

KAUZA „GUMIČKY“ POHLEDEM INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE

Ing. Martin Hollein a Mgr. Kateřina Mudroňová

Nicolet CZ s.r.o., Křelovická 970/6, 104 00 Praha 10



Úvod

Médii proběhla informace o tom, že mezi dětmi velmi oblíbené gumičky na pletení barevných náramků mohou obsahovat zdravotně nebezpečná množství ftalátů. EU zakazuje prodej výrobků, u nichž obsah těchto nebezpečných látek překračuje 0.1 %, některé napodobeniny však tyto limity mnohonásobně překročily. Ftaláty se běžně používají jako změkčovadla v PVC, některé z nich však mohou poškodit řadu životních funkcí a jsou zkoumány jako potenciální karcinogeny a endogenní disruptory.



Sada gumiček na výrobu náramků

Infračervená spektrometrie jako optická nedestruktivní analytická metoda je pro prokázání přítomnosti ftalátů v plastech metodou velmi vhodnou. Obvykle stačí na ATR krystal jednodrazového ATR nástavce plastový výrobek přitisknout, poté jej sejmout a změřit infračervené spektrum otisku. Porovnáním získaného IČ spektra s elektronickými databázemi IČ spekter získáme informace o totožnosti přítomného změkčovadla, lubrikantu či separátoru.

Experimentální část

Šest různých balení barevných gumiček bylo zakoupeno v náhodně vybraných hračkářstvích a na vietnamské tržnici na Mělnicku. K měření infračervených spekter ATR technikou byl použit FTIR spektrometr Nicolet iS50 s KBr optikou vybavený zabudovaným iS50 ATR modulem s plně reflexní optikou, jednodrazovým diamantovým ATR krystalem a vlastním detektorem.



FTIR spektrometr Nicolet iS50 a detail jeho ATR modulu

Rozsah měření 4000 – 400 cm^{-1} pokrývá celou střední infračervenou oblast. Čas měření spektra byl zvolen úmyslně krátký, méně než 20 sekund, abychom demonstrovali „pohotovost“ zvolené měřicí techniky (16 scanů, rozlišení 4 cm^{-1}).

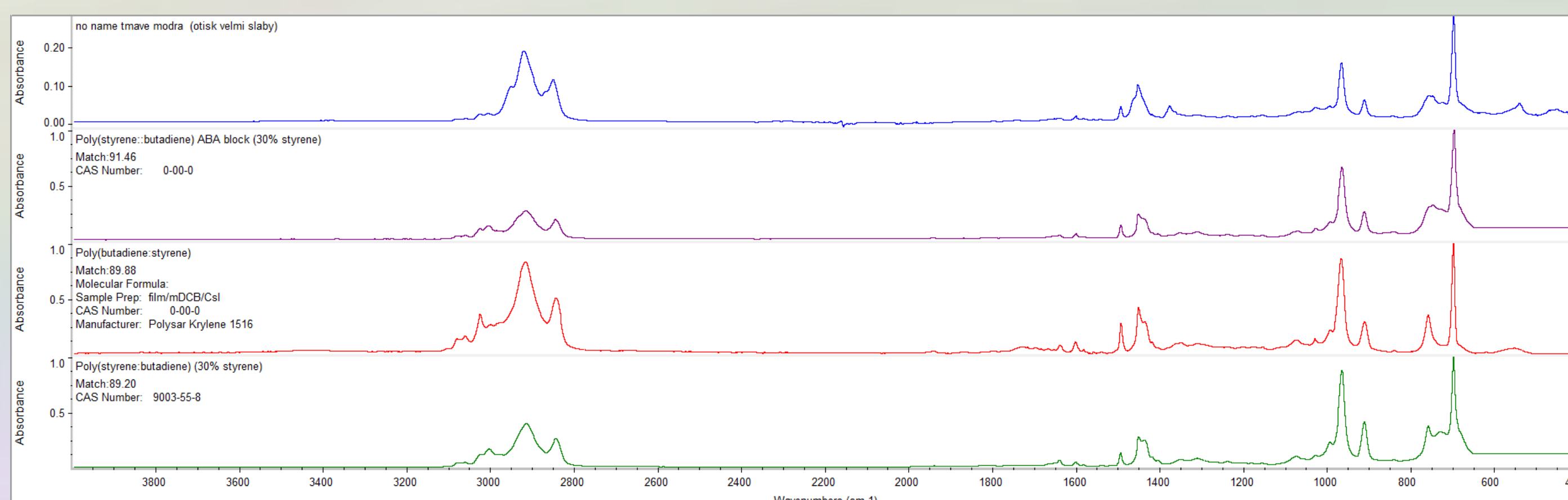
Nová neohmataná gumička byla přitisknuta momentovou přitlačkou na ATR krystal a bylo změřeno její IČ spektrum. Poté byla z ATR krystalu odebrána a v měřícím módu *Preview Data Collection* bylo ověřeno, zda na ATR krystalu zůstal otisk. Pakliže náhledové IČ spektrum otisku mělo absorpenci alespoň pět tisícín, bylo spuštěno jeho měření. Spektra byla ihned po naměření v software OMNIC porovnána s dostupnými databázemi IČ spekter (algoritmus *Correlation*). Během necelé hodiny bylo proměřeno a analyzováno 24 gumiček a jejich otisků.

Závěr

- Žádný ze vzorků nebyl identifikován ani jako silikon, ani jako měkčený PVC s potenciálním obsahem ftalátů.
- Všechny zkoumané vzorky byly z materiálu poly(butadien-styren) (ABA block) s odhadovaným obsahem styrenu okolo 30%. Některé vzorky byly plněny uhličitánem vápenatým.
- Ftaláty, jejichž IČ spektra jsou dostatečně charakteristická, nebyly identifikovány na povrchu žádného z 24 vzorků.
- Byla zjištěna přítomnost oleamidu a poly(dimethylsiloxanu), což jsou látky, které nemají významnější zdravotní rizika.
- Dle informací ze zahraničních médií [2] se problém ftalátů netýká přímo gumiček, nýbrž přívěsků k náramkům, čímž se otevírá další prostor k možným experimentům. Vzhledem k požadavkům na pružnost gumiček je nepravděpodobné, že by byly vyrobeny z PVC.

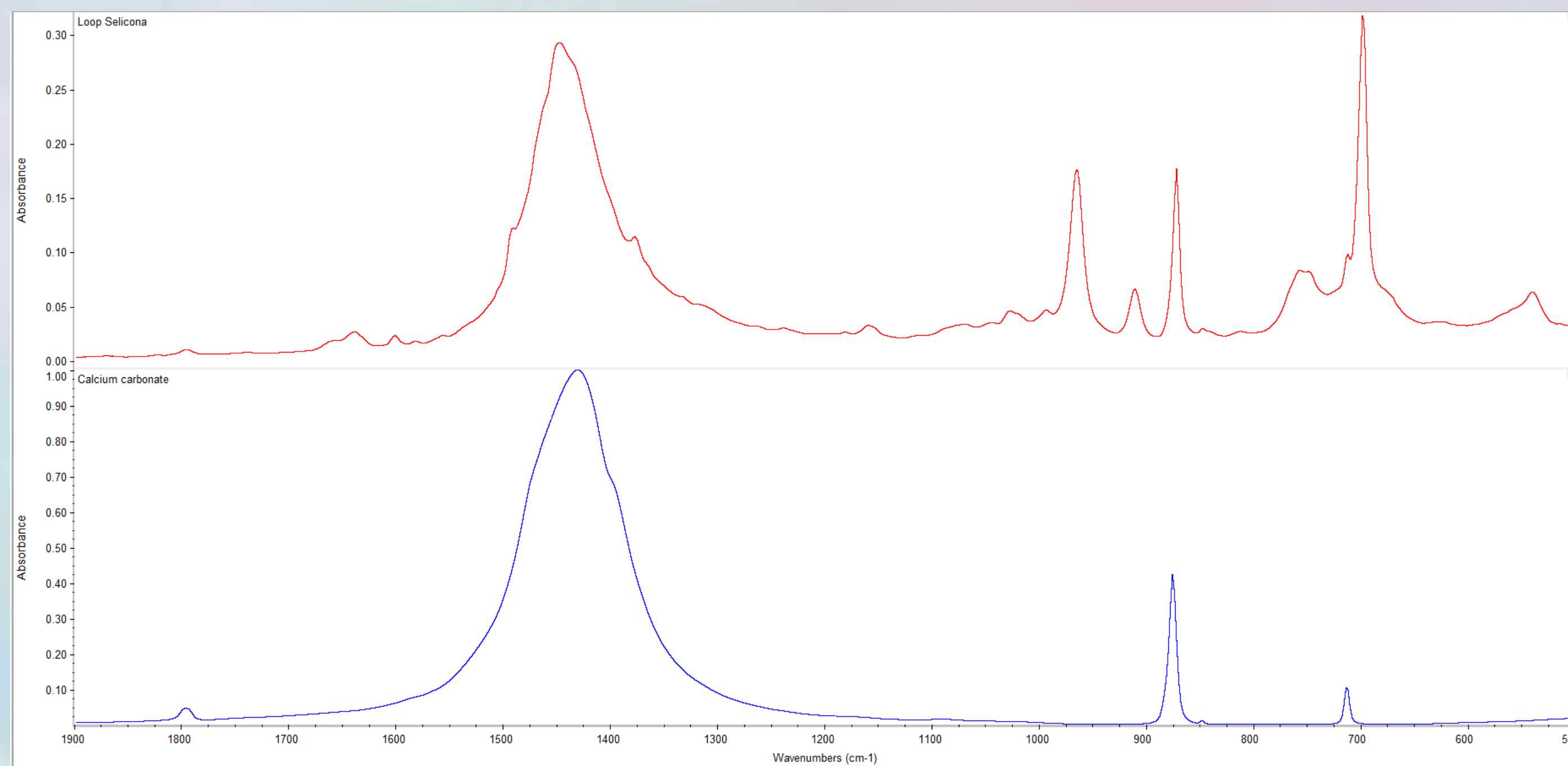
Výsledky měření

Překvapivě všechny zkoumané gumičky vykazaly velmi dobrou shodu spektra s poly(butadien-styrenem) (ABA block) s odhadovaným obsahem styrenu okolo 30%. Žádný ze vzorků nebyl identifikován ani jako silikon, ani jako měkčený PVC.



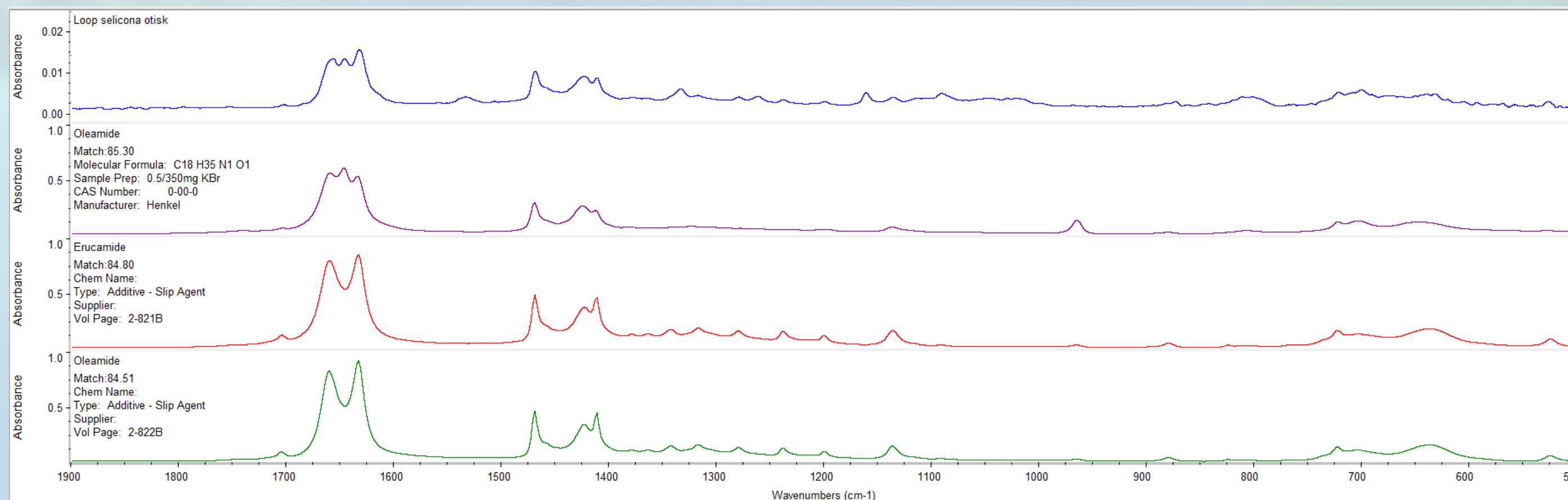
Shoda spekter studovaných gumiček se spektrem poly(butadien-styrenu) – program OMNIC

Některé gumičky se s knihovnovými spektry ABA shodovaly méně, okolo 80%. Zvláště pás u 1450 cm^{-1} byl výrazně vyšší a rozšířený. Z odečtového spektra bylo jasně identifikováno plnivo – uhličitán vápenatý.



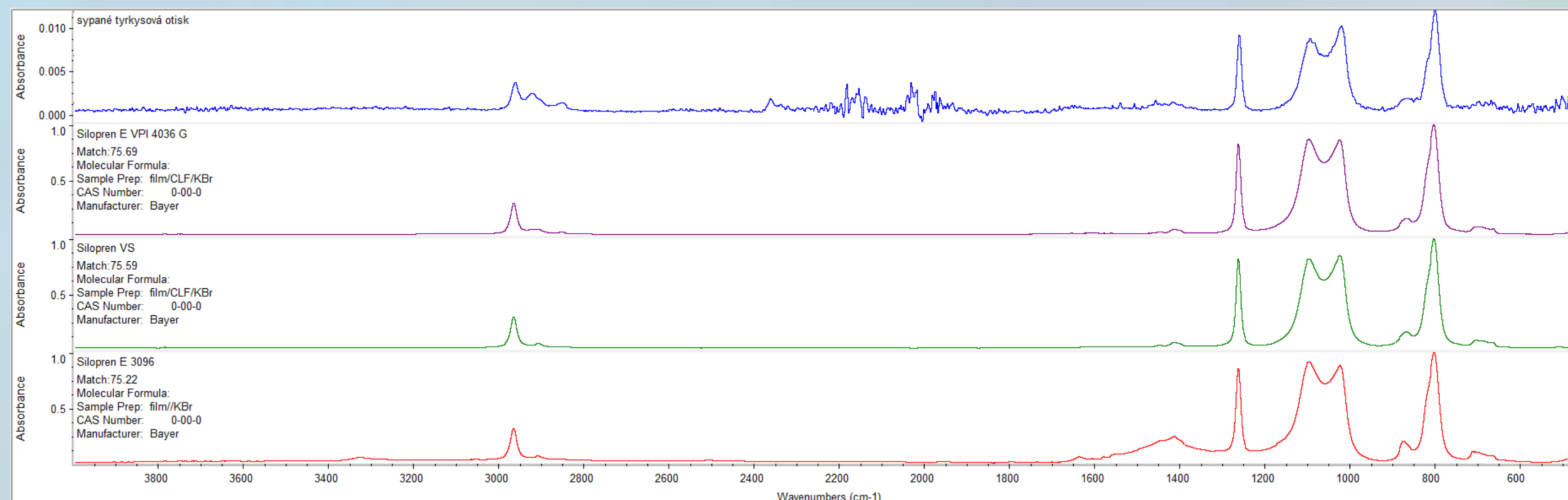
Odečtové spektrum prozrazující přítomnost uhličitánu vápenatého – program OMNIC

Z otisků byly identifikovány dvě látky, ani v jednom případě se však nejednalo o ftalát. První, vyskytující se na pěti z 24 gumiček, byl oleamid.



Spektrum otisku gumičky (nahore) a knihovnové spektrum oleamidu (dole) – program OMNIC

Druhá nalezená látka uvolňující se z povrchu gumiček byla na bázi poly(dimethylsiloxanu). Byla nalezena na šesti z 24 gumiček. Ostatní vzorky měly otisky velmi slabé nebo žádné.



Naměřené spektrum otisku (nahore) a knihovnová spektra (dole) – program OMNIC

[1] http://www.lidovky.cz/kreativni-gumicky-zaplavily-cesko-mohou-ale-obsahovat-ftalaty-i-tezke-kovy-1b6-/zpravy-domov.aspx?c=A140914_091024_In_domov_sho

[2] <http://www.bbc.com/news/uk-england-28980307>