los resultados del ensayo. Para las *muestras* de categoría II que contienen grasa, aceite, cera o algún material similar, se seca la porción de ensayo a (37 ± 2) °C durante 4 h aproximadamente. Se dobla cuidadosamente el papel de filtro para encerrar la porción de ensayo sin pérdida. Se coloca el papel de filtro dentro del cartucho de un extractor Soxhlet. Se añade la cantidad de isooctano apropiada al equipo en el matraz de ebullición del extractor y se extrae durante al menos 60 min con no menos de 10 ciclos por hora de reflujo. Si después de los 60 min existen indicios de que hay grasa, aceite, cera o un material similar, se continúa con la extracción hasta que sea necesario.

Tras la extracción se seca el papel de filtro doblado que contiene la porción de ensayo desengrasada a (80 ± 2) °C durante aproximadamente 1 h para eliminar el disolvente residual. Se pesa el paquete de papel de filtro seco, con una aproximación de 0,001 g (W_{fp}). Se emplea W_{fp} para calcular el volumen de agua y de disolución de 0,14 mol/l de HCl empleada en el procedimiento de migración (véase 8.1.2.1, *muestras* que contienen grasa, aceite, cera o material similar).

Se debe registrar el empleo de etapa de desengrasado (véase el punto h del capítulo 12).

8 Metodología de migración

8.1 Preparación de las porciones de ensayo antes del ensayo de migración

8.1.1 Generalidades

Para el fin de los siguientes apartados, la densidad del agua y de la disolución del ácido clorhídrico puede suponerse de 1,0 g/ml y las disoluciones pueden añadirse volumétricamente empleando dispensadores de precisión adecuada con una aproximación de 0,05 ml.

Se debe registrar el volumen del simulante (V) añadido para el cálculo de los resultados.

8.1.2 Categoría I: materiales secos, quebradizos, similares al polvo o flexibles y Categoría II: materiales líquidos o pegajosos

8.1.2.1 Muestras que contienen grasa, aceite, cera o material similar

Tras el desengrasado (véase 7.2.3), se pesa con una aproximación de $0,05 \text{ g Wfp} \times 25$ de agua a $(22 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ en un recipiente de tamaño adecuado (véase 6.2.4) que contiene el paquete de papel de filtro.

Se homogeneiza el papel de filtro que contiene la porción de ensayo desengrasada en agua por medio de un medio mecánico adecuado (por ejemplo, una barra de vidrio, un mortero o un instrumento similar).

Se añade, con una aproximación de $0,05 \text{ g Wfp} \times 25$ de la disolución de $0,14 \text{ mol/l}$ de ácido clorhídrico (véase 6.1.2) a $(22 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ y se mezcla.

Se procede sin demora con el ajuste de pH apropiado y especificado en el apartado 8.2 (ajuste de pH).

8.1.2.2 Muestras que no contienen grasa, aceite, cera o material similar

Se pesa la porción de ensayo con una aproximación de $0,001 \text{ g (Wtp)}$ dentro de un recipiente de tamaño adecuado (véase 6.2.4). Se añade con una aproximación de $0,05 \text{ g Wtp} \times 50$ de una disolución acuosa de $0,07 \text{ mol/l}$ de HCl (véase 6.1.1) a $(22 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$.

Para las porciones de masa comprendidas entre $0,010 \text{ g}$ y $0,100 \text{ g}$, se añaden $5,0 \text{ ml}$ de $0,07 \text{ mol/l}$ de HCl (véase 6.1.1) a $(22 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$.

Se procede sin demora con el ajuste de pH apropiado y especificado en el apartado 8.2 (ajuste de pH).

8.1.3 Categoría III: Materiales raspados

8.1.3.1 Vidrio, cerámica y materiales metálicos

Se pesa el juguete o el componente con una aproximación de $0,001 \text{ g (Wtp)}$ dentro de un recipiente de 50 ml con una altura nominal de 60 mm y un diámetro nominal de 40 mm .

Se añade la cantidad suficiente de disolución acuosa de $0,07 \text{ mol/l}$ de HCl (véase 6.1.1) a $(22 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ solo para cubrir el juguete o el componente.

NOTA El tamaño del recipiente puede contener componentes/juguetes que encajan dentro del cilindro de piezas pequeñas.

Se procede sin demora con el ajuste de pH apropiado y especificado en el apartado 8.2 (ajuste de pH).

8.1.3.2 Papel y cartón

Se pesa la porción de ensayo con una aproximación de $0,001 \text{ g (Wtp)}$ dentro de un recipiente de tamaño adecuado (véase 6.2.4).

Se añade con una aproximación de $0,05 \text{ g Wtp} \times 25 \text{ g}$ de agua a $(22 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$.

Se homogeneiza la porción de ensayo en el agua por medio de un medio mecánico adecuado (por ejemplo, una barra de vidrio, un mortero o un instrumento similar).

Se añade, con una aproximación de 0,05 g, $W_{tp} \times 25$ g de la disolución de 0,14 mol/l de ácido clorhídrico (véase 6.1.2) a (22 ± 3) °C y se mezcla.

Se procede sin demora con el ajuste de pH apropiado y especificado en el apartado 8.2 (ajuste de pH).

8.1.3.3 Otros materiales

Se pesa la porción de ensayo con una aproximación de 0,001 g (W_{tp}) dentro de un recipiente de tamaño adecuado (véase 6.2.4).

Se añade, con una aproximación de 0,05 g, $W_{tp} \times 50$ g de la disolución acuosa de 0,07 mol/l de HCl (véase 6.1.1) a (22 ± 3) °C.

Para las porciones de ensayo de masa comprendidas entre 0,010 g y 0,100 g, se añaden 5,0 ml de 0,07 mol/l de HCl (véase 6.1.1) a (22 ± 3) °C.

Se procede sin demora con el ajuste de pH apropiado y especificado en el apartado 8.2 (ajuste de pH).

8.2 Ajuste de pH (véase el capítulo H.10)

8.2.1 Generalidades

Antes de empezar con el procedimiento de migración, se ajusta el pH como se especifica:

- 8.2.2 (ajuste de pH – sin efecto tampón del material del juguete) si no se espera que la porción de ensayo contenga una cantidad significativa de materiales alcalinos/tamponadores; o
- 8.2.3 (ajuste de pH – con efecto tampón del material del juguete) si se espera que la porción de ensayo contenga cantidades significativas de materiales alcalinos/tamponadores.

Los tipos de *muestra* para los que el control de pH es más importante incluye tiza, pinturas de dedos, ceras, pigmentos, pinturas, pinturas en pastilla sólidas y, en particular, *papel* y *cartón*.

Para cada lote de las porciones de ensayo (es decir, las porciones llevadas al mismo tiempo al procedimiento de migración), se debe realizar el control de la medida de pH al menos sobre una disolución de cada tipo de material dentro del lote. Si la medida de pH es inferior a 1,10 o superior a 1,30 también deben comprobarse las disoluciones restantes en el lote de las porciones de ensayo de dicho tipo.

8.2.2 Ajuste de pH – sin efecto tampón del material del juguete

8.2.2.1 Siguiendo a la adición del ácido clorhídrico diluido según se especifica en el capítulo adecuado del apartado 8.1 (preparación de las porciones de ensayo antes del ensayo de migración), se agita suavemente la mezcla durante aproximadamente 1 min para mezclar el contenido.

8.2.2.2 Se mide el pH de la mezcla a (22 ± 3) °C.

8.2.2.3 Si el pH es superior a 1,30, se añade gota a gota la disolución de 2 mol /l de HCl (véase 6.1.4) mientras se mezcla hasta que el pH se encuentre dentro del rango de 1,10 a 1,30. Se procede con las etapas de migración (véase 8.3, procedimiento de migración).

8.2.3 Ajuste de pH – con efecto tampón del material del juguete

8.2.3.1 Se agita suavemente la mezcla para mezclar el contenido.

8.2.3.2 Se deja reposar la mezcla a (22 ± 3) °C durante $5 \begin{smallmatrix} +2 \\ 0 \end{smallmatrix}$ min.

8.2.3.3 Se mide el pH de la mezcla a (22 ± 3) °C (pH_a).

Si el valor de pH_a se encuentra dentro del rango 1,10 – 1,20 se continúa con el procedimiento de migración (8.3, procedimiento de migración).

Si el valor de pH_a es superior a 1,20, se añade gota a gota la disolución de 6 mol/l de HCl (véase 6.1.5) mientras se mezcla hasta que el pH se encuentre dentro del rango de 1,10 a 1,20.

8.2.3.4 Se deja reposar la mezcla a (22 ± 3) °C durante $5 \begin{smallmatrix} +2 \\ 0 \end{smallmatrix}$ min.

8.2.3.5 Se mide el pH de la mezcla a (22 ± 3) °C (pH_b).

Si el valor de pH_b se encuentra dentro del rango 1,10 – 1,20 se continúa con el procedimiento de migración (8.3, procedimiento de migración).

Si el valor de pH_b es superior a 1,20, se añade gota a gota la disolución de 6 mol/l de HCl (véase 6.1.5) mientras se mezcla hasta que el pH se encuentre dentro del rango de 1,10 a 1,20.

8.2.3.6 Se deja reposar la mezcla a (22 ± 3) °C durante $10 \begin{smallmatrix} +2 \\ 0 \end{smallmatrix}$ min.

8.2.3.7 Se mide el pH de la mezcla a (22 ± 3) °C (pH_c).

Si el valor de pH_c se encuentra dentro del rango 1,10 – 1,20 se continúa con el procedimiento de migración (8.3, procedimiento de migración).

Si el valor de pH_c es superior a 1,20, se añade gota a gota la disolución de 6 mol/l de HCl (véase 6.1.5) mientras se mezcla hasta que el pH se encuentre dentro del rango de 1,10 a 1,20.

8.2.3.8 Se deja reposar la mezcla a (22 ± 3) °C durante $10 \begin{smallmatrix} +2 \\ 0 \end{smallmatrix}$ min.

8.2.3.9 Se mide el pH de la mezcla a (22 ± 3) °C (pH_d).

Si el valor de pH_d se encuentra dentro del rango 1,10 – 1,20 se continúa con el procedimiento de migración (8.3, procedimiento de migración).

Si el valor de pH_d es superior a 1,20, se añade gota a gota la disolución de 6 mol/l de HCl (véase 6.1.5) mientras se mezcla hasta que el pH se encuentre dentro del rango de 1,10 a 1,20. Después se continúa con el procedimiento de migración (8.3, procedimiento de migración).

8.3 Procedimiento de migración

8.3.1 Migración

8.3.1.1 Condiciones de migración

Para el vidrio, cerámica y materiales metálicos, se cubre el recipiente y se deja reposar la mezcla durante $120 \begin{smallmatrix} +10 \\ 0 \end{smallmatrix}$ min a (37 ± 2) °C.

Para los otros materiales, se cierra el recipiente (véase 6.2.4) y se agita la mezcla a (37 ± 2) °C durante $60 \begin{smallmatrix} +5 \\ 0 \end{smallmatrix}$ min con una velocidad de (150 ± 10) min⁻¹. Se para la agitación y se deja reposar el recipiente durante $60 \begin{smallmatrix} +5 \\ 0 \end{smallmatrix}$ min adicionales a (37 ± 2) °C.

8.3.1.2 Control de pH después de la migración (véase el capítulo H.10)

Tras completar la migración se debe comprobar el pH con el objetivo de asegurar que se ha mantenido un valor de pH correcto durante todo el proceso de migración. No es necesario el control del pH para un material tras la migración si es posible demostrar que no existe variación de pH para ese material (por ejemplo, el plástico).

Se deben descartar las disoluciones de migración que tienen un pH inferior a 1,10 o superior a 1,30 que hayan tenido que ajustarse según lo indicado en el apartado 8.2.2 (ajuste de pH – sin efecto tampón del material del juguete) y debe analizarse una nueva porción de ensayo empleando el procedimiento de migración para los *materiales de los juguetes* que tienen una gran capacidad tamponadora (véase 8.2.3, ajuste de pH – con efecto tampón del material del juguete).

En el informe de ensayo debe indicarse el pH medido tras la migración de las disoluciones de migración con un pH inferior a 1,10 o superior a 1,30 que se hayan ajustado según el apartado 8.2.3 (ajuste de pH – con efecto tampón del material del juguete).

Para llevar a cabo el control de pH es suficiente una disolución de cada tipo de material dentro de un lote. Si el pH medido es inferior a 1,10 o superior a 1,30, se deben comprobar también el resto de las disoluciones de las porciones de ensayo del mismo tipo en el lote.

8.3.2 Filtración (véase el capítulo H.8)

8.3.2.1 Generalidades

Se separa sin demora la materia sólida de la disolución mediante filtración a través de un filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,45 µm (véase 6.2.6). En el caso en el que la filtración sea muy lenta, se puede emplear la centrifugación (véase el capítulo H.8) para eliminar las partículas antes de la filtración.

En el caso de tener una preocupación especial en relación con resultados elevados para el cobre, véase el apartado 8.3.2.2 (muestras que exceden el valor límite de cobre).

8.3.2.2 Muestras que exceden el valor límite de cobre

En algunos casos raros se pueden obtener elevados resultados para el cobre debido a partículas diminutas de cobre que contiene la materia insoluble (normalmente indicado mediante, por ejemplo, el efecto Tyndall o un filtrado coloreado azul o verde). Cuando se exceden los límites de migración para el cobre se repiten las etapas de migración y las etapas de filtración empleando un filtro de membrana (véase 6.2.6) con un tamaño de poro de 0,02 μm . Se recomienda centrifugar la mezcla de migración (véase el capítulo H.8) y se filtra con un filtro de 0,45 μm , antes de la filtración final con un filtro de 0,02 μm con el objeto de eliminar las partículas insolubles que contienen cobre.

9 Estabilización y análisis de las disoluciones de migración

9.1 Generalidades

Los métodos especificados en cada uno de los capítulos de 9.2 a 9.4 requiere un cierto volumen de la disolución de migración preparada (véase 8.3, procedimiento de migración). Se precisan aproximadamente 4 ml para el análisis de los elementos en general, al menos 2 ml para el análisis de cromo (VI) y aproximadamente 5 ml para el análisis de estaño orgánico.

Aunque es aceptable diluir las disoluciones de migración con el fin de proporcionar volúmenes suficientes para el análisis, se debería tener cuidado de hacerlo de forma precisa y sin comprometer los límites de detección del laboratorio y otros parámetros de calidad analítica.

9.2 Elementos en general

Si las disoluciones de migración (véase 8.3, procedimiento de migración) han de ser retenidas durante más de 24 h antes del análisis, se deben estabilizar mediante la adición de una cantidad de ácido clorhídrico adecuada de manera que la concentración de la disolución de HCl de la disolución almacenada sea de aproximadamente 1 mol/l.

Se analiza la disolución de migración según lo indicado en el anexo E.

Son aceptables métodos alternativos de análisis o modificaciones a los métodos de este documento solo si son capaces de alcanzar al menos la exactitud y la precisión de los métodos especificados en el anexo E. La sensibilidad de cualquier otro método alternativo o de las modificaciones debe ser adecuada y deben ser validadas para demostrar que los resultados alcanzados son equivalentes a los de los métodos de este documento. En particular, los límites de cuantificación (LC) no deben ser superiores al 50% de los límites respectivos a los especificados en la tabla 2.

NOTA La experiencia ha demostrado que la detección mediante el uso de ICP-OES es adecuada para los *materiales de los juguetes* de categoría III.

9.3 Cromo (VI)

Se neutraliza sin demora la disolución de migración (véase 8.3, procedimiento de migración) según el capítulo F.4. Tras la neutralización, la disolución es estable durante al menos 4 h.

Son aceptables métodos alternativos de análisis o modificaciones a los métodos de este documento solo si son capaces de alcanzar al menos la exactitud y la precisión de los métodos especificados en el anexo F. La sensibilidad de cualquier otro método alternativo o de las modificaciones debe ser adecuada y validadas para demostrar que los resultados alcanzados son equivalentes a los de los métodos de este documento. En particular, los límites de cuantificación (LC) no deben ser superiores al 50% de los respectivos valores límite a los especificados en la tabla 2.

NOTA La experiencia ha demostrado que la detección mediante el uso de CI (cromatografía iónica) con una derivatización post- columna y detección mediante UV-VIS es adecuada para los *materiales de los juguetes* de categoría III.

9.4 Estaño orgánico

Se debe analizar la disolución de migración lo más rápidamente posible (véase 8.3, procedimiento de migración), preferiblemente dentro de las 24 h, según el anexo G.

Son aceptables métodos alternativos de análisis o modificaciones a los métodos de esta norma europea solo si son capaces de alcanzar al menos la exactitud y la precisión de los métodos especificados en el anexo G. La sensibilidad de cualquier otro método alternativo o de las modificaciones debe ser adecuada y deben ser validadas para demostrar que los resultados alcanzados son equivalentes a los de los métodos de esta norma. En particular, los límites de cuantificación (LC) de los compuestos individuales de estaño orgánico no deben ser superiores al 15% de los límites de estaño orgánico especificados en la tabla 2.

10 Cálculo de los resultados

10.1 Cálculos de la migración

10.1.1 Generalidades

Se calcula la migración de los elementos desde el *material del juguete* según los capítulos:

- Capítulo E.5 para los elementos en general (aluminio, antimonio, arsénico, bario, boro, cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, manganeso, mercurio, níquel, selenio, estroncio, estaño y zinc).
- Capítulo F.6 para el cromo (VI).
- Capítulo G.6 para el estaño orgánico.

10.1.2 Cálculo de la migración de cromo (III)

El cromo (III) se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$C_{Cr(III)} = C_{Cr(total)} - C_{Cr(VI)} \quad (1)$$

donde

$C_{Cr(III)}$ es la concentración de cromo (III), en mg/kg;

$C_{Cr(total)}$ es la concentración de cromo (todas las formas), en mg/kg;

$C_{Cr(VI)}$ es la concentración de cromo (VI), en mg/kg.

NOTA La concentración de cromo (VI) a menudo es inferior al 2% de la concentración total y generalmente puede considerarse despreciable en la fórmula (1).

10.2 Interpretación de los resultados

Al evaluar si las *muestras* cumplen o no con los requisitos de los límites de migración, se deberían interpretar los resultados analíticos empleando los datos del capítulo 11 (eficacia del método).

Según las medidas de aseguramiento de la calidad analítica normalizados, se requiere que los laboratorios determinen sus propios datos de eficacia del método, incluyendo la medida de la incertidumbre (véase el capítulo 11, eficacia del método y el anexo C).

NOTA En las Guías Eurachem [8, 9] se proporcionan indicaciones sobre cómo evaluar la medida de la incertidumbre y de cómo usar la medida de la incertidumbre para la interpretación de los resultados analíticos en relación a la evaluación del cumplimiento.

11 Eficacia del método

11.1 Repetibilidad y reproducibilidad

Las tablas 4, 5 y 6 muestran los resultados de la comparación interlaboratorios realizada en septiembre de 2017.

Tabla 4 – Resultados de la comparación interlaboratorios para los elementos en general

Elemento	Categoría del material	Número del material ^a	I ^b	n ^c	x ^d mg/kg	CV _R ^e %	CV _r ^f %	CV _i ^g %
Al	I	1	18	17	7 122	7,6	2,7	5,7
Al	II	5	18	16	133,8	6,2	3,6	5,6
B	II	4	18	15	303,7	10,3	3,0	5,8
As	I	1	18	17	3,74	12,6	5,8	9,5
As	II	6	17	16	0,958	13,5	7,9	5,8
Cd	III	12	18	17	26,2	12,1	2,0	5,9
Ba	II	5	18	16	363,4	6,4	2,5	4,7
Ba	III	13	15	13	5 021	18,7	6,4	8,2
Co	III	12	18	17	223,4	10,8	2,9	5,0
Cr(III)	I	1	18	16	37,3	7,4	2,7	6,1
Cr(III)	II	9	18	17	7,25	8,0	2,4	5,8
Cr(III)	III	12	18	16	1 110	17,6	3,5	8,0
Cu	I	1	18	17	767,3	11,5	3,6	7,4
Cu	II	4	18	16	156,5	5,8	2,5	4,8
Hg	II	6	17	16	1,23	23,4	7,5	13,1
Mn	I	2	18	15	1 676	10,2	2,5	6,4

Elemento	Categoría del material	Número del material ^a	l ^b	n ^c	x ^d mg/kg	CV _R ^e %	CV _r ^f %	CV _i ^g %
Mn	II	4	18	16	301	6,2	3,4	4,2
Ni	III	11	15	12	1 688	19,8	2,3	7,1
Pb	III	11	15	12	35,8	20,6	3,2	8,5
Pb	I	2	18	16	2,11	15,7	6,4	9,2
Pb	II	6	18	15	0,613	19,8	5,4	8,7
Sb	III	12	18	16	712,7	33,9	3,3	19,8
Se	II	6	18	16	9,53	8,5	4,1	7,7
Sn	III	13	15	14	2 864	47,7	9,9	13,5
Sr	III	12	18	16	10 017	10,3	2,2	6,7
Sr	I	2	18	16	5 310	14,8	2,3	5,6
Zn	III	12	18	15	9 236	12,4	1,9	9,4
Zn	II	4	18	16	108,6	16,1	10,0	11,1

- a Véase el capítulo B.2 para más información sobre los materiales usados en la comparación interlaboratorios.
 b *l* es el número de laboratorios que registraron un resultado para este parámetro.
 c *n* es el número de resultados usados en los cálculos estadísticos tras la eliminación de los datos aberrantes.
 d *x* es el valor medio de los resultados aceptados.
 e CV_R es el coeficiente de variación de reproducibilidad.
 f CV_r es el coeficiente de variación de repetibilidad (indicando la dispersión relativa entre las medidas duplicadas de la misma migración).
 g CV_i es la desviación estándar relativa intermedia (que indica la dispersión relativa entre dos migraciones sobre días diferentes en el mismo laboratorio).

Tabla 5 - Resultados de la comparación interlaboratorios para Cromo (VI)

Elemento	Categoría del material	Número del material ^a	l ^b	n ^c	x ^d mg/kg	CV _R ^e %	CV _r ^f %	CV _i ^g %
Cr(VI)	I	3	9	7	0,022	62,4	4,0	25,8
Cr(VI)	II	8	9	9	0,012	56,3	7,8	30,2
Cr(VI)	III	14	8	8	2,97	36,5	6,2	12,6

- a Véase el capítulo B.2 para más información sobre los materiales usados en la comparación interlaboratorios.
 b *l* es el número de laboratorios que registraron un resultado para este parámetro.
 c *n* es el número de resultados usados en los cálculos estadísticos tras la eliminación de los datos aberrantes.
 d *x* es el valor medio de los resultados aceptados.
 e CV_R es el coeficiente de variación de reproducibilidad.
 f CV_r es el coeficiente de variación de repetibilidad (indicando la dispersión relativa entre las medidas duplicadas de la misma migración).
 g CV_i es la desviación estándar relativa intermedia (indicando la dispersión relativa entre dos migraciones sobre días diferentes en el mismo laboratorio).

Tabla 6 – Resultados de la comparación interlaboratorios para los compuestos de estaño orgánico

Elemento	Categoría del material	Número del material ^a	l ^b	n ^c	\bar{x} ^d mg/kg	CV _R ^e %	CV _r ^f %	CV _i ^g %
Butilestaño	II	7	11	7	0,137	40,5	7,5	15,2
Butilestaño	III	15	11	10	27,6	37,7	7,8	10,9
Dibutilestaño	II	7	11	8	0,072	55,5	7,9	10,8
Dibutilestaño	III	15	11	10	20,4	37,1	5,0	8,5
Tributilestaño	III	15	11	10	7,64	71,7	4,3	14,0
Suma de butilestaño + dibutilestaño	II	7	11	8	0,205	41,0	8,1	9,5
Suma de butilestaño + dibutilestaño + tributilestaño	III	15	11	10	55,7	34,8	5,6	8,5

a Véase el capítulo B.2 para más información sobre los materiales usados en la comparación interlaboratorios.

b *l* es el número de laboratorios que registraron un resultado para este parámetro.

c *n* es el número de resultados usados en los cálculos estadísticos tras la eliminación de los datos aberrantes.

d \bar{x} es el valor medio de los resultados aceptados.

e CV_R es el coeficiente de variación de reproducibilidad.

f CV_r es el coeficiente de variación de repetibilidad (indicando la dispersión relativa entre las medidas duplicadas de la misma migración).

g CV_i es la desviación estándar relativa intermedia (indicando la dispersión relativa entre dos migraciones sobre días diferentes en el mismo laboratorio).

En el anexo B está disponible más información sobre la comparación interlaboratorios.

11.2 Estimación del sesgo

Con el objetivo de estimar el sesgo del método, se llevaron a cabo experimentos de adiciones durante la comparación interlaboratorios. Desconocido para los laboratorios participantes y para cada combinación de analito/matriz empleada, la concentración de la disolución de migración estaba incrementada por un factor de aproximadamente 3. Los resultados de estos experimentos de adición mostraron recuperaciones cercanas al 100% para cada analito. Por tanto, se considera que el sesgo del método es mínimo.

11.3 Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)

Los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) para el cromo (VI) y los compuestos de estaño orgánico se dan en el anexo F y el anexo G, respectivamente. Para los elementos en general, el LC obtenido mediante ICP-MS siguiendo los procedimientos especificados en esta norma son más de 50 veces mejores que los requeridos para valorar el cumplimiento de los valores límite para cualquiera de las categorías del material (véase la tabla 2).

Durante la comparación interlaboratorios, se ensayó un blanco de muestra de un material de categoría II para cromo (VI). Cinco de los ocho laboratorios no detectaron cromo (VI) reportando LC por debajo del valor límite. El resultado de un laboratorio superó el límite de migración máximo. Por tanto, el método especificado en esta norma es capaz de alcanzar un LC suficientemente bajo para las *muestras de material de juguete* de categoría II.

Los resultados de la comparación interlaboratorios también confirmaron que se debe tener un cuidado especial para evitar cualquier falso positivo de cromo (VI) que se origine de los reactivos, disoluciones o los materiales empleados.

12 Informe de ensayo

De acuerdo con las prácticas habituales del laboratorio, el informe debe contener, como mínimo:

- a) un título, por ejemplo, informe de ensayo, certificado de ensayo;
- b) el nombre y dirección del laboratorio y el nombre y dirección del cliente;
- c) un número de serie o una identificación única similar para el informe que debería aparecer en cada página junto con la paginación en la forma de "Página .. de ..".
- d) los detalles de identificación del cliente para las *muestras* y los identificadores empleados por el laboratorio, por ejemplo, los números de *muestra*;
- e) la fecha de recepción de las muestras y la(s) fecha(s) del ensayo;
- f) identificación de la técnica analítica empleada;
- g) una referencia a este documento (es decir, EN 71-3:2019);
- h) una nota de cualquier desviación de la norma y de cualquier condición medioambiental de los que puedan depender los resultados;
- i) una nota para expresar que se ha desengrasado una *muestra*;
- j) el pH después de la migración, si estaba fuera del rango de 1,1 a 1,3;
- k) los resultados del ensayo con las unidades y la medida de la incertidumbre (si se precisa para ayudar en la interpretación de los resultados);
- l) el nombre, el cargo y la firma u otra identificación de la persona que acepta la responsabilidad del informe y la fecha de emisión del informe;
- m) una declaración en la que se indique que los resultados solo aplican a las muestras ensayadas.

Anexo A (Informativo)

Cambios técnicos significativos entre este documento y la versión previa

Tabla A.1 – Cambios técnicos significativos entre este documento y la versión previa

Capítulo/Párrafo/ Tabla/Figura	Cambio
3	Se han añadido nuevos términos y definiciones para la muestra y la muestra de laboratorio y términos y definiciones del límite de detección, límite de cuantificación y se ha eliminado otro material (tanto si es coloreado en la masa como si no).
4	{A1 ► } En la tabla 2, se ha adaptado el valor límite para el cromo (VI) para los materiales de categoría III según los nuevos límites legales. Además, se han adaptado los valores límite para el aluminio para todas las categorías de materiales según los nuevos límites legales (aplicables desde el 20 de mayo de 2021). {◄ A1}
6	Se ha revisado el listado de reactivos y de aparatos.
7	Se ha revisado y reestructurado la preparación de la muestra y el muestreo para mejorar la facilidad de uso de este documento. En particular, ya no es necesario el tamizado y se ha eliminado el anexo correspondiente con los requisitos del tamizado (anterior anexo C). Además, se ha revisado el proceso de desengrasado.
8	Se ha revisado el procedimiento de migración y se han incorporado procedimientos más detallados para la comprobación del pH antes y después de la migración.
9	Se ha revisado la estabilización de la disolución de migración. El estado de los métodos de ensayo (incluidos en el anexo E, anexo F y el anexo G) ha cambiado a normativo. Se han introducido los requisitos de la eficacia respecto al uso de las modificaciones en los anexos y alternativas a los métodos de ensayo especificados.
10	Se han revisado los cálculos, en particular el cromo (III) se calcula ahora restando la concentración de cromo (VI) de la concentración de cromo total.
11	Se han introducido datos sobre la eficacia del método basados en los resultados de la validación del método y, en particular, los resultados de la comparación interlaboratorios.
Anexo B	Se ha introducido un nuevo anexo informativo conteniendo información sobre el desarrollo del método.
Anexo C	Se ha añadido un nuevo anexo informativo con estimaciones de la reproducibilidad.
Anexo D	Se ha añadido un nuevo anexo relativo al uso de materiales para la comparación visual del tamaño de partícula
Anexo E	Se han realizado unas revisiones menores del método de ensayo para los elementos en general
Anexo F	Se ha reemplazado el método de ensayo para cromo (III) y cromo (VI) por un método de ensayo para cromo (VI) que puede determinar cromo (VI) a los valores límite para todas las categorías de material.
Anexo G	Se ha revisado el método de ensayo para el estaño orgánico.
Anexo H	Se han revisado varios fundamentos y se han añadido fundamentos nuevos para el muestreo y el desengrasado.
NOTA Los cambios técnicos referidos arriba son cambios significativos respecto a la versión previa. Este listado no es un listado exhaustivo de todas las modificaciones de la versión previa.	

Anexo B (Informativo)

Información sobre la validación del método

B.1 Generalidades

Los métodos de ensayo especificados en esta norma se han validado por un líder técnico del proyecto de revisión de la Norma EN 71-3:2013+A1:2014 y por un laboratorio revisor, así como por una comparación interlaboratorios. Los resultados de la comparación interlaboratorios se proporcionan en el apartado 11.1 (repetibilidad y reproducibilidad). Los resultados del líder técnico del proyecto y del laboratorio revisor están alineados con los resultados de la comparación interlaboratorios y se han considerado en las estimaciones proporcionadas en el anexo C.

B.2 Muestras de la comparación interlaboratorios

La tabla B.1 contiene una visión general de las *muestras* ensayadas en la comparación interlaboratorios. Las *muestras* se fabricaron expresamente para el objetivo de la validación del método. Aunque las *muestras* cubrieron las tres categorías de material, no fue posible cubrir la variedad entera de todos los *materiales de los juguetes* posibles (que podrían causar varios efectos de matriz). Tampoco fue posible fabricar *muestras* que cubrieran todos los pasos específicos de preparación de muestra indicados en esta norma tales como el desengrasado, el *raspado* y el ajuste de pH de los materiales con capacidad amortiguadora.

Tabla B.1 – Muestras de la comparación interlaboratorios

Categoría del material	Número del material	Elementos	Material base
I	1	Al, As, Cr, Cu	Mezcla de sulfato cálcico y óxido de magnesio
	2	Mn, Pb, Sr	Polvo de cuarzo
	3	Cr(VI)	Mezcla de sulfato cálcico y óxido de magnesio
II	4	B, Cu, Mn, Zn	Pintura en base agua
	5	Al, Ba	Pintura en base agua
	6	As, Hg, Pb, Se	Pintura en base agua
	7	Compuestos orgánicos de estaño	Pintura de dedos
	8	Cr(VI)	Pintura de dedos
	9	Cr	Pintura de dedos
	10	Ninguno	Pintura de dedos
III	11	Ni, Pb	Material polimérico
	12	Co, Cd, Cr, Sb, Sr, Zn	Material polimérico
	13	Ba, Sn	Material polimérico
	14	Cr(VI)	Sol Gel, basado en SiO ₂
	15	Compuestos orgánicos de estaño	Material polimérico

B.3 Selección de las combinaciones categoría del material/elemento

Según la Directiva Europea 2009/48/CE, este documento especifica los valores límite para la migración de 19 elementos para tres categorías de materiales diferentes, es decir, 57 valores límite en total (véase la tabla 2). Debido a la limitación de recursos, no fue posible fabricar ni ensayar todas estas 57 combinaciones de elemento/categoría del material. Por tanto, se llevó a cabo una priorización de las combinaciones elemento/categoría del material cuando se planeó la revisión de la Norma EN 71-3:2013+A1:2014. Esta priorización se basó principalmente en la migración de los elementos reportada en la práctica y en la importancia para el desarrollo del método y la validación.

La decisión sobre la inclusión de una combinación de elemento/categoría del material en los materiales de referencia para la revisión de la Norma EN 71-3:2013+A1:2014 se basó en lo siguiente:

- la prioridad de las combinaciones elemento/categoría del material, es decir, se prefirieron las combinaciones con elevada prioridad (migración de los elementos en la categoría del material reportada);
- la representación de cada elemento en al menos una de las categorías del material se consideró crucial para el objetivo del desarrollo del método/validación debido a que permite tener material(es) de referencia para todos los elementos en cuestión;
- dadas las limitaciones en el presupuesto y del período de tiempo disponible para la revisión de la Norma EN 71-3 no ha sido posible cubrir todas las combinaciones de elementos/categoría del material.

Dado que el proyecto se centró en el desarrollo del método/validación, el aspecto de cubrir todos los elementos en al menos una categoría del material se ha considerado como más importante que cubrir todas las combinaciones de elemento/material con prioridad alta/media. Consecuentemente, con el objetivo de limitar el número de combinaciones de elementos/categoría del material solo se incluyeron muy pocas combinaciones de elementos en todas las categorías de los materiales.

Con el objetivo de compensar los datos que faltan para ciertas combinaciones de elementos/categoría de material, en el anexo C se han incluido estimaciones para la reproducibilidad.

Anexo C (Informativo)

Estimación de la reproducibilidad

Durante la revisión de la Norma EN 71-3:2013+A1:2014, se generó una gran cantidad de datos, por ejemplo, del líder técnico del proyecto, del laboratorio revisor, así como de la comparación interlaboratorios. En este documento solo se han proporcionado unos pocos datos. Basado en los datos y en la experiencia de los expertos involucrados, el grupo de trabajo responsable intentó resumir los resultados y el conocimiento obtenido de la revisión de este proyecto (SA/CEN/2013-03 Migración de ciertos elementos) con el objetivo de ayudar al usuario de esta norma para el cumplimiento de los requisitos de la Directiva Europea 2009/48/CE.

En este proceso en particular, se han considerado los siguientes aspectos:

- la limitada experiencia de los laboratorios participantes en la comparación interlaboratorios en particular en relación a los métodos modificados para el estaño orgánico y el cromo (VI) dado que dichos métodos se proporcionaron solo un poco antes de la comparación interlaboratorios;
- con el objeto de facilitar la aplicación de la norma, se introdujeron cuatro niveles equilibrados para la reproducibilidad relativa que derivaron de los datos de la comparación interlaboratorios y de los datos del líder técnico del proyecto y del laboratorio revisor;
- las desviaciones estándar especialmente si están basadas en la reproducibilidad generalmente son crecientes cuando la concentración de los elementos baja, lo que también se ha mostrado en la comparación interlaboratorios. Como regla general, esto se ha tratado con un nivel más alto de reproducibilidad, generalmente por debajo de 10 mg/kg en la tabla C.1;
- teniendo en cuenta la priorización en las combinaciones de elementos/categoría de material y la necesidad de completar los huecos para las combinaciones para los que no hubo disponibles materiales de referencia durante la revisión de esta norma (véase anexo B);
- la aplicación de la norma a un amplio espectro de juguetes con varias composiciones dentro de las categorías del material, pero reconociendo que los datos de reproducibilidad estimada no pretenden representar al peor caso (por ejemplo, las reproducibilidades superiores a las estimadas en la tabla C.1 que podrían resultar para ciertos *materiales del juguete*;
- el desarrollo de una guía para las equivalencias principales con otros métodos en relación con los resultados de los métodos proporcionados en esta norma;
- el reconocimiento de que los datos de la reproducibilidad estimada no tienen la intención de sustituir a los datos de la desviación estándar (y a la medida de la incertidumbre) que deben prepararse por cada laboratorio;

La tabla C.1 contiene estimaciones de la reproducibilidad relativa para los elementos para cada categoría de material a los niveles de concentración al valor límite aproximadamente.

Tabla C.1 - Estimaciones de reproducibilidad relativa en concentraciones que corresponden aproximadamente a los valores límites de la tabla 2

Elemento	Coeficiente de variación estimado de la reproducibilidad (CV_R) %		
	Categoría de material I	Categoría de material II	Categoría de material III
Aluminio	15	15	15
Antimonio	30	30	30
Arsénico	20	20	20
Bario	20	15	30
Boro	15	15	15
Cadmio	20	20	15
Cromo (III)	15	20	15
Cromo (VI)	50	50	50
Cobalto	15	20	15
Cobre	15	15	15
Plomo	20	20	30
Manganeso	15	15	15
Mercurio	30	30	20
Níquel	20	20	20
Selenio	15	20	15
Estroncio	15	15	15
Estaño	20	20	30
Estaño orgánico	50	50	50
Zinc	15	15	15

Anexo D (Informativo)

Materiales para la comparación visual del tamaño de partícula del material del juguete

El control del tamaño de partícula es importante cuando se preparan las porciones de ensayo de los *materiales de los juguetes* para el análisis. Las pruebas han demostrado que los beneficios de tamizar las porciones de ensayo para el control del tamaño de partícula se superan por el inconveniente y la pérdida de las porciones de ensayo en algunos casos. Por dicho motivo, se recomienda el uso de materiales de comparación frente a las porciones de ensayo para que puedan compararse visualmente.

La comparación visual de materiales puede prepararse convenientemente a partir de materiales típicos de juguetes tales como:

- materiales poliméricos;
- *papel y cartón*;
- materiales textiles;
- pinturas y *recubrimientos*;
- materiales naturales tales como madera, tablero de fibra, hueso, cuero, etc.

Esta norma recomienda que los materiales para la comparación visual se preparen según lo indicado en el apartado 7.2 (tabla 3). Se pueden preparar los materiales para la comparación visual para que cumplan el criterio de tamaño (véase abajo) y que se hayan medido o tamizado para asegurarse de que lo hacen. Los materiales para la comparación visual pueden almacenarse en recipientes transparentes para facilitar su uso y deben manejarse cuidadosamente para que no se alteren los tamaños de partícula significativamente con el tiempo. Se deberían comprobar periódicamente.

Tabla D.1 – Materiales para la comparación visual del tamaño de partícula del material del juguete

Material del juguete	Categoría (tabla 1)	Tamaño de partícula del material de comparación
<i>Recubrimientos</i> de pinturas, barnices, lacas, tintas de impresión, polímeros, espumas y <i>recubrimientos</i> similares	III	aproximadamente 0,5 mm preparado a partir del <i>raspado</i> de materiales y haciéndolos pasar a través de un tamiz metálico de una apertura nominal de 0,500 mm
Polímeros y materiales similares, incluyendo los laminados, tanto si están reforzados con textiles como si no, pero excluyendo otros textiles	III	Aproximadamente 6 mm en al menos una dimensión. La comparación visual de materiales debe mostrar al analista los tamaños de piezas aceptables en una variedad de materiales con diferentes espesores, algunos con tres dimensiones de 6 mm y algunos solo con dos dimensiones de 6 mm (cuando son piezas más finas).

Material del juguete	Categoría (tabla 1)	Tamaño de partícula del material de comparación
<i>Papel y cartón</i>	III	Aproximadamente 6 mm en al menos una dimensión. Se prepara una variedad de partículas de los materiales de diferente espesor que demuestren los tamaños aceptables para los materiales empleados típicamente en los juguetes.
Textiles, tanto naturales como sintéticos	III	Aproximadamente 6 mm en al menos una dimensión. Se prepara una variedad de partículas de los materiales de diferente espesor que demuestren los tamaños aceptables para los materiales empleados típicamente en los juguetes.
Juguetes con componentes desmontables que contienen vidrio accesible, cerámica, materiales metálicos y que entran completamente en el cilindro de piezas pequeñas (véase 8.2 de la Norma EN 71-1:2014 +A1:2018)	III	No se requieren materiales de comparación.
Madera, fibra de cartón, cartón duro, hueso, cuero y otros materiales sólidos	III	Aproximadamente 6 mm en al menos una dimensión. La comparación visual de materiales debe mostrar al analista los tamaños de piezas aceptables en una variedad de materiales con diferentes espesores, algunos con tres dimensiones de 6 mm y algunos solo con dos dimensiones de 6 mm (cuando son piezas más finas).
Pastillas de pintura comprimida, materiales destinados a dejar una traza o materiales similares en forma sólida que aparecen como tales en el juguete (por ejemplo, las minas de los lápices de colorear, tizas, ceras)	I	Aproximadamente 6 mm en al menos una dimensión. La comparación visual de materiales debe mostrar al analista los tamaños de piezas aceptables en una variedad de materiales con diferentes espesores, algunos con tres dimensiones de 6 mm y algunos solo con dos dimensiones de 6 mm (cuando son piezas más finas).
Materiales flexibles de moldeado, incluyendo las arcillas de moldear y el yeso	I	Aproximadamente 6 mm en al menos una dimensión. La comparación visual de materiales debe mostrar al analista los tamaños de piezas aceptables en una variedad de materiales con diferentes espesores, algunos con tres dimensiones de 6 mm y algunos solo con dos dimensiones de 6 mm (cuando son piezas más finas).
Pinturas líquidas, incluyendo las pinturas de dedos, barnices, lacas, tinta líquida en los bolígrafos y materiales similares en forma líquida que aparecen como tales en el juguete (por ejemplo, limos, disoluciones de burbujas)	II	No se requieren materiales de comparación

Material del juguete	Categoría (tabla 1)	Tamaño de partícula del material de comparación
Barras de pegamento	II	Aproximadamente 6 mm en al menos una dimensión. La comparación visual de materiales debe mostrar al analista los tamaños de piezas aceptables en una variedad de materiales con diferentes espesores, algunos con tres dimensiones de 6 mm y algunos solo con dos dimensiones de 6 mm (cuando son piezas más finas).

Anexo E (Normativo)

Método de análisis para los elementos en general

E.1 Principio

Este método cuantifica aluminio, antimonio, arsénico, bario, boro, cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, manganeso, mercurio, níquel, selenio, estroncio, estaño y zinc en la disolución de migración (véase 8.3, procedimiento de migración). La disolución de migración y sus diluciones se analizan directamente mediante ICP-MS.

E.2 Disoluciones de trabajo

E.2.1 Disolución concentrada (M_1)

Se prepara una disolución concentrada (M_1) mediante la dilución de las disoluciones de concentradas disponibles comercialmente para los elementos individuales (concentración = 1 000 mg/l) en ácido clorhídrico hasta un volumen de 50 ml (véase 6.1.1), según se indica en el programa de la tabla E.1.

Tabla E.1 – Programa para la preparación de la disolución concentrada M_1

Elemento	Volumen de la disolución concentrada ml	Volumen ml	Concentración mg/l
Aluminio	0,5	50,0	10,0
Antimonio	0,5	50,0	10,0
Arsénico	0,5	50,0	10,0
Bario	0,5	50,0	10,0
Boro	0,5	50,0	10,0
Cadmio	0,5	50,0	10,0
Cromo	0,5	50,0	10,0
Cobalto	0,5	50,0	10,0
Cobre	0,5	50,0	10,0
Plomo	0,5	50,0	10,0
Manganeso	0,5	50,0	10,0
Mercurio	0,05	50,0	1,0
Níquel	0,5	50,0	10,0
Selenio	0,5	50,0	10,0
Estroncio	0,5	50,0	10,0
Estaño	0,5	50,0	10,0
Zinc	0,5	50,0	10,0

E.2.2 Disolución concentrada (M_2)

Se diluyen 0,5 ml de la disolución concentrada M_1 en ácido clorhídrico hasta 50 ml (véase 6.1.1).

E.2.3 Disoluciones de trabajo

Se diluyen secuencialmente las disoluciones concentradas (M_1) y (M_2) con una disolución de ácido clorhídrico (véase 6.1.1), con el objeto de disponer de patrones para usarse en la calibración de acuerdo con el esquema indicado en la tabla E.2.

Tabla E.2 – Esquema para la preparación de las disoluciones de trabajo

Disoluciones de trabajo	Volumen M_1 ml	Volumen M_2 ml	Volumen de HCl (véase 6.1.1) ml	Volumen total ml	Concentración de cada elemento $\mu\text{g}/\text{l}^a$
Disolución de trabajo W_1		1,25	48,75	50,0	2,5
Disolución de trabajo W_2		2,5	47,50	50,0	5,0
Disolución de trabajo W_3		5,0	45,0	50,0	10,0
Disolución de trabajo W_4	0,125		49,875	50,0	25,0
Disolución de trabajo W_5	0,250		49,75	50,0	50,0
Disolución de trabajo W_6	0,50		49,50	50,0	100,0

a La concentración de mercurio es, respectivamente 0,25 $\mu\text{g}/\text{l}$, 0,50 $\mu\text{g}/\text{l}$, 1,00 $\mu\text{g}/\text{l}$, 2,5 $\mu\text{g}/\text{l}$, 5,0 $\mu\text{g}/\text{l}$ y 10,0 $\mu\text{g}/\text{l}$.

E.2.4 Disolución concentrada de patrón interno

Se prepara una disolución concentrada de patrón interno mediante la dilución de 250 μl de una disolución concentrada comercialmente disponible que contenga al menos un elemento, por ejemplo, bismuto, indio, litio o ytrio (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ en 7% de HNO_3 (fracción de volumen)) hasta un volumen de 500 ml. Esta disolución puede emplearse tanto para la preparación del patrón como las disoluciones de la muestra, o al mezclar dichas disoluciones empleando un flujo continuo antes de entrar en la cámara de nebulización.

E.3 Procedimiento

Se usa la disolución de migración (véase 8.3, procedimiento de migración). Los elementos deben estar dentro del rango de la curva de calibración por lo que pueden ser necesarias diluciones de las disoluciones de migración. Se puede usar, por ejemplo, un rango de dilución de 2, 20, 200 y 2 000.

E.4 Análisis

Se puede medir la disolución de migración directamente tras la dilución mediante plasma acoplado inductivamente con detección por espectrometría de masas (ICP-MS) para la determinación del contenido de los elementos en general (aluminio, antimonio, arsénico, bario, boro, cadmio, cobalto, cromo, cobre, plomo, manganeso, mercurio, níquel, selenio, estroncio, estaño y zinc).

Se optimiza al instrumento según las instrucciones del fabricante. El límite de cuantificación para cada elemento debería estar muy por debajo de los límites establecidos en la tabla 2 divididos por la dilución causada por el ensayo de migración (50). A menudo, se requiere la dilución en la determinación de los elementos cerca de o por encima del límite de migración (véase la tabla 2).

La tabla E.3 contiene los isótopos recomendados (m/z) para la determinación de los elementos en la disolución de migración mediante ICP-MS.

Tabla E.3 – Isótopos recomendados (m/z) para la determinación de los elementos en la disolución de migración mediante ICP-MS

Elemento	Isótopo recomendado	Elemento	Isótopo recomendado
Aluminio	²⁷ Al	Plomo	²⁰⁸ Pb
Antimonio	¹²¹ Sb	Manganeso	⁵⁵ Mn
Arsénico	⁷⁵ As	Mercurio	²⁰² Hg
Bario	¹³⁷ Ba	Níquel	⁶⁰ Ni
Boro	¹¹ B	Selenio	⁸² Se
Cadmio	¹¹¹ Cd	Estroncio	⁸⁷ Sr
Cromo	⁵² Cr	Estaño	¹¹⁸ Sn
Cobalto	⁵⁹ Co	Zinc	⁶⁶ Zn
Cobre	⁶⁵ Cu		

Se debe tener un cuidado especial para evitar las interferencias poliatómicas e isobáricas (por ejemplo, de ArC⁺ cuando se determina cromo), lo que significa que el instrumento debería estar equipado o con un sistema de colisión/reacción o con un espectrómetro de masas de alta resolución.

E.5 Cálculos

E.5.1 Curva de calibración

Se prepara una curva de calibración de cada elemento de interés mediante la representación de la concentración de los patrones del elemento de interés frente a la señal de medida.

Las curvas de calibración que se emplean para calcular los resultados analíticos deben tener un coeficiente de correlación no inferior a 0,990.

E.5.2 Cálculo de la migración

Se calcula la migración del elemento de la porción de ensayo como sigue (fórmula E.1):

$$M = \frac{C \cdot V \cdot f}{W_{tp} \cdot 1\,000} \quad (\text{E.1})$$

donde

M es la migración de un elemento del material del juguete, en mg/kg;

C es la concentración del elemento en la disolución de migración, en µg/l;

V es el volumen del simulante añadido, en ml;

W_{tp} es el peso de la porción de ensayo, en g;

f es el factor de dilución, apropiado a cada una de las diluciones realizadas durante el análisis.

Se reporta el resultado con el número de cifras significativas apropiadas a la precisión del análisis.

Anexo F (Normativo)

Método de análisis para el cromo (VI)

F.1 Principio

Este método cuantifica el cromo (VI) en la disolución de migración (véase 8.3, procedimiento de migración).

Para prevenir la interconversión de cromo (III) y cromo (VI), se neutraliza la disolución de migración directamente tras la etapa de migración. Los experimentos han demostrado que ambas especies son estables a un pH de 7 a 8. El cromo (VI) se separa de otras especies de cromo empleando una columna de intercambio iónico y se detecta mediante plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas (ICP-MS).

Se pueden emplear otros sistemas cromatográficos (instrumento, columna de separación, eluyente, condiciones cromatográficas) como el descrito siempre que el método:

- emplee un mecanismo de separación mediante intercambio iónico,
- sea capaz de conseguir la separación suficiente del cromo (VI) del cromo (III) (separación de la línea base; también cuando exista mucho más cromo (III) que cromo (VI) en la disolución de migración),

NOTA La cola del pico de cromo (III) puede afectar significativamente al LC y a la reproducibilidad de la determinación de cromo (VI) si el Cr(VI) eluye después del Cr(III), las concentraciones de Cr(III) son muy altas y los picos no se separan en la línea base.

- se asegure de que no existe interconversión entre cromo (VI) y cromo (III) durante el análisis;
- alcanza un LC suficiente para los valores límite especificados en esta norma.

Debido a las concentraciones tan bajas que tienen que medirse, se debería tener un cuidado especial para evitar cualquier falso positivo en cromo (VI) originado por los reactivos, las disoluciones o los materiales empleados.

F.2 Reactivos

Todos los reactivos, incluyendo el agua, empleados en el análisis deben ser de grado analítico o, si no está disponible, reactivos de grado técnico sobre los que se haya determinado que contienen niveles aceptablemente bajos de impurezas como para permitir que pueda realizarse el análisis.

F.2.1 Ácido nítrico, (de 65% a 69%) grado traza de metales.

F.2.2 Amoníaco, NH₃ (25% en agua).

F.2.3 Disolución de amoníaco, 0,7 mol/l.

Se añaden 5,3 ml de amoníaco (véase F.2.2) a un matraz aforado de 100 ml. Se enrasa con agua y se mezcla cuidadosamente.

F.2.4 Disolución de ácido clorhídrico, 0,07 mol/l.

F.2.5 Fase móvil, 75 mM HNO₃ (véase F.2.1) ajustada a un pH = 7,0 con amoníaco (véase F.2.2) y/o la disolución de amoníaco (véase F.2.3).

F.2.6 Dicromato potásico (K₂Cr₂O₇), secado durante (16 ± 2) h a (102 ± 2) °C.

F.2.7 Disolución concentrada de cromo (VI).

Se disuelven 2,829 g de dicromato potásico (K₂Cr₂O₇) (véase F.2.6) en agua en un matraz aforado de 1 000 ml y se enrasa con agua. Alternativamente, se puede emplear una disolución comercialmente disponible de 1 000 mg/l de cromo hexavalente. Esta disolución será estable durante al menos tres meses.

NOTA El suministrador generalmente proporciona la información sobre la estabilidad de las disoluciones comerciales.

F.2.8 Disolución de cromo (VI) (M₁), 1 mg/l.

Se prepara una disolución de cromo (VI) (M₁) mediante la dilución de 0,1 ml de la disolución concentrada (véase F.2.7) en la fase móvil (véase F.2.5) hasta un volumen de 100 ml. Se enrasa con fase móvil (véase F.2.5) y se mezcla. Esta disolución es estable durante al menos una semana.

NOTA El suministrador generalmente proporciona la información sobre la estabilidad de las disoluciones comerciales.

F.2.9 Disolución diluida de cromo (VI) (M₂), 1 µg/l, recién preparada.

Se diluyen 0,05 ml de la disolución de cromo (VI) M₁ (véase F.2.8) en la fase móvil en un matraz aforado de 50 ml. Se enrasa con fase móvil (véase F.2.5) y se mezcla cuidadosamente.

F.2.10 Disoluciones de trabajo (patrones de calibración), recién preparados.

Se preparan 6 disoluciones de trabajo según lo indicado en la tabla F.1.

Después de la adición de la disolución de amoníaco (véase F.2.3) al ácido clorhídrico (véase F.2.4), se comprueba el pH y, si es necesario, se ajusta el pH a 7,5 ± 0,5 usando una disolución de amoníaco (véase F.2.3) o ácido clorhídrico (véase F.2.4).

Tabla F.1 – Programa de preparación de las disoluciones de trabajo

Disoluciones de trabajo	Volumen M_2 (F.2.9) ml	Volumen de la disolución de ácido clorhídrico (F.2.4) ml	Volumen de la disolución de amoníaco (F.2.3) ml	Volumen de la fase móvil (F.2.5)	Volumen total ml	Concentración de cromo (VI) $\mu\text{g/l}$
W_1	0	4,0	0,4	cantidad necesaria para alcanzar el volumen total de 10,0 ml	10,0	0
W_2	0,2	4,0	0,4		10,0	0,020
W_3	0,4	4,0	0,4		10,0	0,040
W_4	0,8	4,0	0,4		10,0	0,080
W_5	1,2	4,0	0,4		10,0	0,120
W_6	1,6	4,0	0,4		10,0	0,160

F.3 Aparatos

F.3.1 Pipetas variables con puntas desechables, de rango variable.

El expulsor de la punta no debe estar fabricado con acero inoxidable.

F.3.2 Matraz aforado de Clase A, de plástico.

F.3.3 Columna rellena con una fase polimérica, no porosa y fase de intercambio iónico débil.

F.3.4 Sistema cromatográfico adecuado para el análisis de metales traza (por ejemplo, cromatografía líquida Bio inerte, Cromatografía Iónica).

F.3.5 Plasma acoplado inductivamente con espectrometría de masas (ICP-MS) equipado con un sistema cromatográfico (véase F.3.4). El instrumento debe ser capaz de medir ^{52}Cr con alta sensibilidad. Esto requiere normalmente de un ICP-MS con un sistema de reacción/colisión o un espectrómetro de masas de alta resolución.

F.3.6 Equipo para medir el pH, en volúmenes pequeños, calibrados y con suficiente precisión para el fin de este documento.

F.4 Procedimiento

Para las *muestras* de categoría I y II, se pipetea 2 ml (V_1) de la disolución de migración (véase 8.3, procedimiento de migración) y 0,2 ml de la disolución de amoníaco (véase F.2.3). Se añaden 2,8 ml de fase móvil (véase F.2.5) y se mezcla exhaustivamente. Se comprueba el pH de la disolución obtenida y, si es necesario, se ajusta el pH a $7,5 \pm 0,5$ empleando la disolución de amoníaco de concentración adecuada o de ácido clorhídrico de concentración adecuada. Se registra el volumen final de la disolución obtenida tras el ajuste del pH, en ml (V_2).

NOTA Para el ajuste del pH se ha encontrado que son adecuadas las siguientes concentraciones de la disolución de amoníaco:

- pH < 2: disolución de amoníaco 2 mol/l;
- pH entre 2 y 3: disolución de amoníaco 0,4 mol/l;
- pH > 3: disolución de amoníaco 0,1 mol/l.

Para las *muestras* de categoría III, se pipetea 0,2 ml (V_1) de la disolución de migración (véase 8.3, procedimiento de migración) y 0,02 ml de la disolución de amoníaco (véase F.2.3). Se añaden 4,78 ml de la fase móvil (véase F.2.5) y se mezcla exhaustivamente. Se comprueba el pH de la disolución obtenida y, si es necesario, se ajusta el pH a $7,5 \pm 0,5$ empleando la disolución de amoníaco (véase F.2.3) o de ácido clorhídrico (véase F.2.4). Se registra el volumen final de la disolución obtenida después del ajuste del pH, en ml (V_2).

F.5 Análisis

F.5.1 Generalidades

Se optimiza al ICP-MS para una detección óptima de cromo, normalmente a la masa de 52 de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Los ajustes instrumentales deben proporcionar una reducción suficiente de la señal de $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ para eliminar los resultados de falsos positivos. Un tiempo de integración adecuado para el MS es de 1 s.

F.5.2 Condiciones cromatográficas

Tabla F.2 - Ejemplo de ajuste cromatográfico

Parámetro	Ajuste
Fase móvil	75 mM HNO ₃ ajustado a pH = 7,0
Flujo	0,8 ml/min
Columna	Polimérica, no porosa, de intercambio iónico débil 5 µm, 4,6 mm × 50 mm
Temperatura de la columna	Ambiente
Volumen de inyección	100 µl
Tiempo total de análisis	3 min

F.5.3 Límite de detección y cuantificación

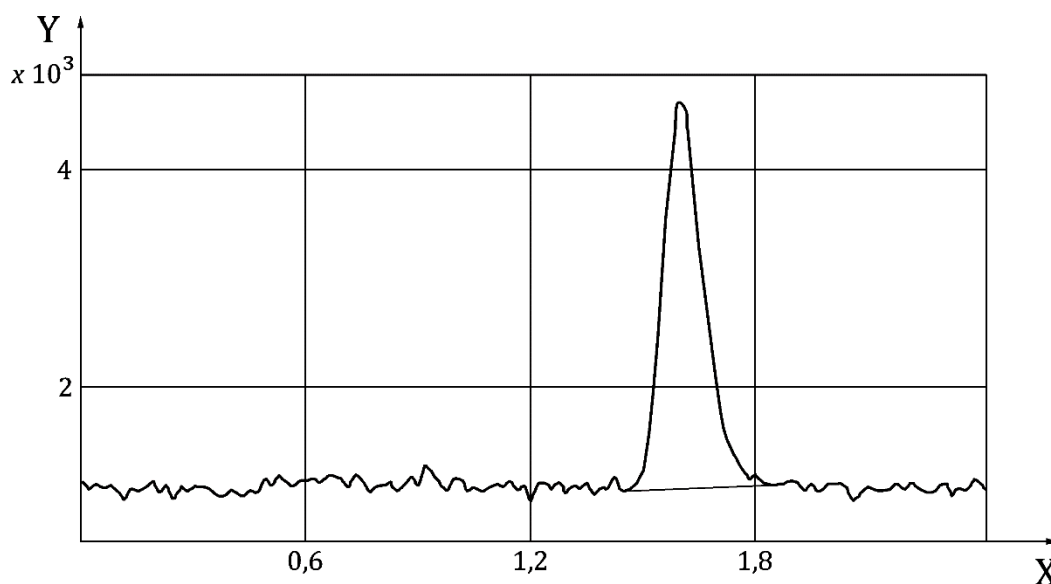
F.5.3.1 Generalidades

La tabla F.3 contiene los límites de detección típicos (LD) y de cuantificación (LC) expresados en mg/kg del *material del juguete*.

Tabla F.3 – Límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) típicos

Elemento	LD mg/kg	LC mg/kg
Cromo (VI)	0,000 75	0,002 5

F.5.3.2 Ejemplo de cromatograma



Leyenda

Y Intensidad, en cps

X Tiempo de retención, en minutos

Figura F.1 – Ejemplo de cromatograma de 0,08 µg/l de cromo (VI) empleando las condiciones de la tabla F.2

F.6 Cálculos

F.6.1 Curva de calibración

Se preparan curvas de calibración representando la concentración de los patrones frente a la señal medida. Para la cuantificación, la curva de calibración debe tener un coeficiente de correlación mejor o igual a 0,990.

F.6.2 Cálculo de la migración

Se calcula la cantidad de cromo (VI) migrado mediante la fórmula (F.1).

$$M = \frac{C \cdot V \cdot F}{W_{tp} \cdot 1\,000} \quad (\text{F.1})$$

donde

Migración es la migración de cromo (VI) desde el material del juguete, en mg/kg;

C es la concentración de cromo (VI) obtenida a partir de la curva de regresión, en µg/l;

V es el volumen del simulante añadido para el procedimiento de migración (véase 8.3, procedimiento de migración), en ml;

Wtp es el peso de la porción de ensayo, en g;

F es el factor de corrección calculado con la fórmula (F.2).

{A1▶}

$$F = \frac{V_2}{V_1} \quad (2)$$

donde

*V*₁ es el volumen de la disolución del proceso de migración (véase 8.3, procedimiento de migración) empleado para la determinación de cromo (VI), normalmente 0,2 o 2, en ml;

*V*₂ es el volumen tras la neutralización y la dilución final con el eluyente, en ml. {◀A1}

Se reportan los resultados con el número de cifras significativas justificadas por la precisión de la medida.

Anexo G (Normativo)

Método de análisis para el estaño orgánico (véase el capítulo H.9)

G.1 Principio

Este método cuantifica los compuestos de estaño orgánico y/o los cationes mencionados en la tabla G.1 en la disolución de migración (véase 8.3, procedimiento de migración), y cubren los principales aditivos de catión/compuesto de estaño orgánico que pueden estar presentes en los juguetes. La parte aniónica enlazada al catión de estaño orgánico depende principalmente del medio químico y no se determina empleando este método.

Tabla G.1 – Compuestos y cationes de estaño orgánico

$R_nSn^{(4-n)+}$	R	n	Nombre	Acrónimo
MeSn3+	Metilo	1	Catión de metilestaño	MeT
Me ₂ Sn2+	Metilo	2	Catión de dimetilestaño	DMT
BuSn3+	Butilo	1	Catión de butilestaño	BuT
Bu ₂ Sn2+	Butilo	2	Catión de dibutilestaño	DBT
Bu ₃ Sn+	Butilo	3	Catión de tributilestaño	TBT
Bu ₄ Sn	Butilo	4	Tetrabutilestaño	TeBT
OC ₈ Sn3+	Octilo	1	Catión de monoocilestaño	MOT
OC ₂ Sn2+	Octilo	2	Catión de dioctilestaño	DOT
Pro ₂ Sn2+	Propilo	2	Catión de dipropilestaño	DProT
Ph ₂ Sn2+	Fenilo	2	Catión de difenilestaño	DPhT
Ph ₃ Sn+	Fenilo	3	Catión de trifenilestaño	TPhT

La mayoría de los compuestos de estaño orgánico son demasiado polares para analizarse directamente mediante cromatografía de gases y se deben derivatizar previamente al análisis para formar compuestos alquílicos de estaño no polares.

Los compuestos de estaño orgánico per-alquilados se comportan de una manera completamente diferente a sus compuestos padre. Los compuestos de estaño orgánico tetra-alquilados que ya son per-alquilados, tales como el tetrabutilestaño, se determinan en el mismo análisis incluso si no están afectados por la derivatización.

Este método normalizado utiliza la derivatización *in situ* empleando tetraetilborato para producir los derivados de estaño orgánico de etilo. Los derivados etilados se extraen con hexano y se analizan mediante GC-MS. Para la cuantificación, se debería emplear el modo de ion único para poder conseguir un LC suficientemente bajo para la cuantificación en el límite de migración (véase la tabla 2).

La concentración se determina mediante la calibración del procedimiento total empleando una mezcla de patrones internos. Los patrones internos deben tener las propiedades químicas lo más similares posible a los compuestos de estaño orgánico de interés. La tabla G.2 contiene los patrones internos recomendados.

Tabla G.2 - Patrones internos recomendados para los compuestos de estaño orgánico

Compuesto de estaño orgánico	Patrón interno
Catión de metilestaño	Butilestaño (d9)
Catión de dimetilestaño	Butilestaño (d9)
Catión de butilestaño	Butilestaño (d9)
Catión de dibutilestaño	Butilestaño (d9)
Catión de tributilestaño	Tributilestaño (d27)
Tetrabutilestaño	Tetrabutilestaño (d36)
Catión de monoocilestaño	Butilestaño (d9)
Catión de dioctilestaño	Butilestaño (d9)
Catión de dipropilestaño	Butilestaño (d9)
Catión de difenilestaño	Trifenilestaño (d15)
Catión de trifenilestaño	Trifenilestaño (d15)

Para las matrices que causan una recuperación baja del patrón interno incluso tras aplicar el procedimiento empleado en el apartado G.4.1.3, se debería emplear la adición estándar (véase G.4.1.4) para la cuantificación.

G.2 Reactivos

Se usan reactivos de la más alta pureza.

G.2.1 Ácido clorhídrico, HCl (37%).

G.2.2 Ácido acético, CH₃COOH, glacial.

G.2.3 Acetato de sodio, CH₃COONa.

G.2.4 Metanol, CH₃OH.

G.2.5 Hexano, C₆H₁₄.

G.2.6 Tetraetilborato sódico, NaB(C₂H₅)₄, CAS# 15523-24-7.

G.2.7 Tricloruro de metilestaño, MeTCl, CH₃SnCl₃, CAS# 993-16-8.

G.2.8 Dicloruro de dimetilestaño, DMTCl, (CH₃)₂SnCl₂, CAS# 753-73-1.

G.2.9 Tricloruro de butilestaño, BuTCl, C₄H₉SnCl₃, CAS# 1118-46-3.

G.2.10 Dicloruro de dibutilestaño, DBTCl, (C₄H₉)₂SnCl₂, CAS# 683-18-1.

G.2.11 Cloruro de tributilestaño, TBTCl, (C₄H₉)₃SnCl, CAS# 1461-22-9.

G.2.12 Tetrabutilestano, TeBT, $(C_4H_9)_4Sn$, CAS# 1461-25-2.

G.2.13 Tricloruro de monoctilestano, MOTCl, $C_8H_{17}SnCl_3$, CAS# 3091-25-6.

G.2.14 Dicloruro de dioctilestano, DOTCl, $(C_8H_{17})_2SnCl_2$, CAS# 3542-36-7.

G.2.15 Dicloruro de diproilestano, DProTCl, $(C_3H_6)_2SnCl_2$, CAS# 867-36-7.

G.2.16 Dicloruro de difenilestano, DPhTCl, $(C_6H_5)_2SnCl_2$, CAS# 1135-99-5.

G.2.17 Cloruro de trifenilestano, TPhTCl, $(C_6H_5)_3SnCl$, CAS# 639-58-7.

G.2.18 Cloruro de tributil- d27-estano, TBTCI (d27), $(C_4D_9)_3SnCl$, CAS# 1257647-76-9.

G.2.19 Tetrabutyl-d36-estano, TeBT (d36), $(C_4D_9)_4Sn$, CAS# 358731-92-7.

G.2.20 Tricloruro de monobutil-d9-estano, BuTCl (d9), $C_4D_9SnCl_3$.

G.2.21 Cloruro de trifenil-d15-estano, TPhTCl (d15), $(C_6D_5)_3SnCl$, CAS# 358731-94-9.

G.2.22 Tetrahidrofurano (THF), C_4H_8O , CAS# 109-99-9.

G.2.23 Cloruro sódico, NaCl, CAS# 7647-14-5.

G.2.24 Diclorometano (DCM), CH_2Cl_2 , CAS# 75-09-2.

G.2.25 Disoluciones multicomponentes y reactivos preparados.

G.2.25.1 Disolución patrón multicomponente en metanol, Disolución concentrada A

Para la preparación de la disolución concentrada de 1 000 mg/l del catión de estaño orgánico, en equivalentes de TBT, se pesan, con una aproximación de 0,1 mg, las cantidades de cada compuesto de estaño orgánico especificadas en la tabla G.3 en un matraz aforado de 100 ml. Se disuelven dichos compuestos en una pequeña cantidad de metanol (véase G.2.4). A continuación, se enrasa con metanol (véase G.2.4) y se mezcla cuidadosamente.

Si la disolución se almacena en la oscuridad a 4 °C, la disolución es estable durante al menos dos meses.

NOTA Si se emplea una disolución comercial de estaño orgánico, habitualmente el proveedor proporciona información sobre la estabilidad.

Tabla G.3 – Porciones necesarias de los compuestos de estaño orgánico, y sus factores de ponderación, correspondientes a 100 mg de los cationes de estaño orgánico (expresados como catión TBT)

Sustancia	Peso de la porción mg	Peso molecular de la sustancia g/mol	Peso molecular del catión de estaño orgánico g/mol	Factor de ponderación ^a	Catión de estaño orgánico	Peso molecular relativo ^b
Tricloruro de metilestaño	82,8	240,1	133,7	0,557	MeT	2,169
Dicloruro de dimetilestaño	75,7	219,7	148,8	0,677	DMT	1,949
Dicloruro de di- <i>n</i> -propilestaño	95,1	275,8	204,9	0,743	DProT	1,416
Tricloruro de butilestaño	97,3	282,2	175,8	0,623	BuT	1,650
Dicloruro de dibutilestaño	104,8	303,8	232,9	0,767	DBT	1,245
Cloruro de tributilestaño	112,2	325,5	290,0	0,891	TBT	1,000
Tricloruro de <i>n</i> -octilestaño	116,6	338,3	231,9	0,686	MOT	1,251
Dicloruro de di- <i>n</i> -octilestaño	143,4	416,0	345,1	0,830	DOT	0,840
Tetrabutilestaño	119,7	347,2	347,1	1,000	TeBT	0,835
Dicloruro de difenilestaño	118,5	343,8	272,9	0,794	DPhT	1,063
Cloruro de trifenilestaño	132,9	385,5	350,0	0,908	TPhT	0,829

a Factor de ponderación = masa molar (catión de estaño orgánico)/masa molar (cloruro de estaño orgánico)
b Comparado con tributilestaño. Peso molecular relativo = masa molar (catión de tributilestaño)/masa molar (catión de estaño orgánico).

G.2.25.2 Disolución de calibración de los cationes de estaño orgánico, disoluciones de trabajo BI, BII y BIII

Para la disolución de trabajo BIII (adecuada para los materiales de categoría III), se diluye a partir de la disolución concentrada A (véase G.2.25.1) hasta una concentración de 10 mg de cada catión de estaño orgánico (expresado como catión TBT) por litro en metanol (véase G.2.4, factor de dilución de 100, relativo a la disolución concentrada A).

Para la disolución de trabajo BII (adecuada para los materiales de categoría II), se diluye a partir de la disolución de trabajo BIII hasta una concentración de 0,25 mg de cada catión de estaño orgánico (expresado como catión TBT), (factor de dilución de 40, relativo a la disolución de trabajo BIII) por litro en metanol (véase G.2.4).

Para la disolución de trabajo BI (adecuada para los materiales de categoría I), se diluye a partir de la disolución de trabajo BIII hasta una concentración de 1 mg de cada catión de estaño orgánico (expresado como catión TBT), (factor de dilución de 10, relativo a la disolución de trabajo BIII) por litro en metanol (véase G.2.4).

NOTA La disolución de trabajo BI solo es necesaria cuando se aplica la adición estándar a las *muestras* de categoría I.

G.2.25.3 Disolución mezcla de los patrones internos en metanol, disolución concentrada de patrón interno C

Se pesan, con una aproximación de 0,1 mg, en un matraz aforado de 100 ml, aproximadamente 100 mg de cloruro de tributil-d27-estaño (véase G.2.18), 100 mg de tetrabutyl -d36- estaño (véase G.2.19), 100 mg de cloruro de trifenil-d15-estaño (véase G.2.21) y 100 mg de tricloruro de monobutil-d9-estaño (véase G.2.20) y se disuelve en una pequeña cantidad de metanol (véase G.2.4). Se enrasa con metanol (véase G.2.4) y se mezcla cuidadosamente.

Esta disolución es estable hasta un año cuando se almacena en la oscuridad a 4 °C.

NOTA Si se emplea una disolución comercial de patrón interno de estaño orgánico, el proveedor generalmente proporciona información acerca de la estabilidad.

G.2.25.4 Disolución de trabajo de los patrones internos en metanol, disolución de trabajo de patrón interno D (2 mg de compuesto de estaño orgánico deuterado por litro en metanol)

Se pipetea 0,200 ml de la disolución concentrada de patrón interno C en un matraz aforado de 100 ml. Se enrasa con metanol (véase G.2.4) y se mezcla cuidadosamente.

G.2.26 Disolución de ácido clorhídrico, $c(\text{HCl}) = (0,070 \pm 0,005) \text{ mol/l}$.

G.2.27 Disolución de tampón acetato.

Se disuelven alrededor de 10,0 g de acetato de sodio (véase G.2.3) en 250 ml de agua en un matraz aforado de 500 ml. Se añaden 1,2 ml de ácido acético glacial (véase G.2.2). Se enrasa con agua y se mezcla cuidadosamente.

G.2.28 Agente de derivatización.

Bajo una atmósfera inerte, por ejemplo, nitrógeno, para la preparación de 10 ml de la disolución del agente de derivatización, se pesan alrededor de 2 g de tetraetilborato de sodio (véase G.2.6) en un matraz aforado de 10 ml y se enrasa con tetrahidrofurano (THF, véase G.2.22). Esta disolución es estable durante al menos una semana.

NOTA Si se emplea una disolución comercial de patrón interno de estaño orgánico, el proveedor generalmente proporciona información acerca de la estabilidad.

PRECAUCIÓN – El agente de derivatización es inflamable y arde espontáneamente si se expone al aire.

G.3 Aparatos

NOTA 1 Es importante tener cuidado para evitar la contaminación. Por tanto, es esencial que los matraces, el equipamiento y cualquier contacto con las *muestras* y extractos de las mismas se dediquen a este propósito. Es esencial evitar el lavado en el lavaplatos. En su lugar, se prefiere el enjuague con etanol y hexano (véase G.2.5).

NOTA 2 Para minimizar las pérdidas por absorción en la recuperación, se prefiere el uso de recipientes de plástico antes de la derivatización y recipientes de vidrio después de la derivatización.

NOTA 3 Es importante verificar los valores del blanco.

G.3.1 Matracas aforados.

G.3.2 Pipetas variables para fluidos orgánicos con puntas desechables, con un rango de volumen de 10 µl a 100 µl, de 100 µ a 1 000 µl y de 1 ml a 5 ml.

G.3.3 Viales de vidrio de 20 ml con tapones herméticos (por ejemplo, los viales de espacio en cabeza).

G.3.4 Agitador capaz de agitar vigorosamente la mezcla.

G.3.5 Cromatógrafo de gases, equipado con un inyector de split/splitless y un espectrómetro de masas con modo de impacto electrónico (EI).

G.4 Procedimiento

G.4.1 Derivatización de la muestra

G.4.1.1 Derivatización

En un vial de vidrio (véase G.3.3), se añaden 5,00 ml de la disolución de migración (véase 8.3, procedimiento de migración). Se añaden 0,100 ml de la disolución de patrón interno D (véase G.2.25.4). Se añaden 5 ml del tampón acetato (véase G.2.27) a la disolución de migración. Después, se añaden 0,050 ml de la disolución al 20% de tetraetilborato (véase G.2.28) y 2 ml de hexano (véase G.2.5) y se cierra inmediatamente el vial para evitar la volatilización de los compuestos orgánicos de estaño más volátiles. Se agita esta mezcla durante aproximadamente 60 min con el agitador (véase G.3.4) y a continuación se deja reposar hasta que la separación entre fases sea completa. Las dos fases deberían ser completamente claras. Dependiendo de la categoría del material de la *muestra*, se continúa según lo indicado en los apartados G.4.1.2 o G.4.1.3.

NOTA Se ha encontrado que la presencia de signos tales como turbidez, formación de gel, espuma, precipitación o gotas de líquido sobre las paredes del recipiente de reacción hace decrecer potencialmente la eficiencia de la extracción. En este caso, los diferentes compuestos de estaño orgánico se ven típicamente afectados en un grado muy diferente, más de lo que pueden corregirse a través de la normalización de los diferentes patrones internos. En caso de duda, se procede directamente según el apartado G.4.1.3 si es posible también para los materiales de categoría I y III de las *muestras*.

G.4.1.2 Materiales de categorías I y III

Las fases de los materiales de categorías I y II generalmente se separan bien. En este caso, la fracción de hexano puede emplearse para el análisis en GC-MS y se pueden cuantificar los analitos (tras la normalización del patrón interno) a partir de la calibración con patrones externos (véase G.4.2). Si la separación entre las fases es pobre, se procede según lo especificado en el apartado G.4.1.3.

Tras el análisis en cromatografía de gases se verifica que la recuperación del patrón interno sea > 60% (las áreas de pico del patrón interno comparadas con las áreas de pico del patrón interno en las disoluciones de calibración), de lo contrario se realiza la derivatización (véase G.4.1.1) de nuevo seguida del proceso de separación según se indica en el apartado G.4.1.3.

G.4.1.3 Materiales de categoría II

NOTA 1 Para las *muestras* de categoría II, a menudo, las fases no se separan bien y es esencial mejorar la eficiencia de la extracción, que es por lo que se necesita un tratamiento especial.

Se añaden 3 g de NaCl (s), 0,9 ml de HCl (37%) y 0,5 ml de DCM (diclorometano, véase G.2.24) a la disolución tras la derivatización (véase G.4.1.1) y se mezcla, por ejemplo, utilizando un vórtex, hasta que la disolución de NaCl sea completa o casi completa.

Se deja reposar la mezcla hasta que las dos fases se hayan separado completamente. Si ocurren problemas con la separación de fases, se aplican ultrasonidos durante 30 min y se deja reposar hasta que las dos fases se hayan separado completamente. Se analiza la fracción orgánica con el GC-MS. Si las respuestas de los patrones internos son superiores al 50% comparados con el promedio de respuestas en las disoluciones de calibración, se cuantifica según lo indicado en el apartado G.4.2. Si las recuperaciones de los patrones internos son inferiores, se procede según lo indicado en el apartado G.4.1.4.

NOTA 2 El 50% de recuperación corresponde alrededor del 60% de recuperación en el apartado G.4.1.2 dado que la fase orgánica está diluida.

G.4.1.4 Método de adición estándar

Se repite el procedimiento con otra porción de ensayo (véase G.4.1.1) pero antes de que el tampón acetato se haya añadido, se enriquece la disolución de migración con una concentración correspondiente de 5 a 10 veces el límite de migración de la categoría de las *muestras*, (tabla 2) de cada catión de estaño orgánico (se usan 0,200 ml del patrón de calibración, disolución de trabajo BI, BII o BIII (véase G.2.25.2) dependiendo de la categoría de la *muestra*).

Tras la agitación durante 60 min, se añaden 3 g de NaCl (s), 0,9 ml de HCl (37%) y 0,5 ml de DCM (diclorometano, G.2.24) a la disolución tras la derivatización y se mezcla, por ejemplo, mediante el uso de un vórtex, hasta que la disolución del NaCl sea completa o casi completa.

Se cuantifica mediante la adición estándar según se indica en el apartado G.6.2, empleando la disolución dopada y la disolución sin dopar del apartado G.4.1.3.

NOTA 1 Si la respuesta de tetrabutilestaño- d36 es buena, pero la respuesta de butilestaño-d9, tributilestaño-d27 o trifenilestaño-d15 es baja, y especialmente si también es más baja en la disolución enriquecida que en la disolución sin enriquecer, esto puede ser una indicación de que la cantidad de reactivo de derivatización es insuficiente. Es importante repetir el procedimiento con otra porción de ensayo con una porción mayor de tetraetilborato.

NOTA 2 Si el área de pico de un analito en la disolución dopada es muy inferior que 5 veces el área de pico en la disolución sin dopar, es decir, la concentración es muy superior al límite de migración, se necesitan concentraciones de dopaje más elevadas para obtener resultados más seguros.

G.4.2 Patrones de calibración

Se toman seis viales de 20 ml (véase G.3.3), se añade a cada vial 5 ml de la disolución de ácido clorhídrico (véase G.2.26) y se añade con pipeta (véase G.3.2) respectivamente a cada vial 0,020 ml, 0,100 ml y 0,400 ml de la disolución de trabajo BII (véase G.2.25.2) y 0,020 ml, 0,100 ml y 0,400 ml de la disolución de trabajo BIII (véase G.2.25.2). Se añaden 0,100 ml de la disolución de patrón interno D (véase G.2.25.4) y 5 ml del tampón acetato (véase G.2.27). Después se añaden 0,050 ml de tetraetilborato al 20% (véase G.2.28) y 2 ml de hexano (véase G.2.5). Se agita la mezcla durante 60 min con un agitador (véase G.3.4) y se deja reposar hasta que la separación de las fases sea completa. Se analiza después la fracción de hexano mediante GC-MS.

Tabla G.4 – Programa de preparación para los patrones de calibración

Patrones de calibración	Disoluciones de trabajo (G.2.25.2)	Volumen de la disolución de trabajo	Volumen de la disolución de ácido clorhídrico (G.2.26)	Concentración de cada compuesto orgánico de estaño (equivalentes TBT)
		μl	ml	mg/l ^a
Patrón 1	BII	20	5,0	0,001
Patrón 2	BII	100	5,0	0,005
Patrón 3	BII	400	5,0	0,02
Patrón 4	BIII	20	5,0	0,04
Patrón 5	BIII	100	5,0	0,2
Patrón 6	BIII	400	5,0	0,8

a mg/l se refiere a la concentración equivalente en la disolución de migración.

G.5 Análisis

G.5.1 Generalidades

Se optimiza el instrumento (véase G.3.5) según las instrucciones del fabricante.

Se analizan los analitos en el modo de monitorización selectiva de ion (SIM, *Selective Ion Monitoring*) (véase la tabla G.5) o en el modo de monitorización de reacción múltiple (MRM, *Multiple Reaction Monitoring*) (véase la tabla G.6) Generalmente, son preferibles los fragmentos de iones de masa elevada para minimizar las interferencias, pero depende del sistema empleado (columna, etc.). Siempre que sea posible, se debería usar un ion cuantificador y dos iones cualificadores.

Tabla G.5 – Iones seleccionados para la monitorización de cationes de estaño orgánico

Derivado etílico de estaño orgánico	Abreviatura	m/z
Dimetilestaño	DMT	135, 151, 179
Metilestaño	MeT	163, 165, 191, 193
Butilestaño	BuT	121, 149, 179, 235
Di-n-propilestaño	DProT	191, 193, 233, 235
Dibutilestaño	DBT	205, 207, 261, 263
Tributilestaño	TBT	205, 207, 289, 291
n-Octilestaño	MOT	177, 179, 289, 291
Tetrabutilestaño	TeBT	177, 179, 289, 291
Difenilestaño	DPhT	195, 301, 305
Di-n-octilestaño	DOT	261, 263, 375
Trifenilestaño	TPhT	347, 349, 351
Patrones internos		
Butilestaño (d9)	BuT (d9)	180, 242, 244
Tributilestaño (d27)	TBT (d27)	217, 281, 318
Tetrabutilestaño (d36)	TeBT (d36)	190, 254, 318
Trifenilestaño (d15)	TPhT (d15)	364, 366

Tabla G.6 – Ejemplo de datos MRM

Analito	Ion precursor	Ion de cuantificación	Ion de cualificación 1
MeT	193	165	137
DProT	235	151	193
MBT-d9	244	152	180
MBT (BuT)	235	151	179
DBT	263	151	
TBT-d27	318	190	254
TBT	291	179	235
MOT	291	179	
	179		151
TeBT-d36	318	190	254
TeBT	291	179	235
DPhT	303	197	275
DOT	263	151	
TPhT-d15	366	201	
TPhT	351	197	

NOTA La comparación interlaboratorios ha mostrado que el ion de cualificación 123 podría no ser adecuado para ciertas matrices. Por esta razón, este ion se ha eliminado de la tabla. En el caso de que se precisen más iones cualificadores, se puede cambiar al ion precursor por otra molécula basada en un isótopo de estaño diferente.

Se cuantifican las señales del cromatógrafo de gases. Se recomienda la evaluación usando las áreas de pico.

Una secuencia típica de inyección es como sigue:

- hexano;
- disoluciones de calibración;
- extracto del blanco;
- disoluciones de las muestras (en análisis repetidos);
- muestra de control de calidad.

En los capítulos G.5.2 y G.5.3 se muestran ejemplos de condiciones del cromatógrafo de gases (GC) y espectrómetro de masas (MS) respectivamente.

G.5.2 Ejemplo de condiciones del cromatógrafo de gases

Condiciones de inyección:	Splitless pulsado, presión de pulso = 30 kPa, tiempo de pulso = 0,5 min Flujo de purga = 50 ml/min, tiempo de purga = 2,00 min
Temperatura de inyección:	275 °C
Portador:	Helio, flujo constante: 1,7 ml/min
Columna:	5%-difenilo-95% copolímero dimetil polisiloxano, 30 m × 0,32 mm ID × 0,25 µm de espesor de film
Programa de temperatura del horno	50 °C (1 min) – 20 °C/min – 325 °C (4 min)
Volumen de inyección	2 µl

G.5.3 Ejemplo de condiciones del espectrómetro de masas

Línea de transferencia	280 °C
Impacto electrónico	70 eV
Multiplicador electrónico	dependiente de la fuente
Modo de monitorización selectiva de ion	Se escogen al menos tres de los iones fragmento más intensos no interferidos

NOTA La concentración del compuesto de estaño orgánico ya está expresado como TBT dado que es como se han preparado las disoluciones de trabajo (véase la tabla G.3).

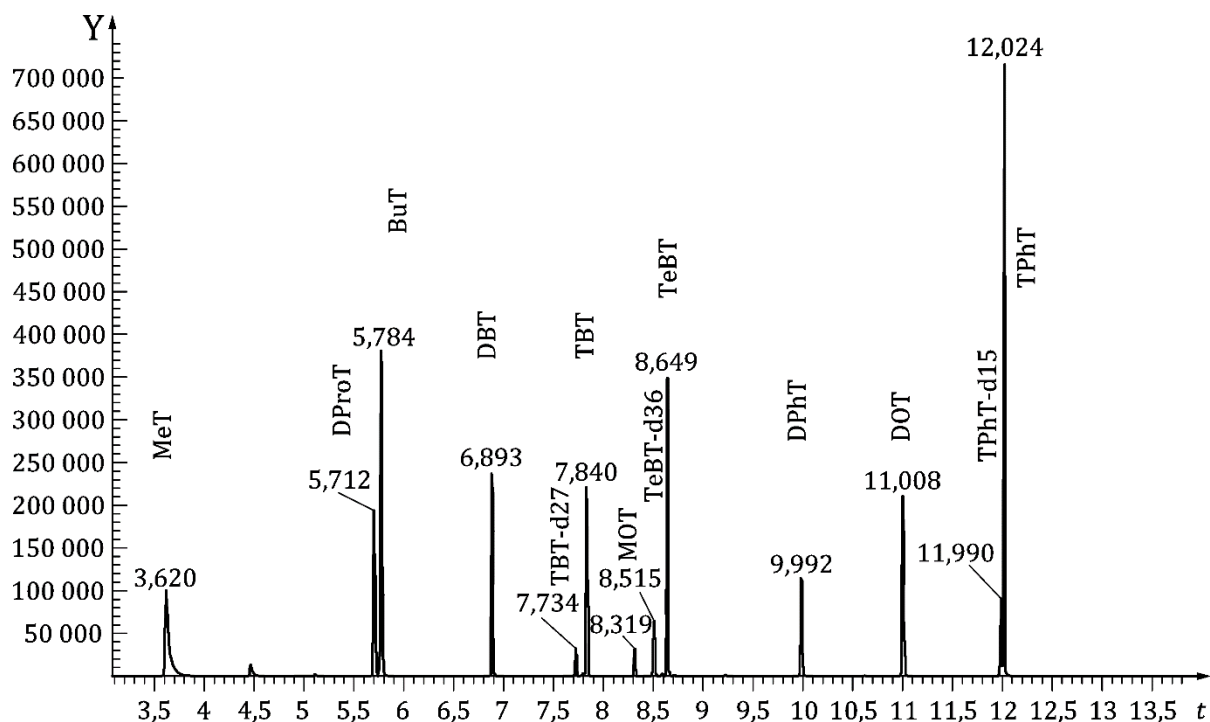
G.5.4 Límite de detección y cuantificación

En la tabla G.7 se proporcionan límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) típicos para los compuestos de estaño orgánico. En una *muestra*, pueden estar presentes diferentes compuestos de estaño orgánico, y el LC de un único compuesto debería estar por debajo de 1/3 del límite de migración (véase la tabla 2).

Tabla G.7 – Límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) típicos expresados en mg/kg del material del juguete (como equivalentes TBT)

Elemento	LD mg/kg	LQ mg/kg
Metilestano	0,02	0,06
Dimetilestano	0,02	0,05
Butilestano	0,02	0,06
Tributilestano	0,02	0,06
Monooctilestano	0,01	0,03
Diocetilestano	0,01	0,04
Dibutilestano	0,02	0,06
Dipropilestano	0,02	0,06
Tetrabutilestano	0,02	0,05
Difenilestano	0,02	0,06
Trifenilestano	0,01	0,04

G.5.5 Ejemplo de un cromatograma GC-MS



Leyenda

Y Abundancia

t Tiempo, en minutos

Figura G.1 – Ejemplo de un cromatograma GC-MS de los compuestos etilados de estaño orgánico

G.6 Cálculos

G.6.1 Curva de calibración

Se debe calibrar el procedimiento mediante el empleo de patrones internos que sean comparables a los compuestos de estaño orgánico de interés. En las curvas de calibración se representa el área de pico de los diferentes compuestos de estaño orgánico dividido por el área de pico del patrón interno relevante (véase la tabla G.2) frente a la concentración de la sustancia de estaño orgánico. Para la cuantificación, la curva de calibración debe tener un coeficiente de correlación mejor o igual que 0,990.

Mediante el empleo de la curva de calibración, la concentración de un compuesto en la disolución de migración (véase C en el capítulo G.6.3) se calcula a partir del área de pico del compuesto dividido por el área de pico del patrón interno relevante en la disolución de migración.

G.6.2 Adición estándar

Cuando se emplea la adición estándar, la concentración de cada catión de estaño orgánico detectado en la disolución de migración, C , se calcula según lo indicado en la fórmula siguiente:

$$C = \frac{A_{\text{muestra}}}{A_{\text{PL,muestra}}} \cdot \left(\frac{C_{\text{dopado}}}{\frac{A_{\text{muestra dopada}}}{A_{\text{PL,muestra dopada}}} - \frac{A_{\text{muestra}}}{A_{\text{PL,muestra}}}} \right) \quad (\text{G.1})$$

donde

C es la concentración de la sustancia en la disolución de migración, en mg/l como equivalentes TBT;

C_{dopado} es la concentración añadida a la disolución de migración mediante dopado, en mg/l como equivalentes TBT;

A_{muestra} es el área de pico de la sustancia en el cromatograma de la disolución sin dopar,

$A_{\text{PL,muestra}}$ es el área de pico del patrón interno relevante (véase la tabla G.2) en el cromatograma de la disolución sin dopar;

$A_{\text{muestra dopada}}$ es el área de pico de la sustancia en el cromatograma de la disolución dopada;

$A_{\text{PL,muestra dopada}}$ es el área de pico del patrón interno relevante (véase la tabla G.2) en el cromatograma de la disolución dopada;

G.6.3 Cálculo de la migración de estaño orgánico

Para cada catión de estaño orgánico detectado, la migración debe calcularse de acuerdo con lo indicado en la siguiente fórmula:

$$M = \frac{C \cdot V}{W_{tp}} \quad (\text{G.2})$$

donde

M es la migración de un compuesto de estaño orgánico del material del juguete, en mg/kg como equivalentes TBT;

C es la concentración de la sustancia en la disolución de migración (procedente de G.6.1 o G.6.2), en mg/l como equivalentes TBT;

V es el volumen del simulante añadido, en ml;

W_{tp} es el peso de la porción de ensayo, en g.

Otros compuestos orgánicos diferentes de los especificados en la tabla G.3 pueden estar también presentes en los juguetes y deben incluirse cuando se calcula la concentración del estaño orgánico.

La migración del estaño orgánico debe calcularse mediante la suma de los valores expresados como tributilestaño para todos los compuestos de estaño orgánico individuales (véase también el capítulo H.9).

Anexo H (Informativo)

Fundamento

H.1 Generalidades

En los Anexos II, III.13 de la Directiva de Seguridad de los Juguetes 2009/48/CE [1] se establecen los límites de migración para ciertos elementos en los *materiales de los juguetes* o partes de los juguetes. El informe RIVM ha tenido influencia en los límites en la Directiva de Seguridad de los Juguetes según los criterios del Comité Científico relevante, con objeto de asegurar que estos elementos, si están presentes, se encuentran en niveles seguros para los niños y de acuerdo con las buenas prácticas de fabricación. Esta valoración incluye una diferenciación de los juguetes en tres categorías, basado en diferentes consumos supuestos. Los límites de migración no se aplican sobre los juguetes o los componentes de los juguetes en los que, debido a su accesibilidad, función, volumen o masa, se excluya claramente cualquier peligro debido a la succión, al lamido, a la ingesta o al contacto prolongado con la piel, teniendo en cuenta el comportamiento normal y previsible de los niños.

Esta norma especifica el muestreo, la preparación de la muestra, el procedimiento de migración (capítulos 6 a 8) y tres métodos para la cuantificación de los elementos en la disolución de migración basados en ICP-MS y GC-MS respectivamente (anexo E, anexo F y anexo G). El procedimiento de migración simula el contacto del *material del juguete* con los jugos gástricos durante un período de tiempo después de la ingesta.

En el capítulo 11 se proporcionan criterios sobre la eficacia del método para las técnicas analíticas para determinar la cantidad de un determinado elemento en la disolución de migración resultante. Estos métodos se han desarrollado y validado en un proyecto financiado por la Comisión Europea (SA/CEN/2013-03 Migración de ciertos elementos), por el líder técnico del proyecto. El laboratorio revisor confirmó estos datos y los validó finalmente por los resultados obtenidos en un ejercicio de comparación interlaboratorios. Los resultados y los antecedentes se proporcionan en el capítulo 11 y en el anexo B. La eficacia del método está disponible para los elementos priorizados para los que se prepararon materiales de referencia durante el trabajo de revisión. Con el objetivo de incluir todos los elementos en las tres categorías de material, se proporciona una estimación de los datos de reproducibilidad en el anexo C informativo. Se pueden emplear otras normas de preparación y técnicas analíticas mientras que cumplan los requisitos especificados en el capítulo 11 y estén alineados con las expectativas del anexo C.

Esta norma contiene los requisitos y los métodos de ensayo para la migración de ciertos elementos en un rango amplio de juguetes y de *materiales de los juguetes*. Se puede demostrar el cumplimiento de los requisitos de migración de la Directiva 2009/48/CE [1] mediante el cumplimiento con esta norma.

H.2 Comportamiento de llevarse a la boca de los niños (véase el capítulo 1)

La mayoría de los estudios relativos al comportamiento sobre el comportamiento de llevarse a la boca se basan en niños menores de 3 años. Solo se conocen 3 estudios que observen a los niños por encima de 3 años [11, 12, 13], de los que solo uno presenta datos sobre la duración respecto a llevarse a la boca [11]. La media de tiempo de llevarse a la boca de niños de 4 años y 5 años era muy baja (3 min y 1 min por día, respectivamente) con un máximo de tiempo observado de llevarse los juguetes a la boca de 20 min y 11 min por día.

A la edad de 6 años, los niños no se llevan a la boca sus juguetes de forma significativa.

H.3 Contacto con la piel (véase capítulo 1)

El RIVM realizó un estudio sobre la evaluación de la metodología de evaluación de la seguridad química de los juguetes focalizado en los elementos e identificando la exposición oral como la ruta más relevante [10]. La mayoría, si no todos los juguetes o las partes accesibles de los juguetes, entran en contacto con la piel, lo que puede provocar una exposición dérmica y, por el hecho de llevarse la mano a la boca, pueden provocar una exposición oral adicional. En términos de exposición sistemática a los elementos, la ruta de exposición dérmica es menos relevante que la ruta de exposición oral, dado que la absorción dérmica de los elementos es distintivamente inferior a su absorción oral. Por ello, se ha elegido el ácido clorhídrico como simulante gástrico para la migración, que también cubre otras rutas de exposición.

H.4 Categorías de los juguetes (véase 4.1)

La Directiva 2009/48/CE [1] establece los límites de migración para ciertos elementos en tres categorías diferentes de juguetes, basándose en la supuesta ingesta de los materiales. La ingesta supuesta de los materiales está basada en el informe RIVM [10] y en la opinión del SCHER [15]. En el Documento Guía Explicativo [3] se proporcionan explicaciones adicionales a las categorías.

Categoría I: materiales secos, quebradizos, similares al polvo o flexibles

La Categoría I incluye a los *materiales de los juguetes* sólidos de los que se liberan materiales en forma de polvo durante el juego. El material puede ingerirse. La contaminación de las manos con polvo contribuye a aumentar la exposición oral. La ingesta de material supuesta es de 100 mg al día.

Categoría II: Materiales líquidos o pegajosos

La Categoría II incluye a los *materiales de los juguetes* fluidos o viscosos que pueden ingerirse y/o en los que se produce exposición dérmica durante el juego. La ingesta de material supuesta es de 400 mg al día.

Categoría III: Materiales raspados

La Categoría III incluye el material sólido del juguete con o sin recubrimiento que puede ingerirse como resultado de morder, de raspar con los dientes, del chupado o del lamido. Esta categoría incluye aquellos materiales que no han quedado cubiertos por las categorías I y II. La ingesta de material supuesta es de 8 mg al día.

H.5 Porciones de ensayo (véase el capítulo 7)

No siempre es posible obtener 0,100 g del *material del juguete*, especialmente para la categoría III (materiales raspados).

No se requiere el análisis si se puede obtener menos de 0,010 g del *material del juguete*. La exposición a los ciertos elementos se considera despreciable con tan poca cantidad de *material del juguete*.

En el caso en el que se disponga de entre 0,010 g y 0,100 g del *material del juguete*, se realiza el ensayo como si fueran 100 mg del material. La migración se calcula como si se hubieran empleado 100 mg de la porción de ensayo. Esto compensa la baja exposición de ciertos elementos mediante la migración debida a tan poca cantidad de *material del juguete*.

H.6 Tamaño de las probetas de ensayo (véase 7.2)

Los resultados de la comparación interlaboratorios (disco polimérico con una elevada concentración de elementos) mostraron que el tamaño de partícula tiene un impacto significativo en los resultados del ensayo. Por tanto, es importante seguir cuidadosamente las instrucciones sobre el tamaño de partícula en el apartado 7.2 teniendo en cuenta el anexo D.

Las probetas de ensayo deberían tener al menos una dimensión de aproximadamente 6 mm, pero preferiblemente, dos o tres dimensiones. Como ejemplo, una hoja de *papel* se debe cortar en probetas de aproximadamente 6 mm por 6 mm. Un hilo debe cortarse en probetas de aproximadamente 6 mm de longitud. El objetivo es la obtención de procedimientos comparables para la preparación de la muestra y áreas superficiales comparables para las porciones de ensayo preparadas en diferentes laboratorios.

H.7 Estabilidad del cromo (VI) en la disolución de migración (véase 9.3)

Puede suceder la interconversión de cromo (III) y cromo (VI). El pH tiene influencia en este equilibrio. Por tanto, inmediatamente después del procedimiento de migración (incluyendo la filtración), la disolución de migración debe estabilizarse mediante una etapa de neutralización. Los experimentos han demostrado que a un pH de 7 a 8 el cromo (VI) es suficientemente estable durante 4 h, el tiempo que aproximadamente lleva el análisis.

H.8 Filtración de las disoluciones de migración (véase 8.3.2)

Los experimentos han demostrado que las centrífugas que son capaces de alcanzar al menos 7 000 *g* son capaces de separar el material insoluble en un tiempo conveniente. La centrifugación a velocidad elevada durante aproximadamente 45 min a 7 000 *g* aproximadamente (6.2.2) proporciona una disolución de migración que es relativamente fácil de filtrar. Se puede adaptar el tiempo y la aceleración cuando se emplea una centrífuga más eficiente.

Es posible que partículas pequeñas de pigmento pasen a través del filtro de membrana de 0,45 μm (6.2.6). Esto podría llevar, en algunos casos, a resultados elevados falsos debido a los elementos químicamente enlazados a las partículas suspendidas.

Este fenómeno se conoce actualmente para la ftalocianinas de cobre (por ejemplo, el Pigmento azul 15, que puede emplearse en las pinturas de dedos y está permitido por la Norma EN 71-7). Cuando no se elimina por el filtro de membrana de tamaño de poro de 0,02 μm (6.2.6) los pigmentos llevan a un resultado exagerado para el cobre. Estos pigmentos dan una disolución coloreada verde o azul y las partículas pueden provocar el efecto Tyndall.

Por esta razón, la norma precisa de una etapa adicional de filtración con un filtro de 0,02 μm para la disolución de migración que:

- exceda el valor límite de cobre y
- muestre las características descritas (es decir, disolución coloreada, principalmente de azul o verde, efecto Tyndall)

con el objeto de evitar resultados demasiado elevados.

Si dichos elementos fueron causantes de la concentración elevada de cobre, la disolución debería ser incolora o el color debería cambiar después de la filtración con el filtro de membrana de tamaño de poro de 0,02 μm (6.2.6) debido a la eliminación de la porción de color verde o azul del color total. El resultado de cobre debería también ser considerablemente más bajo después de la filtración. La filtración puede llevarse a cabo con la disolución 0,07 M de ácido clorhídrico original o tras la dilución con ácido clorhídrico 0,07 M o agua (a veces necesaria para acelerar la filtración).

H.9 Estaño orgánico (véase anexo G)

Los requisitos de la Directiva de Seguridad de los Juguetes son para el estaño orgánico total susceptible de migración. El método en el anexo G determina la migración de los compuestos individuales de estaño orgánico. El método se validó empleando una lista de compuestos orgánicos de estaño seleccionados para este propósito por el Grupo de Trabajo (CEN/TC 52/WG 5 “*Seguridad de los juguetes. Propiedades químicas*”). La selección se basó en la toxicidad y la exposición (presencia en los juguetes). Pueden estar presentes en los juguetes otros compuestos de estaño orgánico y tienen que analizarse y registrarse.

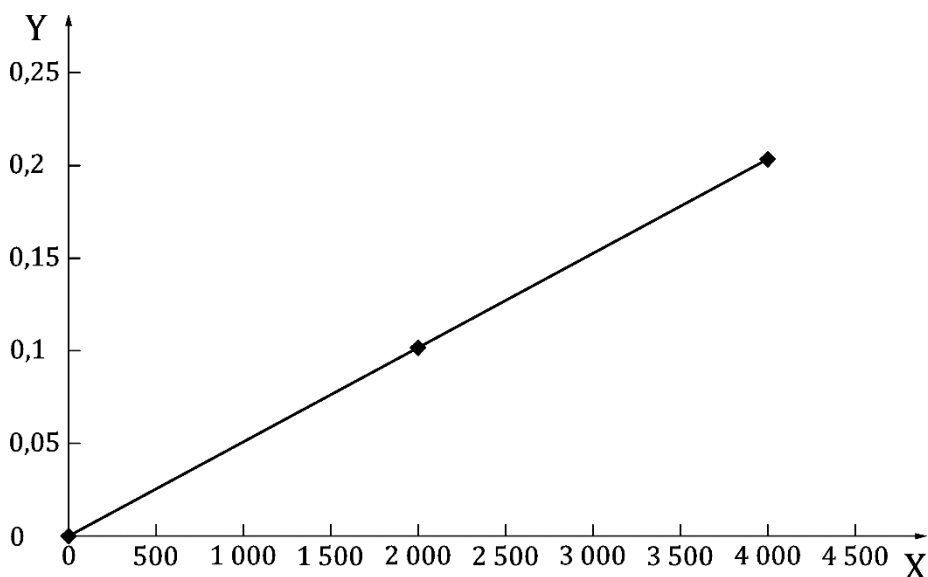
La EFSA ha publicado una opinión sobre la exposición oral de los consumidores a los compuestos de estaño orgánico [14]. El grupo de la IDT para los compuestos de estaño orgánicos se expresa tanto como por el contenido en Sn como por el cloruro de TBT. En este documento se ha elegido la expresión de la migración de los compuestos de estaño orgánico individuales como TBT, dado que se elimina el cloruro durante la etapa de derivatización.

Se ha demostrado recientemente que las sustancias de estaño inorgánicas pueden, bajo determinadas condiciones, reaccionar con el agente de derivatización tetraetilborato de sodio (G.2.6) produciendo trietilmonometilestaño, además del tetraetilestaño previsto. Esto puede llevar a un resultado de falso positivo para el metilestaño, por ejemplo, para los juguetes de hojalata recubiertos en los que las porciones de ensayo del *recubrimiento* se hayan obtenido mediante el *raspado* o para las *muestras* de pinturas al óleo que hayan estado almacenadas en recipientes de hojalata.

Los experimentos han demostrado que:

- con el incremento en la concentración del estaño inorgánico, la concentración de metilestaño detectada también se incrementa (figura H.1),
- la cantidad de MeT generada es dependiente de la calidad del reactivo de derivatización.

Estos resultados experimentales indican que la metilación puede estar causada por una impureza en el agente de derivatización lo que significa que el impacto de este efecto sobre los resultados del metilestaño deben evaluarse para cada lote nuevo del reactivo de derivatización.



Leyenda

- X Concentración de estaño inorgánico en la disolución de migración, en mg/l
 Y Detectado como MeSn³⁺ en la disolución de migración, en mg TBT/l

Figura H.1 – Relación entre el falso positivo de metilestaño con la concentración de estaño inorgánico

Cuando los resultados de metilestaño son sospechosos de ser falsos positivos, las siguientes acciones se pueden llevar a cabo para comprobar si los resultados son un falso positivo y alcanzar resultados más corregidos:

- se repite el proceso de raspado y se evita el raspado de material metálico del *material base*;
- se usa otro método de estaño orgánico (por ejemplo, según la Norma ISO 22744);
- se usa otro reactivo derivatizante, por ejemplo, tetrapropilborato;
- se prepara una muestra en blanco con la misma concentración de estaño inorgánico que en la porción de ensayo (normalmente conocida a partir del análisis de los elementos en general) y se lleva a cabo la determinación del estaño orgánico según lo indicado en el anexo G. Se estima, a partir de este resultado la cantidad de falso positivo de metilestaño y, por tanto, su impacto en el resultado. Posiblemente, se pueda corregir el resultado de metilestaño de la *muestra* mediante el resultado de metilestaño del estaño que contiene la muestra en blanco.

El método del anexo G se ha optimizado para asegurar el valor de pH correcto durante la derivatización.

H.10 Valor de pH (véase 8.2 y 8.3.1.2)

Tras la preparación de la muestra, se realiza el procedimiento de migración bajo condiciones ácidas. La concentración del ácido clorhídrico y el control del pH son parámetros importantes durante este procedimiento de migración. Por tanto, es importante que las disoluciones de ácido clorhídrico empleadas en la etapa de extracción estén cuidadosamente preparadas y estandarizadas antes del uso. Se ha demostrado que la disolución de ácido clorhídrico es estable durante al menos 3 meses.

La experiencia ha mostrado que las desviaciones en el valor de pH durante el procedimiento de migración pueden tener un impacto significativo en los resultados del análisis. Por tanto, es importante seguir exactamente el procedimiento especificado.

Tras la adición del ácido clorhídrico, puede llevar varios minutos hasta que se alcance un valor de pH estable. En la mayoría de los casos, el valor de pH será estable. En algunos casos especiales (por ejemplo, *muestras de papel*) el valor del pH puede cambiar a lo largo de la migración y se han investigado los efectos de esto y se han abordado en este documento.

Es importante que el equipamiento especificado en el apartado 6.2.1 sea capaz de medir el pH con la precisión requerida en este documento. En la práctica, es suficiente un pHmetro con una precisión de $\pm 0,02$. Para determinar de forma precisa el pH sobre 1,2 es necesario usar los tampones de pH próximos a este pH cuando se calibre el electrodo. Se recomienda el uso de los tampones de calibración con un pH 1,00 y 2,00. Se ha encontrado que las medidas de pH sin la agitación mejoran la estabilidad de la medida.

H.11 Desengrasado (véase 7.2.3)

Se necesita valorar cada *muestra* para determinar si es necesario o no el proceso de desengrasado especificado en el apartado 7.2.3.2. Las indicaciones de que una *muestra* contiene grasa, aceite, cera o un material similar podrían ser:

- la declaración de la composición del *material del juguete*,
- que la *muestra* sea hidrofóbica,
- la suavidad del material.

Además, los siguientes tipos de *muestras* generalmente contienen grasa:

- Categoría 1: lápices de cera, ciertas pastas de moldear, minas de los lápices para colorear, algunos cosméticos de juguete (por ejemplo, lápiz de labios, sombra de ojos).
- Categoría 2: ciertos cosméticos de juguete (por ejemplo, brillos de labios).

Se emplean diferentes temperaturas para secar las porciones de ensayo antes y después del desengrasado. La temperatura más baja aplicada antes del desengrasado evita que la cera se derrita y la temperatura más alta aplicada después reduce el tiempo de secado.

Anexo ZA (Informativo)

{A1▶} Relación entre esta norma europea y los requisitos esenciales de la Directiva 2009/48/CE

Esta norma europea se ha preparado bajo la solicitud de normalización de la Comisión M/445 para proporcionar un medio voluntario para cumplir con los requisitos esenciales de la Directiva 2009/48/CE.

Una vez que esta norma se cite en el Diario Oficial de la Unión Europea bajo la Directiva, el cumplimiento con los capítulos normativos de esta norma dados en la tabla ZA.1 confiere, dentro de los límites del campo de aplicación de esta norma, presunción de conformidad con los correspondientes requisitos esenciales de esa Directiva y de los Reglamentos de la AELC asociados.

Tabla ZA.1 – Correspondencia entre esta norma europea y de la Directiva 2009/48/CE

Requisitos esenciales de la Directiva 2009/48/CE	Capítulos/Apartados de esta norma europea	Notas
Anexos II, III punto 13	4.2 Requisitos específicos	Los valores límite han sido modificados por la Directiva de la Comisión 2012/7/UE [4] (cadmio), el Reglamento de la Comisión (UE) nº 681/2013 [5] (bario), la Directiva del Consejo (UE) 2017/738 [6] (plomo), la Directiva de la Comisión (UE) 2018/725 [7] (Cromo (VI)) y la Directiva de la Comisión (UE) 2019/1922 (aluminio) [19].

ADVERTENCIA 1: La presunción de conformidad solo será válida mientras se mantenga la referencia a esta norma europea en la lista publicada en el Diario Oficial de la Unión Europea. Los usuarios de esta norma deberían consultar frecuentemente la última lista publicada en el Diario Oficial de la Unión Europea.

ADVERTENCIA 2: Los productos incluidos dentro del campo de aplicación de esta norma pueden estar afectados por otra legislación de la Unión. {◀A1}

Bibliografía

- [1] Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 on the safety of toys.
- [2] European Commission Guidance document No. 12 on the application of the Directive on the safety of toys – packaging.
- [3] The European Commission, *An explanatory guidance document (to Directive 2009/48/EC)*.
- [4] Commission Directive 2012/7/EU of 2 March 2012 amending, for the purpose of adaptation to technical progress, part III of Annex II to Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council relating to toy safety.
- [5] Commission Regulation (EU) No 681/2013 of 17 July 2013 amending part III of Annex II to Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council on the safety of toys.
- [6] Council Directive (EU) 2017/738 of 27 March 2017 amending, for the purpose of adapting to technical progress, Annex II to Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council on the safety of toys, as regards lead.
- [7] Commission Directive (EU) 2018/725 of 16 May 2018 amending, for the purpose of adaptation to technical and scientific developments, point 13 of part III of Annex II to Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council on the safety of toys, as regards chromium VI.
- [8] ELLISON S.L.R., WILLIAMS A., eds. Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012), available from www.eurachem.org
- [9] ELLISON S.L.R., WILLIAMS A., eds. Eurachem/CITAC guide: Use of uncertainty information in compliance assessment. (First Edition (2007), available from www.eurachem.org
- [10] Chemicals in toys. A general Methodology for assessment of safety of toys with a focus on elements. RIVM report 320003001/2008.
- [11] SMITH S.A., NORRIS B.J. *Research into the mouthing behaviour of children up to 5 years old. Report URN 02/748, Consumer and Competition Policy Directorate*. Dept. of Trade and Industry, UK, 2002.
- [12] TULVE N.S., SUGGS J.C., MCCURDY T., COHEN HUBAL E.A., MOYA J. Frequency of mouthing behavior in young children. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 2002, **12** pp. 259–264.
- [13] BLACK K., SHALAT S.L., FREEMAN N.C.G., JIMENEZ M., DONNELLY K.C., CALVIN J.A. Children’s mouthing and food-handling behavior in an agricultural community on the US/Mexico border. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 2005, **15** pp. 244–251.
- [14] Opinion of the Scientific panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins in foodstuffs, 2004, *The EFSA Journal* 102, 1-119.
- [15] Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER), Final Opinion on Estimates of the amount of toy materials ingested by children, adopted on 8 April 2016.

[16] Measurement of pH Definition, Standards and procedure IUPAC Recommendations 2002. *Pure Appl. Chem.* 2002, **74** (11) pp. 2169–2200.

[17] ISO 8124-3, *Safety of toys. Part 3: Migration of certain elements.*

[18] ISO 22744 (todas las partes), *Textiles and textile product. Critical substances potentially present in components of textile product materials. Determination of organotin compounds.*

{A1▶}

[19] Commission Directive (EU) 2019/1922 of 18 November 2019 amending, for the purposes of adaptation to technical and scientific developments, point 13 of part III of Annex II to Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council on the safety of toys, as regards aluminium. {◀A1}

Para información relacionada con el desarrollo de las normas contacte con:

Asociación Española de Normalización
Génova, 6
28004 MADRID-España
Tel.: 915 294 900
info@une.org
www.une.org

Para información relacionada con la venta y distribución de las normas contacte con:

AENOR INTERNACIONAL S.A.U.
Tel.: 914 326 000
normas@aenor.com
www.aenor.com



organismo de normalización español en:

