



UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION

August 1999

US/RAS/92/120

REGIONAL PROGRAMME FOR POLLUTION CONTROL IN THE
TANNING INDUSTRY IN SOUTH-EAST ASIA

Technical Report

**Sources, Detection and Avoidance of Hexavalent Chromium
in Leather and Leather Products**

Prepared by

Christiane Hauber, UNIDO Consultant

Project Manager

Jakov Buljan,

Agro-industries and Sectoral Support Branch

This paper has not been edited.

The views presented are those of the authors and are not necessarily shared by UNIDO.

References herein to any specific commercial product, process, or manufacturer does not necessarily constitute or imply its endorsement or recommendation by UNIDO.

1. INTRODUCTION

The globalization of the leather industry means that all tanners face the same problems of minimizing the environmental impact of processing and selling into the global market. Regulatory pressures oblige tanners to make continuous improvements in the processing operations. The authorities concerned and consumers look more closely whether hazardous substances such as certain preservatives, some azo dyes and Cr(VI) are present in leather and leather products.

The presence of potentially harmful substances attract attention of public media with the risk of developing unfavorable perception about health safety of leather products. In that context materials imported from developing countries are especially critically judged in some reports.

Closer monitoring of this aspect has revealed that leather and leather products sometimes contain some hazardous substances like Cr(VI) although only chromium compounds in the form of Cr(III) were used in the tanning process. It has been concluded that this might be result of some undesired reactions in leather itself but the cause was unclear.

In this paper, in a very brief form, some results of the investigations about conditions conducive to or inhibiting generation of Cr(VI) in leather are summarized. Also, the results of a series of tests carried out on leathers received from several countries included in UNIDO Regional Programme of Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Asia are presented.

The Cr(VI) content of all the leather samples was analyzed photometrically according to DIN 53 314 using the reaction between Cr(VI) and 1.5-diphenylcarbazide giving a measurable coloured compound. The leathers were analyzed in:

- C dried air-off state;
- C after heating at 80°C for 24 hours in a drying chamber;
- C after being exposed to UV lighting for 48 hours in a Xenotest apparatus.

It should be noted that the conditions created by heating and UV radiation are extreme and unlikely to be happen in normal use of leather products; they are a kind of simulated ageing of the material.

2. FINDINGS FROM INVESTIGATIONS

2.1. Neutralization

Oxidation of Cr(III) into Cr(VI) normally occurs in presence of strong oxidation agent in acid environment but it can also take place in presence of mild oxidation agents at high pH. In leather processing neutralization is a stage when such conditions are created.

Comparing the neutralization of wet blue for upholstery crust, clothing and water resistant shoe-upper leather carried out conventionally (with sodium formate and sodium bicarbonate) with neutralization when a reducing auxiliary agent is used, no relation could be established between the chromate reduction potential of the float and the Cr(VI) content of the leather produced. No relation could be established between the pH and the Cr(VI) content of the leather produced either. The results of the Cr(VI) analysis were below 3 mg/kg dry substance that means below the detection limit. In some cases, when conventional neutralization was

applied and following extreme treatment – heating at 80EC for 24 hours, presence of Cr(VI) was detected.

Partial replacement of conventional neutralization agents by a reducing auxiliary was found to reduce chromate formation.

2.2. Use of wetting back agents before dyeing

The influence of wetting back agents like ammonia, sodium bicarbonate, cationic auxiliary or a reducing auxiliary was investigated in dyeing crust for upholstery, clothing and water-resistant shoe-upper leather. In general it was found that the Cr(VI) content of the air dried leathers was below the detection limit. After heating at 80EC for 24 hours the ammonia or sodium bicarbonate treated samples contained chromate. Even using ascorbic acid for acidification (fixation) at the end of the dyeing process could not help avoiding formation of chromate (despite the well-known reducing ability of ascorbic acid) when the samples were subsequently heated at 80EC.

The use of a reducing auxiliary prior to dyeing instead of ammonia or other stronger alkaline wetting back agents is recommended.

2.3. Fatliquors

Fatliquoring has a heavy influence on formation of chromate in leather. The greatest effect is shown by the classical sulfated and sulfited fish oils and products with simple or multiple unsaturated fatty acids (free or esterified). Natural or synthetic fatliquoring agents without the above mentioned substances do not lead to chromate formation.

2.4. Polymers or synthetic retanning agents

Polymers or synthetic retanning agents have no negative effect. However, they cannot suppress chromate formation under drastic conditions.

2.5. Vegetable retanning

Water resistant shoe-upper leather in the form of crust or dyed leather did not contain Cr(VI) even after being subjected to extreme treatments. This leather was retanned with mimosa. In general vegetable retanning plays a significant role in avoiding chromate formation. Besides mimosa quebracho, chestnut and tara also showed a positive influence even when the leathers were exposed to extreme conditions like heat and UV radiation. Tara is particularly effective, on some leathers an offer below 1% was sufficient to suppress chromate formation.

2.6. Mechanical processes

No chromate formation was detected in leather which is Cr(VI) free before buffing in the production of nubuck. With detectable chromate present a slight increase is possible. During vacuum drying there is a short heat application but no chromate formation occurs in leathers which are Cr(VI) free.

3. STUDY OF OCCURENCE OF HEXAVALENT CHROMIUM IN SAMPLES OF LEATHERS COLLECTED FROM TANNERIES IN SOUTH-EAST ASIA

3.1. First series

Samples of wet blue, crust and finished leather collected from different tanneries (code I to VII) were analyzed for occurrence of hexavalent chromium according to the photometric method DIN 53 314. The samples which included cow, buffalo, goat and sheep leathers were analyzed:

C	in air dried state
C	after heating at 80EC for 24 hours
C	after exposure to UV radiation for 48 hours in a Xenotest apparatus.

The results of analysis are presented in Table 1.

Code	Sample	mg Cr(VI)/kg d.s.		
		Air dried	After heating at 80EC	After exposure to UV-light
I	Cow, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
II	Buffalo, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
II	Buff calf, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
III	Goat, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
III	Goat, crust	n.d.	n.d.	n.d.
III	Goat, finished leather	n.d.	n.d.	n.d.
IV	Cow, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
IV	Cow, crust	n.d.	n.d.	n.d.
IV	Cow, finished leather	n.d.	n.d.	n.d.
V	Cow, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
V	Cow, crust	n.d.	n.d.	n.d.
V	Cow, finished leather	n.d.	n.d.	n.d.
VI	Cow calf, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
VI	Cow calf, crust	n.d.	n.d.	n.d.
VI	Cow calf, finished leather	n.d.	n.d.	n.d.
VII	Sheep, wet blue	n.d.	5,2	13,9
VII	Sheep, crust	49,0	67,9	62,2
VII	Sheep, finished leather	3,7	37,1	34,7

n.d. = not detectable = < 3 mg Cr(VI)/kg dry matter

Table 1: Cr(VI) content in leathers collected from different tanneries

None of the analyzed leather samples from cattle, buffalo and goat contained detectable amounts of Cr(VI). Sheep leather, especially as crust, contained chromate even without drastic treatment, i.e. in the air dried state. The chromate content was less when the crust was converted into finished leather. Since Cr(VI) was present in leather even in the air dried state, it is not surprising to find much more chromate after drastic treatments like heating or UV lighting.

For appropriate interpretation of the findings it would be necessary to know more details about the recipes used for leather producing, e.g.:

- C What kind of chrome tanning agent was used
- C What kind of neutralization agent was used
- C Which pH was reached at the end of the neutralization
- C What kind of retanning agent was used
- C What kind of fatliquor was used

It appears that for producing wet blue from cattle, buffalo and goat hides and skins, chrome tanning agent with 33% basicity in an offer of 7-8% was used. In one case extract and recycled chrome tanning agent was used. In some cases basification was carried out with sodium formate and sodium bicarbonate until a pH of 3,8-4,0 was reached.

For the neutralization of the wet blue in most cases sodium formate and sodium bicarbonate, sometimes with addition of neutralizing syntans, was used.

For transforming wet blue to crust, in three of the investigated five samples vegetable tanning agents like wattle, quebracho or gambir were used. In one case seems unlikely that vegetable tanning agent was used but a synthetic fatliquor was added in the dyeing/fatliquoring process.

For the analyzed leather samples produced from cattle, buffalo and goat the findings from investigations – namely the positive effect of vegetable retanning agents and the neutral effect of synthetic fatliquors – can be confirmed.

For the sheep leather no details have been made available.

3.2. Second series

In order to verify the findings a second set of samples of wet blue, crust and finished leather was collected and analyzed for Cr(VI). No sample of sheep leather could be collected as there was no production in the tanneries which supplied the previous samples.

Table 2 contains the results of testing on presence of hexavalent Cr in the samples.

Code	Sample	mg Cr(VI)/kg d.s.		
		Air dried	After heating at 80EC	After UV-lighting
I	Cow, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
II	Buffalo, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
III	Goat, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
III	Goat, crust	n.d.	n.d.	n.d.
III	Goat, finished leather	n.d.	n.d.	n.d.
IV	Cow, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
IV	Cow, crust	n.d.	n.d.	n.d.
IV	Cow, finished leather	n.d.	n.d.	n.d.
V	Cow, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
V	Cow, crust	n.d.	n.d.	n.d.
V	Cow, finished leather	n.d.	n.d.	n.d.
VI	Cow calf, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
VI	Cow calf, crust	n.d.	n.d.	n.d.
VI	Cow calf, finished leather	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. = not detectable = < 3 mg Cr(VI)/kg dry matter

Table 2: Cr(VI) content in leathers collected from different tanneries.

The results of the first series could be confirmed, none of the samples contained Cr(VI) in a detectable amount.

Testing sheep leather on presence of chromate was repeated when samples from the same sources were made available. For the chemical analysis Cr(VI) has to be eluted from the sample. The elutum of the second set was much stronger coloured than that of the first one. It had to be diluted prior to the analytical determination and it had to be discoloured by addition of 200 mg activated carbon and/or Dionex tubes.

Results found are summarized in table 3.

Code	Sample	mg Cr(VI)/kg d.s.		
		Air dried	After heating at 80EC	After UV-lighting
VII	Sheep, wet blue	n.d.	n.d.	n.d.
VII	Sheep, crust	n.d.	n.d.	n.d.
VII	Sheep, finished leather	n.d.	3,0	3,4

n.d. = not detectable = < 3 mg Cr(VI)/kg dry matter

Table 3: Cr(VI) content in sheep leather

For the second set of samples it is mentioned that a normal chrome tanning agent with 33% basicity was used and the basification was done with sodium formate and sodium bicarbonate to a pH of 3.8/4.0. Retanning was done with syntans and fatliquoring was based on synthetic and vegetable oil fatliquors.

Compared to the first set of samples in the second set Cr(VI) is only found in the finished leather. The Cr(VI) content is negligible especially if the difficulties in the analysis caused by the black colour of the extract are taken into account. It is not known whether the recipe was

changed and it is not possible to give any explanation for the high Cr(VI) content in the first series of samples.

4. METHOD USED FOR THE DETERMINATION OF Cr(VI)

The German DIN method for the determination of Cr(VI) content in leather is based on leaching soluble Cr(VI) from the sample at pH 7.5 to 8.0 under inert gas. The Cr(VI) in solution oxidizes 1,5-diphenylcarbazide to give a red/violet complex with chromium which can be quantified photometrically at 540 nm. The same principle is used in the IUC method (IUC 18).

A disadvantage of this method is that strongly coloured leather extracts may interfere with the determination. In such cases cleaning the extract with the help of activated carbon or Dionex tubes is helpful. Some specialists question the reliability of this method, however 3 mg Cr(VI)/kg dry substance can be determined without any doubt.

5. ANNEXES

C Determination of Chromium(VI) Content (IUC 18)

C Testing of leather – Determination of chromium(VI) content in leather, DIN 53 314

DETERMINATION OF CHROMIUM VI CONTENT

1 Scope

This International Standard specifies a method for determining chromium VI in solutions leached from leather under defined conditions.

Note

Strongly coloured leather extracts may interfere with the determination.

2 Normative references

This method makes reference to the following SLTC and ISO methods. If no date is quoted, the most recent edition is applicable.

SLC 1 - Sampling and of leather
SLC 2 - Preparation of sample by grinding
SLC 3 - Determination of volatile matter
ISO 3696:1987 - Water for analytical laboratory use

3 Principle

Soluble chromium. VI is leached from the sample at pH 7.5. to 8.0 under inert gas. The chromium VI in solution oxidizes, 1,5-diphenylcarbazide to 1,5-diphenylcarbazone to give a red/violet complex with chromium which can be quantified photometrically at 540 nm.

4 Definitions

For the purpose of this standard the following applies: Chromium VI content is the amount of chromium VI in leather determined by this method after extraction with an aqueous salt solution at pH 7.5-8.0. Chromium VI content is reported as chromium VI in mg/kg based on dry matter.

5 Chemicals

All reagents used shall have an analytical grade purity.

5.1 Extraction solution: 22.8 g dipotassium hydrogen phosphate $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ dissolved in 100 ml water, adjusted to pH 8.0±0.1 with phosphoric acid (5.3).

5.2 Diphenylcarbazide solution: 1.0 g 1,5-diphenyl-carbazide $CO(NHNHC_6H_5)_2$ is dissolved in 100 ml acetone $(CH_3)_2CO$ and made acidic with one drop of glacial acetic acid CH_3COOH . The solution should be kept in a brown glass bottle. The shelf life is up to 14 days at 4°.

5.3 Phosphoric acid solution: 700 ml 0-phosphoric acid $d=1.71$ g/ml, made up to 1000 ml with distilled water.

5.4 Chromium VI stock solution: 2.829 g potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) (5.8), is dissolved in water in a volumetric flask and made up to 1009 ml with water. 1 ml of this solution contains 1 mg of chromium.

5.5 Chromium VI standard solution: 1 ml of solution 5.4 is pipetted in to a 1000 ml volumetric flask and made up to the mark with distilled water. 1 ml of this solution contains 1 μ g chromium.

5.6 Argon or nitrogen, oxygen free (see annex 6).

5.7 Distilled water (ISO 3696: 1987).

5.8 Potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$), dried for 16 ± 2 h at $102 \pm 2^\circ C$.

6 Apparatus

6.1 Suitable mechanical shaker, $50 \pm 10 \text{ min}^{-1}$.

6.2 Conical flask, 250 ml.

6.3 Aeration tube and flow meter.

6.4 pH meter with glass electrode.

6.5 Membrane filter, 0.45 μm pore size (Teflon or Nylon).

6.6 Volumetric flask 50 ml, 100 ml, 1000 ml.

6.7 Pipettes, nominal volumes 0.5/1.0/2.0/5.0/10/20/25 ml.

6.6 Spectrophotometer or filterphotometer, wavelength 540 nm.

6.9 Photometric cell, quartz, 2 cm length or any other suitable cell length (see annex 3).

6.10 Glass bottle with screw cap, 100 ml.

7 Procedure

7.1 Sampling and preparation of samples. Sample in accordance with SLC 1 and grind leather in accordance with SLC 2.

7.2 Preparation of analytical solution. Weigh 2 g \pm 0.01 g of ground leather to the nearest 0.001 g. Pipette 100 ml of degassed solution (5.1) into a 250 ml conical flask 6.2 and add the leather. Displace oxygen by passing oxygen free argon (or nitrogen, see annex 6); into the flask for 5 min ($50 \pm 10 \text{ ml/min}$). Remove the aeration tube and close the flask with a stopper of glass, polyethylene or teflon.

The leather powder is extracted by shaking for $3 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$ on a mechanical shaker.

Note

The settings of the shaking apparatus shall be as such that the leather powder is in smooth circular movements without adhering to the wall of the flask. Too fast a movement shall be avoided.

After 3 h of extraction check the pH of the solution. The pH of the solution shall be between 7.5 and 8.0. If the pH of the solution is not within this range the complete procedure shall be started again (see also annex?).

Immediately after the extraction is completed the content of the conical flask is filtered through a membrane filter into a glass bottle with screw cap.

7.3 Determination of chromium VI in the solution obtained from the extraction procedure. 10 ml of the solution obtained in 7.2 is pipetted into a 50 ml volumetric flask. The solution is diluted to 3/4 of the flask's volume with distilled water. 1 ml of diphenylcarbazide solution (5.2) is added followed by 1 ml of phosphoric acid (5.3). The content of the flask is mixed and made up to 50 ml with distilled water.

Allow to stand for 15±5 min.

Measure the extinction of the solution at 540 nm in a 2 cm cell (see annex 3) against the blank solution 7.4. The extinction obtained is registered as E_1 .

Another 10 ml aliquot of the solution is pipetted into a 50 ml volumetric flask and treated as described above but without the addition of the diphenylcarbazide solution. The extinction of this solution is measured and registered as E_2 .

7.4 Blank solution. Three quarters fill a 50 ml volumetric flask with distilled water, add 1 ml of diphenylcarbazide solution (5.2) and 1 ml of phosphoric acid (5.3) make up to the mark and mix well. This solution shall be stored in a dark and cool place.

7.5 Calibration. Calibration solutions are prepared from the standard solution (5.5). The chromium concentration in these solutions should cover the expected range of measurements.

The calibrating solutions are prepared in 50 ml volumetric flasks.

A suitable calibration curve may be plotted by using 0.5/1.0/3.0/5.0/8.0/10.0/15.0/20.0 ml of the standard solution (5.5). This would cover a range of 1.25 to 50 mg/kg based on leather. The given volumes of standard solution (5.5) are pipetted into 50 ml volumetric flasks, 1 ml diphenylcarbazide solution (5.2) and 1 ml of phosphoric acid (5.3) is added to each flask. Make up to volume with distilled water, mix well and allow to stand for 15±5 min.

The extinction of the solutions is measured in a 2 cm cell at 540 nm against the blank obtained in 7.4.

The chromium VI concentrations in mg/50 ml are plotted against the extinctions measured. The chromium VI concentration is plotted on the x axis, the extinction on the y axis.

7.6 Determination of the recovery rate. The determination of the recovery rate is important to provide information about possible matrix effects which can influence the results.

Pipette 10 ml aliquot of the solution obtained in 7.2, into a 50 ml volumetric flask. A suitable volume of standard solution 5.5 is added to double the content of the chromium VI concentration of the extract (±125%).

Example

chromium VI content of the leather: 5.0 mg/kg

mass of leather: 2.008 g

chromium content in 10 ml of the extract: 0.001 mg Cr VI

Volume of standard solution 5.5 necessary
to double the content: 1.0 ml

After the addition of the standard solution; 1 ml of diphenylcarbazide solution 5.2 and 1 ml of phosphoric acid 5.3 is added and the solution is mixed.

After 15±5 min the extinction of the solution is measured at 540 nm against the blank solution 7.4. The obtained extinction is registered as E_3 .

The extinction of the solution must be within the range of the calibration curve, otherwise the procedure is repeated by using a smaller aliquot (eg, 5 ml).

8 Calculation and expression of results

8.1 Calculation of chromium VI content

$$C_{CrVI} = \frac{(E_1 - E_2) \times 10^5 \times D}{A \times M_1 \times F}$$

C_{CrVI} = Soluble CrVI in leather in mg/kg, based on dry matter

E_1 = Extinction of sample solution

E_2 = Extinction of sample solution without DPC

F = Gradient of calibration curve

A = Aliquot taken from eluate (ml)

M_1 = Original mass of leather taken (g)

D = Factor for conversion to dry matter

$$D = \frac{100}{100 - w}$$

W = Volatile matter determined using IUC 5

8.2 Recovery rate

$$RR = \frac{(E_3 - E_1) \times 100}{M_2 \times F}$$

HR = Recovery Rate in %

M_2 = Mass of chromium VI added in mg

F = Gradient of calibration curve

E_3 = Extinction after adding chromium VI

E_1 = Extinction before adding chromium VI

8.3 Expression of results. The Chromium VI content is given in mg/kg rounded to the nearest 0.1 g based on dry matter. The water content (SLC 3) is given in % rounded to the nearest 0.1%.

9 Accuracy

Range studied: 1 mg/kg to 50 mg/kg

Precision data

Chromium VI-Content ¹ mg	Reproducibility mg/kg	Comparability mg/kg	Recovery rate %
36.4	3.9	6.1	99
10.6	1.0	3.9	99
14.2	1.3	2.7	98
3.0	0.7	0.9	95

¹Mean values

10 Test report

The test report shall include the following information:

- a) a reference to this International Standard
- b) a description of the type of leather tested
- c) cell length used
- d) the results obtained to 1 decimal place in mg/kg based on dry matter
- e) water content of the leather in %
- f) recovery rate in %
- g) details of any deviations from the procedure.

Annex

- 1) The results obtained from the described method are very dependent on the extraction conditions. Results obtained by using other extraction procedures (extraction solution, pH, extraction time, etc) are not comparable with the results produced by the procedure described in this standard.
- 2) The conditions described in this procedure are suitable for most leathers. In some cases it may be necessary to use a lower or higher cell length or another sample to eluent ratio.
- 3) The described procedure may not be suitable for all kinds of leathers. Strongly coloured extracts can interfere with the determination. The procedure is normally applicable up to an extinction (E_2) of the extract of 0.600 (determined in a 2 cm cell at 540 nm). In some such cases a dilution of the extract and the use of photometric cells with higher or lower cell length may solve these problems. Interlab tests have shown that in most cases a 2 cm cell normally produces the best results.
- 4) The recovery rate is an indicator whether the procedure works or whether matrix effects are effecting the results. Normally the recovery rate is more than 80%.
- 5) If added chromium VI can not be detected this may be an indication that the leather contains reducing agents. In some cases, after intensive considerations, this may lead to the conclusion that this leather has no chromium VI content (below detection limit).

6) Preference has to be given to Argon as inert gas instead of nitrogen because Argon has a higher specific weight than the air while nitrogen has a lower one and leaves the flasks if they are opened.

7) Some very acidic wet blues may lower the PH of the eluent below 7.5. It may also happen in single cases that the pH is higher than 8.0. In such cases the sample weight shall be reduced, so that the pH of the extract is within 7.5-8.0.

8) A general detection limit can not be given because the detection limit depends also on the intensity of the colour of the extract. In interlab tests it was possible to detect 3 mg/kg without reaching the detection limit.

Prüfung von Leder
Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in Ledern

DIN
53314

ICS 59.140.30

Deskriptoren: Leder, Prüfverfahren, Gehaltsbestimmung, Chrom(VI)-Gehalt

Testing of leather – Determination of chromium(VI) content in leather

Essais du cuir – Dosage du chrome(VI) dans le cuir

Vorwort

Diese Norm wurde vom Arbeitsausschuß NMP 552, der Arbeitsgruppe Bedarfsgegenstände der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, Fachgruppe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der Kommission für chemische Lederanalysen des Vereins für Gerberei-Chemie und -Technik (VGCT) sowie der Chemischen Analysenkommission (IUC) der Internationalen Union der Ledertechniker- und Chemiker-Verbände (IULTCS) ausgearbeitet und in Ringversuchen erprobt.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm beschreibt ein Verfahren für die Bestimmung des unter definierten Bedingungen extrahierbaren Chrom(VI)-Gehaltes in Ledern. Das Verfahren ist anwendbar für Fertigerleder, Halbfertigprodukte wie z. B. Wet-Blues und Leder, die Fertigerzeugnissen entnommen wurden. Das Verfahren kann u. U. bei Ledern mit stark ausblutenden Stoffen wie zum Beispiel Farbstoffen und Gerbstoffen nicht anwendbar sein.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 12242-1

Laborgeräte aus Glas – Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen – Maße, Toleranzen

DIN 12387

Laborgeräte aus Glas – Erlenmeyerkolben mit Kegelhülse, Kegel 1 : 10

DIN 12664-1

Laborgeräte aus Glas – Meßkolben mit einer Marke – Meßkolben mit Bördelrand, Kegelhülse und Kegelschliffverhinderung

DIN 12691

Laborgeräte aus Glas – Vollpipetten mit einer Marke, schnell ablaufend, Wartezeit 15 Sekunden, Klasse AS

DIN 19263

pH-Messung – Glaselektroden

DIN 53302-2

Prüfung von Leder – Probenahme für chemische Prüfungen

DIN 53303-2

Prüfung von Leder – Probenvorbereitung – Zerkleinern von Probestücken und Herstellen einer Durchschnittsprobe für chemische Analysen

DIN 53304

Prüfung von Leder – Bestimmung des Wassergehaltes

DIN 58963-2

Küvetten für photometrische Messungen – Präzisions-Rechteckküvetten, Maße, Anforderungen

DIN ISO 3696

Wasser für analytische Zwecke – Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696 : 1987

3 Prinzip

Das zerkleinerte Leder wird mit wässrigem Phosphatpuffer bei einem pH-Wert von 7,5 bis 8,0 extrahiert. Nach dem Abtrennen der Lederfasern wird die Lösung mit 1,5-Diphenylcarbazidlösung versetzt und angesäuert. Bei Anwesenheit von Chrom(VI) entsteht die rote Färbung des 1,5-Diphenylcarbazon-Chromkomplexes, die photometrisch gegen den Reagenzien-Blindwert vermessen wird. Für die Berechnung wird weiterhin die Extinktion des Extraktes, ohne Zugabe von Diphenylcarbazid, bestimmt. Die Quantifizierung erfolgt über eine Kalibrierkurve.

4 Definitionen

Für die Anwendung dieser Norm gilt die folgende Definition:

Chrom(VI)-Gehalt: Gehalt an Chrom(VI), erhalten nach dem in dieser Norm beschriebenen Verfahren nach Extraktion mit Phosphatpuffer bei einem pH-Wert von 7,5 bis 8,0. Der Chrom(VI)-Gehalt ist berechnet auf Ledereinwaage oder Ledertrockenmasse und wird als Massenanteil in mg/kg angegeben.

Fortsetzung Seite 2 bis 4

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

5 Reagenzien

Für die Analyse müssen Reagenzien von analysenreiner Qualität und destilliertes Wasser oder Wasser vergleichbarer Reinheit verwendet werden.

5.1 Dikalliumhydrogenphosphat-Lösung

(Phosphatpuffer), $c(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol/l}$

22,8 g $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 1000 ml destilliertem Wasser. Mit Phosphorsäure (5.3) eingestellt auf $\text{pH} = 8,0 \pm 0,1$ und mit Inertgas entlüftet.

$\hat{=} 17,4 \text{ g wasserfrei}$

5.2 Diphenylcarbazid-Lösung in Aceton

1,0 g 1,5-Diphenylcarbazid gelöst in 100 ml Aceton, angesäuert mit 1 Tropfen Eisessig.

ANMERKUNG: Reines 1,5-Diphenylcarbazid ist weiß und hat einen Schmelzpunkt von 175 °C. Sofern das 1,5-Diphenylcarbazid eine deutliche Verfärbung aufweist und der Schmelzpunkt um mehr als 5 °C verschoben ist, sollte umkristallisiert werden.

Die Gebrauchsdauer der fertigen Diphenylcarbazid-Lösung beträgt bei lichtgeschützter Lagerung bei 2 bis 8 °C bis zu 14 Tagen. Sichtbare Verfärbungen der Lösung (speziell rosa) deuten darauf hin, daß die Lösung nicht mehr brauchbar ist.

5.3 Phosphorsäure

700 ml o-Phosphorsäure, etwa 85%ig ($\rho = 1,71 \text{ g/ml}$) auf 1000 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

5.4 Chromat-Stammlösung

2,829 g Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (5.8), mit destilliertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält 1 mg Chrom.

5.5 Chromat-Standardlösung

1 ml der Chromat-Stammlösung (5.4) mit destilliertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält 1 µg Chrom.

5.6 Argon (oder Stickstoff, jedoch vorzugsweise Argon) sauerstofffrei, Reinheitsgrad mindestens 99,998 % (Argon 4.8).

ANMERKUNG: Argon ist anstelle von Stickstoff zu bevorzugen, da Argon ein hohes spezifisches Gewicht hat und beim Öffnen der Gefäße nicht nach oben entweicht. Stickstoff ist leichter als Luft und entweicht aus den Gefäßen.

5.7 Destilliertes Wasser, Qualität 2 nach DIN ISO 3696

5.8 Kaliumdichromat

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 16 h \pm 2 h bei 102 ° \pm 2 °C getrocknet.

6 Geräte

6.1 Schüttelapparatur, vorzugsweise kreisförmige, horizontale Schüttelbewegung, Schüttelfrequenz variabel von 50 bis 150 min^{-1} .

6.2 Erlenmeyerkolben, Volumen 250 ml, 145 mm Höhe, 85 mm \varnothing , Schliff NS 29/32 z. B. nach DIN 12387.

6.3 Gaseinleitungsmöglichkeit für Erlenmeyerkolben (6.2), Kernschliff NS 29/32 nach DIN 12242-2 (Einleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit ragend).

6.4 pH-Meter mit Glaselektrode zur pH-Angabe auf 0,1 Einheiten nach DIN 19263.

6.5 Membranfilter aus Polyamid 66, Porenweite 0,45 µm.

6.6 Meßkolben 50 ml, 1000 ml z. B. nach DIN 12664.

6.7 Verschiedene Pipetten (0,5 ml, 1,0 ml, 2,0 ml, 5,0 ml, 10,0 ml, 20,0 ml, 25,0 ml) z. B. nach DIN 12691.

6.8 Filterphotometer oder Spektralphotometer für eine Wellenlänge von 540 nm.

6.9 Quarz- oder Glasküvetten vorzugsweise mit 2 cm Schichtdicke nach DIN 58963-2.

6.10 Glasflasche, 100 ml mit Schraubverschluß.

7 Durchführung der Prüfung

7.1 Probenahme und Probenvorbereitung

Soweit möglich erfolgt die Probenahme nach DIN 53302-2. Sofern eine Probenahme nach DIN 53302-2 aufgrund des Probenmaterials (z. B. bei Fertigprodukten aus Leder) nicht möglich ist, sind Angaben zur Art der Probenahme im Prüfbericht zu machen. Die Probenvorbereitung erfolgt vorzugsweise nach DIN 53303-2.

Die Zerkleinerung der Leder muß unmittelbar vor der Extraktion erfolgen. Wet-Blues können üblicherweise nicht nach DIN 53303-2 zerkleinert werden. In diesen Fällen erfolgt die Zerkleinerung mit einem geeigneten Schneidmesser, wobei Teilchen mit einer Kantenlänge von $5 \pm 2 \text{ mm}$ entstehen müssen.

7.2 Extraktion des Leders

2 g \pm 0,01 g zerkleinertes Leder werden auf 0,001 g eingewogen.

100 ml entlüfteter Phosphatpuffer (5.1) wird in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben (6.2) pipettiert, die Gaseinleitung (6.3) aufgesetzt und das Gefäß mit Argon geflutet (Durchfluten mit Argon 5 min bei 50 $\text{ml/min} \pm 10 \text{ ml/min}$).

Danach wird die Ledereinwaage quantitativ in den Erlenmeyerkolben überführt, ein Schliffstopfen aufgesetzt und sofort mit einer Schüttelapparatur (6.1) 3 h extrahiert.

Die Einstellung (Frequenz, Hub) an der Schüttelapparatur muß so erfolgen, daß sich das in der Lösung treibende Leder in leichter Bewegung (vorzugsweise kreisförmig) befindet. Die Bewegung darf jedoch nicht dazu führen, daß das Leder an der Gefäßwand oberhalb des Flüssigkeitsspiegels haften bleibt und so einer Extraktion weitgehend entzogen ist. Die Temperatur der Extraktionslösung muß zwischen 18 °C und 28 °C liegen.

Nach 3 h wird der Inhalt des Erlenmeyerkolbens über ein Membranfilter in eine 100-ml-Glasflasche mit Schraubverschluß filtriert und die Flasche beschriftet und verschlossen. Der pH-Wert des Eluats wird gemessen.

Sofern der pH-Wert unter 7,5 oder über 8,0 liegt, ist das Verfahren, beginnend bei der Einwaage, zu wiederholen. Wenn der pH-Wert danach erneut außerhalb des Bereiches liegt, ist die Einwaage zu reduzieren.

Bei Ledern mit sehr niedrigem oder sehr hohem pH-Wert kann der pH-Wert des Eluats außerhalb des Bereiches von 7,5 bis 8,0 liegen (z. B. Wet-Blues, Sämschlieder). In diesen Fällen ist die Einwaage an Leder zu verringern. Hierdurch kann die Nachweisgrenze des Verfahrens verändert werden.

Bei Proben, die Fertigerzeugnissen entnommen wurden, kann der pH-Wert durch anhaftenden Klebstoff sehr hoch sein.

7.3 Bestimmung der Extinktion des Extraktes nach Umsetzung mit Diphenylcarbazid-Lösung

Vom Filtrat (siehe 7.2) werden 10 ml in einen 50-ml-Meßkolben pipettiert. Der Meßkolben wird zu etwa $\frac{3}{4}$ mit destilliertem Wasser aufgefüllt und mit 1 ml Diphenylcarbazid-Lösung (5.2) versetzt. Danach wird 1 ml Phosphorsäure (5.3) zugegeben und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Nach dem Durchmischen wird die Lösung 15 min ± 5 min stehengelassen und in einer 2-cm-Küvette gegen den Reagenzienblindwert photometriert. Die Extinktion wird ermittelt und als E_1 notiert.

Vom Filtrat werden weitere 10 ml in einen 50-ml-Meßkolben pipettiert und wie oben beschrieben verfahren, jedoch keine Diphenylcarbazid-Lösung zugesetzt und dann wie oben photometriert. Die Extinktion wird ermittelt und als E_2 notiert.

ANMERKUNG: Das Verfahren kann bei gefärbten Extrakten an Empfindlichkeit verlieren oder nicht mehr anwendbar sein. Ringversuche mit stark ausblutenden Lederproben haben gezeigt, daß das Verfahren im allgemeinen bis zu einer Eigenextinktion des Extraktes bis 0,600 (gemessen in der 2-cm-Küvette bei 540 nm) anwendbar ist.

7.4 Reagenzienblindwert

Ein 50-ml-Meßkolben wird zu etwa $\frac{3}{4}$ mit destilliertem Wasser gefüllt. Dazu gibt man 1 ml Diphenylcarbazid-Lösung (5.2). Danach gibt man 1 ml Phosphorsäure (5.3) zu, füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf und durchmischt. Die Lösung zur Bestimmung des Reagenzienblindwertes ist bei jeder Messung bzw. jeder Meßreihe parallel zur Probenbearbeitung anzusetzen.

7.5 Kalibrierung

Zur Kalibrierung werden Lösungen der nachfolgend vorgeschlagenen Chrom(VI)-Konzentrationen aus der Chromat-Standard-Lösung (5.5) erstellt. Die Lösungen werden jeweils in 50-ml-Meßkolben angesetzt. Eine geeignete Konzentrationsreihe ist 0,5 ml, 1,0 ml, 3,0 ml, 5,0 ml, 8,0 ml, 10,0 ml, 15,0 ml, 20,0 ml der Lösung nach 5.5. Dies entspricht einem Konzentrationsbereich an Chrom in den Kalibrierlösungen von 0,0005 mg/50 ml bis 0,020 mg/50 ml. Gegebenenfalls sind weitere Punkte aufzunehmen (Linearität, Steigung, Konzentrationsbereich beachten).

Die angegebenen Volumina werden in Meßkolben mit 50 ml Volumen pipettiert, es wird je 1 ml Diphenylcarbazid-Lösung (5.2) und 1 ml Phosphorsäure (5.3) zugegeben und bis zur Marke aufgefüllt und durchmischt.

Nach 15 min ± 5 min wird unverzüglich gegen den Reagenzienblindwert (7.4) bei 540 nm photometriert. Die Chrom-Konzentration in mg/50 ml der Kalibrierlösung wird auf der x-Achse und die Extinktion auf der y-Achse aufgetragen und daraus die Steigung F ermittelt ($\Delta y/\Delta x$).

Für jedes Photometer und jede Küvettenlänge ist eine eigene Kalibrierkurve zu erstellen.

ANMERKUNG: In Ringversuchen wurden Küvetten mit 2 cm Schichtdicke am geeignetsten befunden. Jedoch sind bei entsprechender Absicherung auch Küvetten mit geringerer oder größerer Schichtdicke geeignet oder sogar zweckmäßig.

7.6 Bestimmung der Wiederfindungsrate

Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate wird ein weiteres 10-ml-Aliquot des Filtrats nach 7.2 in einen 50-ml-Meßkolben pipettiert und hierzu soviel Chromat-Standardlösung (5.5) pipettiert, daß der ursprüngliche Chrom(VI)-Gehalt des Eluats verdoppelt wird (± 25 %).

BEISPIEL:

gefundener Chrom(VI)-Gehalt in Leder	5,0 mg/kg
Ledereinwaage	2,008 g
Chrom(VI)-Gehalt in 10 ml Extrakt	0,001 mg
Zu dosierendes Volumen der Chromat-Standardlösung (5.5)	1,0 ml

Nach der Zugabe der aufzustockenden Chrom(VI)-Menge wird gemischt, 1 ml Diphenylcarbazid-Lösung (5.2) zugege-

ben, danach 1 ml Phosphorsäure (5.3), bis zur Marke aufgefüllt und durchmischt. Nach erneutem Mischen wird die Lösung nach 15 min ± 5 min gegen den Reagenzienblindwert photometriert. Die erhaltene Extinktion wird als E_3 notiert.

Sofern die Extinktion nach dem Aufstocken außerhalb der Kalibrierkurve liegt, wird die Aufstockung (E_3) und die Meßprobe (E_1) mit einer geringeren Aliquotmenge wiedernot (z. B. 5 ml Aliquot).

ANMERKUNG 1: Es sind Leder anzutreffen, bei denen der Extrakt Chrom(VI) reduziert, d. h. zudosiertes Chrom(VI) wird nicht wiedergefunden. Dies weist auf die Anwesenheit reduzierender Bestandteile hin. In diesen Fällen ist zu erwarten, daß auch kein Chrom(VI) im Extrakt vorhanden sein kann.

ANMERKUNG 2: Bei Wiederfindungsraten unter 70% sollte die Messung mit einem geringeren Aliquotvolumen wiederholt werden. Die Erfassungsgrenze des Verfahrens wird dadurch verändert.

8 Berechnung und Angaben der Ergebnisse

8.1 Chrom(VI)-Gehalt bezogen auf Ledereinwaage

$$w_{\text{CrVI}} = \frac{(E_1 - E_2) \cdot V_{\text{EX}} \cdot V_{\text{Af}} \cdot 10^3}{50 \cdot A \cdot m \cdot F}$$

Dabei ist:

w_{CrVI}	der Chrom(VI)-Massenanteil in mg/kg Leder (bezogen auf Einwaage);
E_1	die Extinktion der Meßlösung bei 540 nm gegen Reagenzienblindwert;
E_2	die Extinktion der Meßlösung ohne Diphenylcarbazid bei 540 nm gegen Reagenzienblindwert;
F	die Steigung der Kalibriergeraden (y/x) in 50 ml/mg;
m	die Ledereinwaage in g;
A	vom Extrakt entnommenes Aliquot in ml;
V_{EX}	das Volumen an Pufferlösung, mit dem die Einwaage extrahiert wurde (in dieser Norm 100 ml);
V_{Af}	das Volumen, auf das das Aliquot aufgefüllt wurde (in dieser Norm 50 ml).

8.2 Umrechnung des Chrom(VI)-Gehaltes auf Trockenmasse des Leders

Sofern eine Angabe des Ergebnisses, bezogen auf Trockenmasse des Leders, erfolgen soll, ist entsprechend der nachfolgenden Gleichung umzurechnen:

$$w_{\text{TM}} = w_{\text{CrVI}} \cdot K$$

Dabei ist:

w_{TM}	der Chrom(VI)-Massenanteil in mg/kg Leder (bezogen auf Ledertrockenmasse);
w_{CrVI}	der Chrom(VI)-Massenanteil in mg/kg Leder (bezogen auf Ledereinwaage), erhalten aus 8.1;
K	Faktor zur Umrechnung auf Trockenmasse
	$K = \frac{100}{100 - W}$
W	„Wassergehalt“ nach DIN 53304.

8.3 Wiederfindungsrate

$$R = \frac{(E_3 - E_1) \cdot 100}{\beta_{\text{CrVI}} \cdot F} \quad (3)$$

Dabei ist:

- R die Wiederfindungsrate;
 β_{CrVI} die aufgestockte Chrom(VI)-Menge in mg/50 ml;
 F die Steigung der Kalibriergeraden in 50 ml/mg;
 E_3 die Extinktion nach Chrom(VI)-Aufstockung gemessen bei 540 nm gegen Reagenzienblindwert;
 E_1 die Extinktion vor Chrom(VI)-Aufstockung gemessen bei 540 nm gegen Reagenzienblindwert (Meßlösung).

Die Wiederfindungsrate sollte größer als 70 % sein.

8.4 Angabe des Ergebnisses

Es werden bei einer Massenkonzentration eines Leders an Chrom(VI) wie folgt gerundete Werte angegeben:

≤ 10 mg/kg auf 0,1 mg/kg

> 10 mg/kg auf 1 mg/kg

jedoch nicht mehr als 2 signifikante Stellen.

Es ist anzugeben, ob das Ergebnis auf die Einwaage (w_{CrVI}) oder Trockenmasse bezogen ist.

Der Wassergehalt der Probe in % (erhalten nach DIN 53304) ist zusammen mit dem Ergebnis anzugeben.

9 Präzision des Verfahrens

Die nachstehenden Angaben zur Präzision wurden durch Ringversuche an Fertiglederproben unbekanntem Chrom(VI)-Gehaltes ermittelt.

Untersuchter Bereich 3 mg/kg bis 50 mg/kg

Tabelle 1: Zusammengefaßte Ergebnisse der Ringversuche

Chrom(VI)-Gehalt ¹⁾ als Massenanteil mg/kg	Wiederholgrenze mg/kg	Vergleichgrenze mg/kg	Wiederfindungsrate %
36,4	3,9	6,1	99
10,6	1,0	3,9	99
14,2	1,3	2,7	98
3,0	0,7	0,9	95

1) Mittelwert aus den Ergebnissen der Ringversuchsteilnehmer
 ANMERKUNG: Eine allgemeine Nachweisgrenze des Verfahrens ist nicht anzugeben, da je nach Eigenfärbung der Extrakte unterschiedliche Nachweisgrenzen erhalten werden können. Im Ringversuch konnten 3 mg/kg noch zweifelsfrei nachgewiesen und quantifiziert werden.

10 Prüfbericht

Im Prüfbericht sind unter Hinweis auf diese Norm folgende Informationen zu geben:

- Ergebnis in mg/kg bezogen auf Ledereinwaage aus 8.1 oder/und Ergebnis in mg/kg bezogen auf Ledertrockenmasse aus 8.2;
- Bezeichnung der Probe;
- Schichtdicke der benutzten Küvette;
- Abweichungen von dieser Norm;
- Wassergehalt der Probe in % nach DIN 53304;
- Wiederfindungsrate in % nach 8.3;
- Prüfdatum.