**Zeitschrift:** Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 93 (2002)

**Heft:** 6

**Artikel:** Analytik von Kontaktallergenen in Modeschmuck und Leder

**Autor:** Imhof, Daniel / Rutschmann, Ernst / Marro, Daniel

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-981738

**Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

**Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

**Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 14.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch**

# Analytik von Kontaktallergenen in Modeschmuck und Leder*

Daniel Imhof, Ernst Rutschmann, Daniel Marro und Anita Theiler, Kantonales Laboratorium Zürich, Zürich

## Einleitung

Die irritative Kontaktdermatitis (Kontaktekzem) wird definiert als eine nicht-immunologische Entzündungsreaktion der Haut auf äussere Einwirkungen (Abb. 1). Die akute Form umfasst zwei klinische Erscheinungsbilder, die (toxische) Irritantien-Wirkung und die darauf folgende akute irritative Kontaktdermatitis. Diese akute Form ist meistens auf eine einzige Ursache zurückzuführen. Im Gegensatz dazu ist die chronische Form in den meisten Fällen eine multifaktoriell verursachte Krankheit, da neben verschiedenen Irritantien (z.B. toxische Chemikalien) auch mechanische, thermische und klimatische Einwirkungen wichtige zusätzliche Faktoren darstellen. Die Mechanismen, welche bei der Entwicklung einer Kontaktallergie eine Rolle spielen, können in zwei Gruppen aufgeteilt werden, in die exogenen (chemische Struktur, pH, wirksame Dosis, Löslichkeit, Konzentration, Zeit, Körperregion, mechanische Faktoren, klimatische Faktoren) und in die endogenen Faktoren (Hauttyp, Rassenzugehörigkeit, Alter). Das Zusammenspiel dieser Einflüsse bestimmt die individuelle Anfälligkeit zur Entwicklung einer Kontaktdermatitis.

## Nickel

### *Nickel als Kontaktallergen*

Nickelallergie ist die häufigste Kontaktallergie in den Industrieländern. In der Schweiz sind ca. 25 % der Frauen und 10 % der Männer betroffen. Zu den Hauptrisikogruppen gehören jüngere Menschen. Berühren die auf Nickel sensibilisierten Personen einen nickelhaltigen Gegenstand, bildet sich für einige Stunden bis zu mehreren Tagen ein akutes Ekzem wie Juckreiz, Rötung, Knötchen und Bläschen. Ein chronisches Ekzem herrscht dann vor, wenn die Haut zusätzlich dicker wird

* Vortrag gehalten an der 114. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Lebensmittel- und Umweltchemie, Zürich, 29. August 2002

und sich mit Schuppen oder Rissen überzieht. Die Nickelsensibilisierung erfolgt über die Haut. Etwa 90 % aller Allergien entstehen durch nickelhaltige Stäbe, die zur Epithelisation in durchstochenen Ohrläppchen oder zum Piercing von anderen Körperteilen verwendet werden (Abb. 2). Die verletzte Haut ist besonders anfällig, weil das Blutplasma Nickel sehr effizient aus den Stiften herauslöst. Relativ leicht kann eine Allergie auch auf schwitzender und feuchter Haut durch Brillengestelle, Ohrclips, Halsketten, Metallknöpfe von Kleidern oder Reissverschlüssen entstehen. Weil Nickelallergien über die Haut verursacht werden, ist (nickelhaltiger) Chirurgenstahl als Transplantat im Körper kein Problem, als Stift für Piercing jedoch ein hohes Risiko. Nickelhaltige Gegenstände, die bestimmungsgemäss während länge-

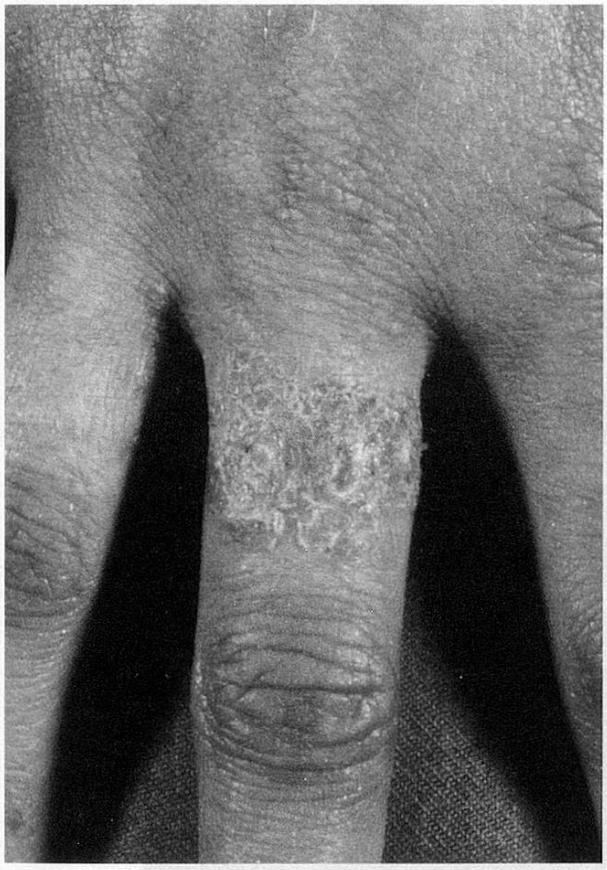

Abbildung 1 **Die irritative Kontaktdermatitis (Kontaktekzem) wird definiert als eine nichtimmunologische Entzündungsreaktion der Haut auf äussere Einwirkungen.** Quelle: Dr. med. A. Cadotsch, Dermatologe, Zürich

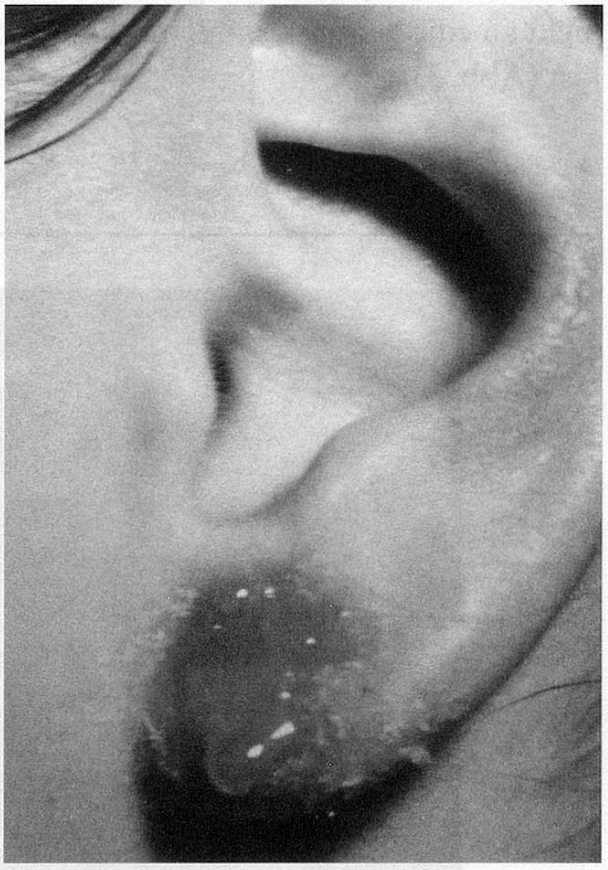

Abbildung 2 **Etwa 90 % aller Allergien entstehen durch nickelhaltige Stäbe, die zur Epithelisation in durchstochenen Ohrläppchen oder zum Piercing von anderen Körperteilen verwendet werden.** Quelle: Dr. med. A. Cadotsch, Dermatologe, Zürich

rer Zeit mit der Haut in Kontakt kommen, dürfen gemäss Artikel 25 Gebrauchsgegenständeverordnung nicht mehr als 0,5 µg/cm²/Woche Nickel abgeben. Stäbe, die während der Epithelisation der beim Durchstechen verursachten Wunde in durchstochene Körperteile eingeführt werden, dürfen nicht mehr als 0,05 Massenprozent Nickel enthalten.

### *Nickelgehalt und Nickelabgabe*

Der Begriff «nickelfrei» wird bei einer Vielzahl von Modeschmuck und anderen Gebrauchsgegenständen verwendet. Nickelfrei sind solche Gegenstände, mit Ausnahme von Piercingstäben, meistens nicht, was zu Missverständnissen führen kann. Der Begriff «nickelfrei» bezieht sich nicht auf den Gegenstand selbst, sondern auf die getestete Lösung. Korrekt müsste der Begriff «nickelabgabefrei» heissen, was soviel bedeutet, dass der getestete Gegenstand zwar Nickel enthält, Nickel aber nicht an eine Schweisssimulanz abgibt und dadurch auch keine Nickelallergien auslöst (Abb. 3).

Abbildung 3 **Der Begriff «nickelfrei» bezieht sich nicht auf den Gegenstand selbst, sondern auf die getestete Lösung. Korrekt müsste der Begriff «nickelabgabefrei» heissen, was soviel bedeutet, dass der getestete Gegenstand zwar Nickel enthält, Nickel aber nicht an eine Schweisssimulanz abgibt und der Prüfgegenstand dadurch auch keine Nickelallergien auslöst.** Quelle: Kantonales Laboratorium Zürich

*Schnelltest für die Nickelabgabe (Nickelabwischtest)*

Ein Schnelltest für die Prüfung der Nickelabgabe von Gebrauchsgegenständen ist im Schweizerischen Lebensmittelbuch publiziert. Er entspricht im Wesentlichen der Europäischen Norm prEN12471. Die zu prüfende Oberfläche wird mit künstlichem Schweiss und Wärme vorbehandelt. Anschliessend wird die Oberfläche mit Nickel-Teststreifen abgerieben. Dimethylglyoxim reagiert mit freien Nickelionen zu Bis[2,3-butandion-dioximato]-Nickelkomplex (Abb. 4). Die Rotfärbung des Teststreifens zeigt die Abgabe von Nickel an (Abb. 5). Positive Resultate werden mit Rubeansäure bestätigt (Abb. 6). Die Nachweisgrenze des Tests mit Dimethylglyoxim liegt etwas höher als der Grenzwert von 0,5 µg/cm²/Woche. Somit sind bei

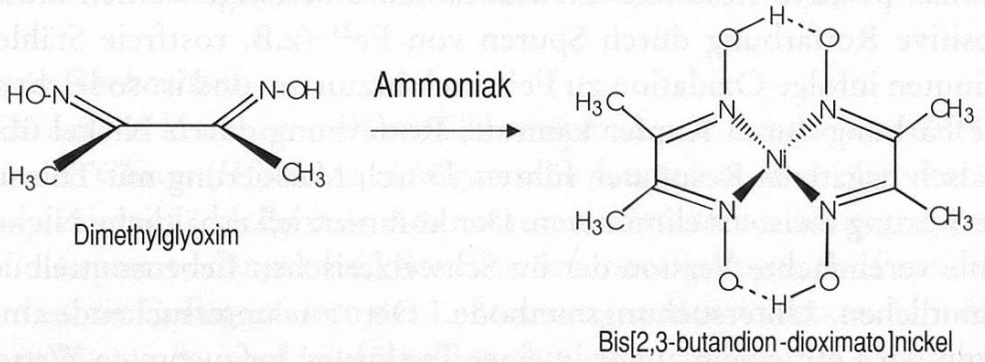


Abbildung 4 **Dimethylglyoxim reagiert mit freien Nickelionen zum Bis[2,3-butandion-dioximato]-Nickelkomplex**

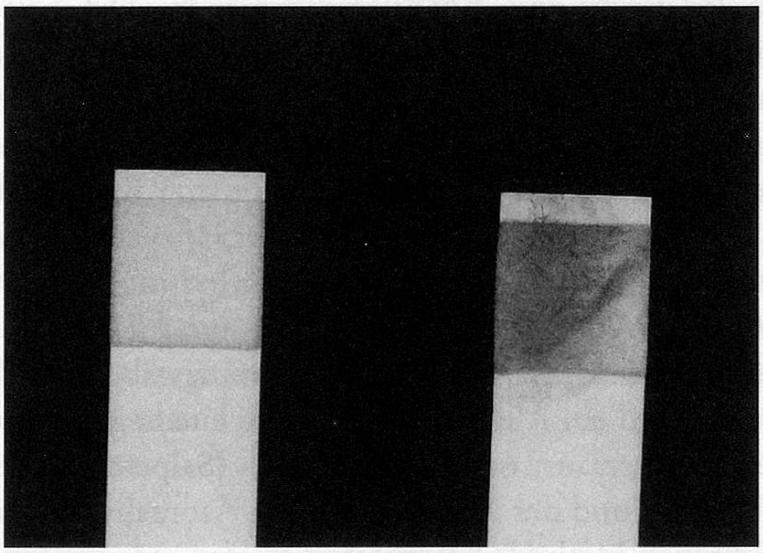

Abbildung 5 **Eine rote Färbung von Nickeldimethylglyoxim zeigt die Abgabe von Nickel an.** Quelle: Kantonales Laboratorium Zürich

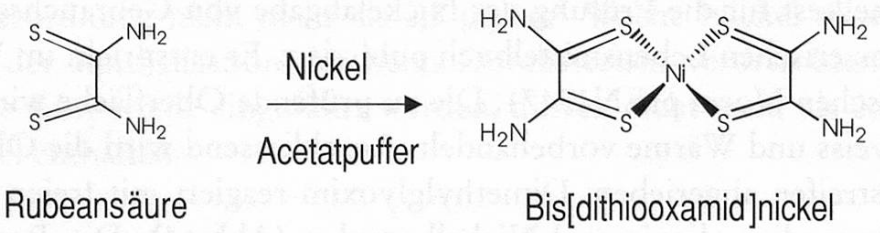


Abbildung 6 **Positive Resultate werden mit Rubeansäure bestätigt**

nur schwachen Überschreitungen des Grenzwertes falsch negative Resultate möglich. Hingegen ist die Wahrscheinlichkeit von falsch positiven Resultaten sehr gering, zumal positive Resultate mit Rubeansäure bestätigt werden müssen. Eine falsch positive Rotfärbung durch Spuren von $Fe^{2+}$ (z.B. rostfreie Stähle) schlägt innert Minuten infolge Oxidation zu $Fe^{3+}$ nach braun um und ist so leicht zu erkennen. Eine Färbung durch Kupfer kann die Rotfärbung durch Nickel überdecken und zu falsch negativen Resultaten führen. Durch Maskierung mit Thiosulfat lässt sich diese Störung meistens eliminieren. Der kommerziell erhältliche Nickelabgabetest ist eine vereinfachte Version der im Schweizerischen Lebensmittelbuch publizierten amtlichen Untersuchungsmethode. Der zu untersuchende metallische Gegenstand wird mit einem zuvor in einer Testlösung befeuchteten Wattestäbchen abgerieben. Nach wenigen Sekunden ist erkennbar, ob sich das Wattestäbchen rosa färbt und damit eine Nickelabgabe anzeigt.

### *Bestimmung der Nickelabgabe*

Zur Bestätigung des Nickelabwischtests nach Schweizerischem Lebensmittelbuch wird die Nickelabgabe nach EN 1811 angewendet. Dabei wird der zu untersuchende metallische Gegenstand in künstlicher Schweisslösung eine Woche eingelegt. Die Konzentration des in der Schweisslösung gelösten Nickels wird mit Atomabsorption oder einer vergleichbaren analytischen Methode bestimmt und das Resultat in Mikrogramm Nickel pro Quadratzentimeter Kontaktfläche pro Woche umgerechnet.

### *Bestimmung des Nickelgehaltes*

Die Bestimmung des Nickelgehaltes bei Piercingstäben wird nach EN 1810 durchgeführt. Dabei wird ein Aliquot der Probe in einem geeigneten Säuregemisch wie beispielsweise Salpetersäure oder Königswasser (Salpetersäure und Salzsäure im Verhältnis 1 zu 3) gelöst und der Nickelgehalt mit Atomabsorption oder einer vergleichbaren analytischen Methode bestimmt.

## Chrom

### *Chrom als Kontaktallergen*

Neben Nickel können auch weitere Metalle (Cobalt, Kupfer, Vanadium usw.) Kontaktdermatitis hervorrufen. Dabei zeigt insbesondere das 6-wertige Chrom dem Nickel analoge klinische Befunde. Aufgrund noch fehlender gesetzlicher Regelungen und auch analytisch normierter Verfahren sind Chromallergien allerdings nicht systematisch dokumentiert. Es ist jedoch davon auszugehen, dass Chrom(VI) eine dem Nickel vergleichbare Verteilung zeigt. Als Kontaktmaterial ist dabei nicht chromhaltiger Modeschmuck, der ausschliesslich aus elementarem oder 3-wertigem Chrom verarbeitet ist, sondern chromgegerbtes Leder die Hauptursache für Hautekzeme. Neben Lederschuhen, Uhrenbändern und Ledertextilien können insbesondere auch Schutzkleider aus Ledermaterialien Chromallergien hervorrufen.

### *Chrom als Gerbmittel*

Im Chrombad kommen mehrere Chromspezies vor, beispielsweise Hydrolyseprodukte der Chrom(III)-Salze, anorganische Komplexe und oligomere Formen. Die Komplexierung erfolgt mit Aminosäuren mit zweiter Säuregruppe wie beispielsweise Aspartat oder mit funktionellen Sauerstoffgruppen der Peptidketten und bewirkt, dass die Collagenfasern des Leders miteinander vernetzen. Um diesen Prozess zu beschleunigen, wird häufig selbstreduzierendes Chromat oder Dichromat in saurem Milieu eingesetzt, wobei Chromat(VI) in situ zu Chrom(III) reduziert wird. Die Stärke der Komplexierung mit Chrom(III) ist der Grund für die hohe Widerstandsfähigkeit des Leders, die auch eine hohe Wärmebeständigkeit einschliesst.

Wegen der hohen Löslichkeit von Chromat ist in fertigem Leder kein Chrom(VI) zu erwarten, selbst wenn das Leder im selbstreduzierenden Bad, also in Anwesenheit von Chromat, gegerbt wurde. Es gilt allerdings als erwiesen, dass Chrom(III) in situ durch UV-Strahlung, erhöhte Temperaturen oder infolge Autoxidation von organischen Resten («Fettliquör-Oxidation») zu Chrom(VI) oxidiert werden kann (2). Der Grad der Autoxidation ist der Anzahl ungesättigter C-C-Bindungen der Fettsäuren im Leder proportional. Dies würde bedeuten, dass man in jeder Lederprobe eine gewisse Menge Chrom(VI) erwarten darf. Das Argument, dass Chrom(III) im reduzierenden Milieu des Leders sofort zu Chrom(VI) weiterreagieren muss (2), kann aber nicht uneingeschränkt gelten, denn solange das Leder trocken bleibt, ist kein Reaktionsmedium vorhanden, so dass die Erfahrungen der Nasschemie täuschend sein könnten.

### *Toxizität von Chrom*

3-wertige Chromverbindungen sind aufgrund der Reaktionsträgheit und Grösse seiner Aquakomplexe weder hautreizend noch mutagen oder canzerogen. Hinzu kommt, dass seine Mobilität in neutralem bis basischem Milieu wegen seiner geringen Löslichkeit begrenzt ist. 6-wertige Chrom-Verbindungen sind jedoch von toxi-

kologischer Bedeutung. Chrom(VI)-Ionen sind in Wasser gut löslich und von geringer Grösse, was den Ionen eine hohe Mobilität auch innerhalb des Organismus verleiht; Chrom(VI) wird verdächtigt, karzinogen und mutagen auf den Organismus zu wirken. Zudem wirkt Chrom(VI) als starkes Oxidationsmittel ätzend auf Haut und Schleimhäute und kann schlecht heilende Geschwüre hervorrufen. Bei oraler Aufnahme verursacht Chrom(VI) u.a. Magen-Darm-Entzündungen, Leber- und Nierenschäden. Die Einnahme bereits eines Gramms Chromat $K_2CrO_7$ kann beim Menschen tödlich wirken. Der bei der Metallverarbeitung entstehende Schweissstaub kann Lungenkrankheiten verursachen. Sensibilisierungen der Haut und Ekzeme infolge einer Chromatexposition sind in zahlreichen Berufen beobachtet worden; am häufigsten im Baugewerbe durch Zement oder in der Textilindustrie durch direkten Hautkontakt chromgegerbter Lederoberflächen. Aus diesem Grund ist eine Speziierung des Chroms von grosser Bedeutung.

### *Speziation von Chrom*

Zur Bestimmung von Chrom(VI) in Anwesenheit von Chrom(III) bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten. Die zwei Spezies können auf chemischem oder physikalischem Wege getrennt werden, wonach eine chromspezifische Bestimmung des Elements herangezogen werden kann. Es kann auch ein Nachweis verwendet werden, der selektiv eine der beiden Spezies bestimmt, ohne dass die beiden Spezies vorher getrennt werden müssen. Ersterer Art sind z.B. Trennung mittels Chromatographie, Adsorption an einer festen Phase, Kapillarelektrophorese (CE), Flüssig-Extraktion, selektive Fällung oder Verdampfung. Die spezifische Bestimmung einer der beiden Oxidationsstufen können sein z.B. elektrochemische Methoden (Voltammetrie, Polarographie), die Detektion von Chrom(VI) mittels Chemilumineszenzmessungen (3) oder die photometrische Bestimmung eines Chrom(VI) bzw. Chrom(III)-Farbstoffkomplexes nach spezifischer Reaktion. Chromspezifische Methoden der Konzentrationsbestimmung, die nur nach vorangegangener Trennung der Spezies erfolgen können, sind z.B. AAS bzw. UV/Vis-Spektrometrie oder MS. Die UV/Vis-Spektrometrie ist nur chromsemispezifisch und setzt eine genügend starke Absorptionsbande der jeweiligen Form des Chroms voraus; z.B. als Detektionsmethode nach chromatographischer oder elektrophoretischer Trennung. Die AAS und MS dagegen sind spezifische Methoden, die allerdings in untergeordnetem Masse bei der Anwesenheit von «Störkomponenten» Falschsignale liefern können. Chromatographie bedeutet insbesondere Kationen- (4) oder Anionenaustausch- (5), Ionenpaar- (6, 7) oder Chelatchromatographie sowie Ionenaustausch am Kunststoffharz oder RP-Säulen. Einen Überblick der Verwendung der Chromatographie im weitesten Sinne für die Speziierung von Metallen bietet *Sarzanini* (8). HPLC wird oft mit AAS oder MS als Detektoreinheit gekoppelt, was gegenüber der Detektion mit UV/Vis den Vorteil niedrigerer Nachweisgrenzen bietet. Chromatographische Trennmethoden und solche, die auf einer Derivatisierung des Chroms beruhen, müssen nicht unbedingt durch negativ geladene Chrom(III)-Komplexe

gestört werden, im Gegensatz zu solchen, die lediglich eine Ladungstrennung bewirken, z.B. Ionenaustausch oder Extraktion. Während eine chromatographische Trennung theoretisch jede Substanz als aufgelösten Peak isolieren kann oder eine Derivatisierung im günstigsten Fall spezifisch mit genau der gesuchten Spezies eine Reaktion erwirkt, werden Ionenaustausch oder Extraktion i.A. durch negativ geladene Chrom(III)-Komplexe gestört und zeigen diese als Chrom(VI) an. Beispielsweise können negativ geladene Chrom(III)-Komplexe ebenso wie Chromat mit MIBK (Methylisobutylketon) extrahiert werden (2). Bei der Untersuchung von Wasserproben wurde das Verhalten von negativ geladenen Chrom(III)-Teilchen untersucht (9). Diese waren nicht komplexiert, sondern Kolloide mit negativer Restladung, an deren Oberflächen Chrom(III) adsorbiert werden konnte. Die Kolloidpartikel sind Agglomerationen von Huminsäuren, Eisenhydroxid oder Kieselgel bzw. Gesteinsabbauprodukte wie Ton. Die Wasserproben wurden am Anionenaustauscher (Amberlite IRA-400) von Chrom(III) befreit. Danach wurde die Säule am unteren Ende verschlossen, und Chromat wurde bei pH 3 zu $[Cr(H_20)_6]^{+3}$ reduziert und eluiert, wobei die negativ geladenen Chrom(III)-Komplexe auf der Säule blieben. Nachfolgend wurden auch diese mit 4 M $HN0_3$ eluiert. Im Folgenden werden ein paar Methoden zur Chrom(VI)-Bestimmung etwas genauer beschrieben.

### *Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) nach DIN 53314*

Die Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 53314 beruht auf der Extraktion mit alkalischem Phosphatpuffer (pH 8) und nachfolgender photometrischer Bestimmung nach Reaktion mit 1,5-Diphenylcarbazid (DPC) zu 1,5-Diphenylcarbazon (Abb. 7). Dabei wirkt Chrom(VI) als selektives Oxidationsmittel, welches Carbazid zu Carbazon oxidiert und sich selbst zu Chrom(III) reduziert. Die Extraktion in leicht alkalischer Lösung hält die Konzentration an Chrom(III) im Extrakt niedrig, weil Chrom(III) ab pH 4 als Hexaaquachrom(III) hydrolisiert und bei basischem pH ausfällt. Die Methode weist jedoch ein paar gravierende Nachteile auf, wie beispielsweise die alkalische Extraktion, welche die effektiven pH-Verhältnisse auf der Hautoberfläche nicht berücksichtigt sowie die photometrische Bestimmung, die insbesondere bei gefärbten Lederproben falsch positive Resultate ergeben kann und geringe Nachweisgrenzen aufweist. Zudem wird der vielfältigen Speziation auf der Lederoberfläche nicht Rechnung getragen.

In der Literatur beschreibt nur die DIN 53314 die Extraktion von Chrom(VI) aus Leder. Methodenbedingt wird dabei mit basischem Phosphatpuffer pH 8 extrahiert. Diese Extraktion hat zwar den Vorteil, dass Chrom(III)-Aquakomplexe bei pH 8 unlöslich sind und aus der Extraktionslösung ausfallen, aber auch den Nachteil, dass die effektiven pH-Verhältnisse auf der Hautoberfläche nicht berücksichtigt werden. Puffersysteme bei pH 4,9 (Acetatpuffer), pH 6,4 (Carbonatpuffer) und pH 8 (Phosphatpuffer) sowie verschiedene Schweisssimulanzien bei pH 2,6 (§35 LMGB 82.10-1), 4,9 (EN ISO 105-E04) und 5,5 (EN ISO 105-E05) zeigen unterschiedliche Extraktionskapazitäten in Abhängigkeit vom pH. Bei pH 5 wurden bei

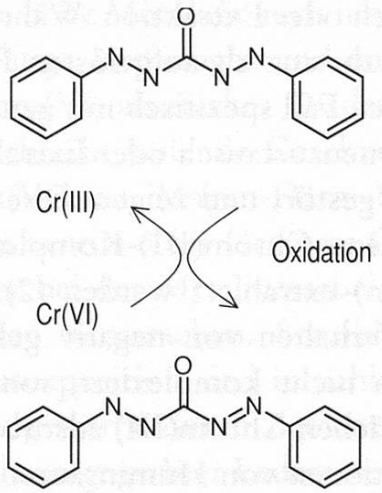


Abbildung 7 **Die Chrom(VI)-Bestimmung nach DIN 53314 beruht auf der Extraktion mit alkalischem Phosphatpuffer (pH 8) und nachfolgender photometrischer Bestimmung nach Reaktion mit 1,5-Diphenylcarbazid zu 1,5-Diphenylcarbazon.** Dabei wirkt Chrom(VI) als selektives Oxidationsmittel, welches Carbazid zu Carbazon oxidiert und sich selbst zu Chrom(III) reduziert

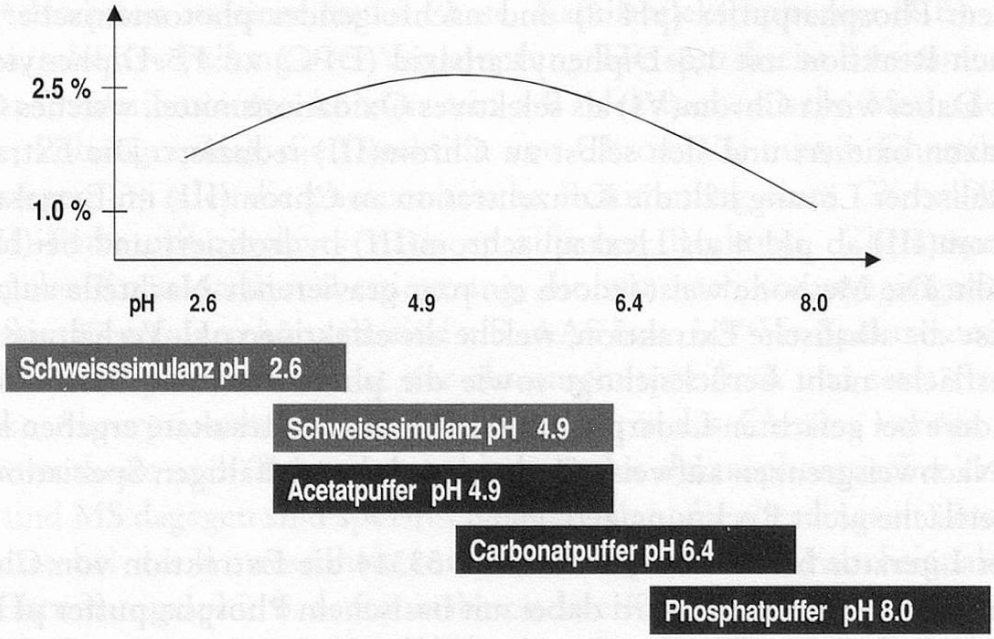


Abbildung 8 **Puffersysteme bei pH 4,9** (Acetatpuffer), **pH 6,4** (Carbonatpuffer) **und pH 8** (Phosphatpuffer) **sowie verschiedene Schweisssimulanzien bei pH 2,6** (§35 LMGB 82,10-1), **4,9** (EN ISO EN 105-E04) **und 5,5** (EN ISO EN 105-E05) **zeigen unterschiedliche Extraktionskapazitäten in Abhängigkeit vom pH.** Bei pH 5 wurden bei einer Musterprobe bis 2,5% des extrahierbaren Chroms als Chrom(VI) extrahiert

einer Musterprobe bis 2,5 % des extrahierbaren Chroms als Chrom(VI) extrahiert (Abb. 8). Bei pH 8 wurde weniger als 1 % extrahiert, vermutlich auch unter anderem, weil bei steigendem pH Chrom(VI) zunehmend zu Chrom(III) reduziert wird.

*Kapillarelektrophorese*

Drei Methoden zur Speziation von Chrom sind in der Literatur beschrieben (10–12). Die erste liefert eine Direktbestimmung von Chrom(VI); die Konzentration von Chrom(III) wurde aus der Differenz dieser Konzentration zur Gesamtchromkonzentration nach Oxidation mit $H_2O_2$ ermittelt (10). Die zweite Methode beschreibt die Simultanbestimmung von Chrom(III) und Chrom(VI) mit anschliessender Detektion mittels ICP-AES mit einer Nachweisgrenze von 10 µg/l (11). Eine Methode für die Simultanbestimmung von Chrom(III) und Chrom(VI) nach Derivatisierung von Chrom(III) mit EDTA oder 1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure (CDTA) ist im weiteren beschrieben (12).

*Ionenaustauschchromatographie am Festphasenaustauscher*

Festphasenaustauscher auf der Basis von Chromabond-$NH_2$-Aminopropylgruppen stellen wegen deren moderaten $pK_s$- bzw. $pK_b$-Werte je nach pH-Wert des

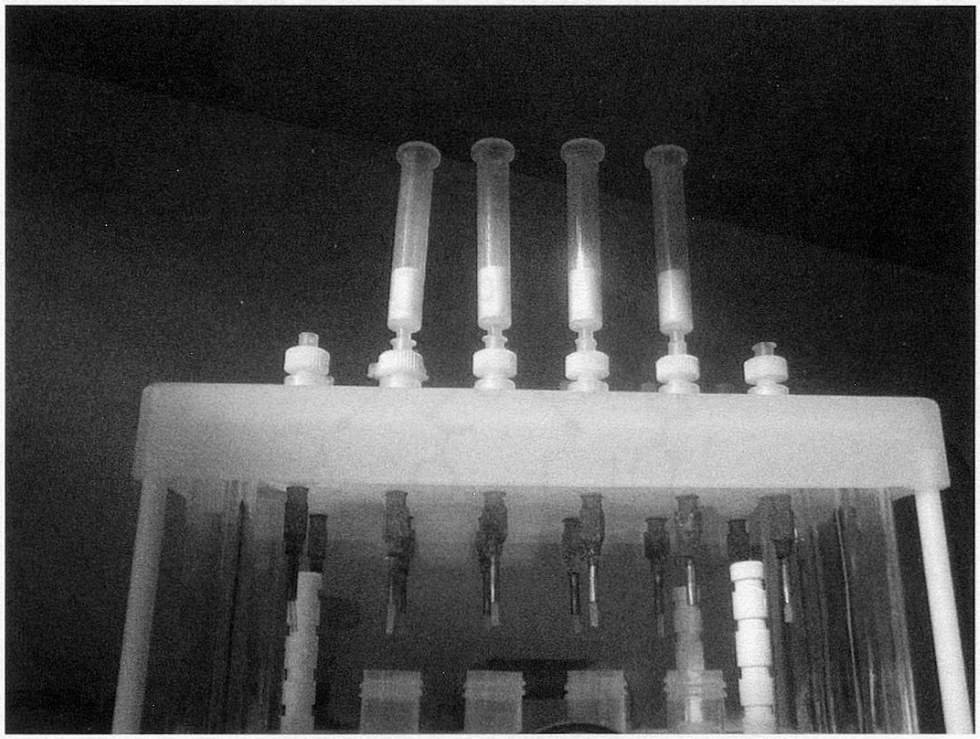

Abbildung 9 **Festphasenaustauscher auf der Basis von Chromabond-$NH_2$ Aminopropylgruppen stellen wegen deren moderaten $pK_s$- bzw. $pK_b$-Werte je nach pH-Wert des Eluierungsmittels einen Kationen- bzw. Anionenaustauscher dar.** Quelle: Kantonales Laboratorium Zürich

Eluierungsmittels einen Kationen- bzw. Anionenaustauscher dar, anders als z.B. Austauscher der Art $NR_4^+$, die ausschliesslich Anionenaustauscher bzw. Austauscher der Art $RCOO^-$, die ausschliesslich Kationenaustauscher darstellen (Abb. 9). Bei hohen pH-Werten kann die Aminogruppe deprotoniert werden, nachdem der Austauscher als Anionenaustauscher wirkt. Eine Folge dieser Überlegungen ist, dass die Austauschfähigkeit einer Substanz bei einem gewissen pH-Wert nur von dessen «Säurestärke» abhängt, d. h. es kann im Prinzip für jeden pH-Wert je ein Austauscher gefunden werden, der Anionen bzw. Kationen austauscht.

Die Doppelaustausch-Methode beruht auf der Annahme, dass negativ geladene Chromkomplexe im Lederextrakt vorhanden sind und diese nach einem einfachen Ionenaustauschschritt zusammen mit Chrom(VI) erfasst werden (Abb. 10). Nach einer Abtrennung der positiv geladenen Chrom(III)-Komplexe wird ein Aliquot

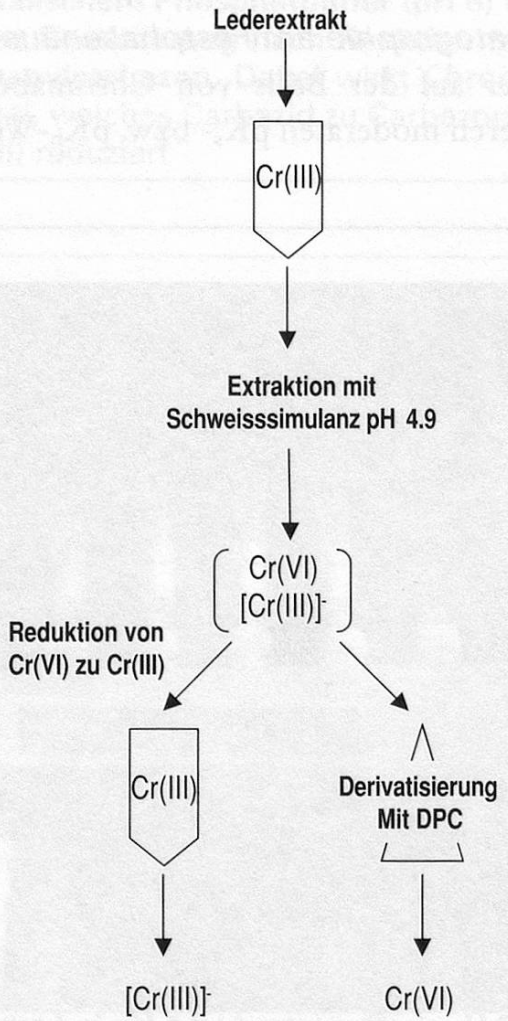


Abbildung 10 **Die Doppelaustausch-Methode beruht auf der Annahme, dass negativ geladene Chrom-Komplexe im Lederextrakt vorhanden sind, und dass diese nach einem einfachen Ionenaustauschschritt zusammen mit Chrom(VI) erfasst werden**

des Eluats (mit Chrom(VI)- und negativ geladenen Chrom(III)-Spezies) mit 1,5-Diphenylcarbazid (DPC) derivatisiert, wodurch das Chromat zu Chrom(III) reduziert und 1,5-Diphenylcarbazid zu 1,5-Diphenylcarbazon oxidiert wird. Letzteres lässt sich photometrisch bestimmen. Als Bestätigung wird ein Aliqot des Eluats mit 6 N Salzsäure behandelt, wobei vorhandenes Chrom(VI) zu Chrom(III) reduziert wird. Die anschliessende Festphasenextraktion trennt die positiv geladenden Chrom(III)-Komplexe von den negativ geladenen, die mittels AAS bestimmt werden können. Aus der Differenz zur Gesamtchrombestimmung im Eluat lässt sich die Chrom(VI)-Konzentration berechnen.

### *Chelatisierungs-HPLC*

Die Chelatisierungs-HPLC mit Natriumdieethyldithiocarbamat (NaDDTC) bildet zwei Chrom(VI)-Komplexe. Chrom(III) reagiert ebenfalls mit dem Komplexbildner und ist mit einem der Chrom(VI)-Komplexe bzgl. Retentionszeit identisch (13) (Abb. 11). Die vorliegende Methode weist die Vorteile auf, dass mit Schweisssimulanz extrahiert und eine sehr hohe Empfindlichkeit (0,2 mg/kg Leder) erreicht werden kann. Als Nachteil gilt die hohe Derivatisierungstemperatur von 60° C. Die Methode nach *Tande et al* (14), nach der man die Lösungen über Nacht stehen lässt statt bei erhöhter Temperatur reagieren zu lassen, konnten mit den deutlich niedriger eingesetzten Chromgehalten (20 bis 100 µg/l) nicht bestätigt werden. Anzumerken ist aber, dass die Derivatisierungstemperatur von 60° C keinen Einfluss auf das Chrom(III)-Chrom(VI)-Gleichgewicht bei pH 4 bis 5 zu haben scheint.

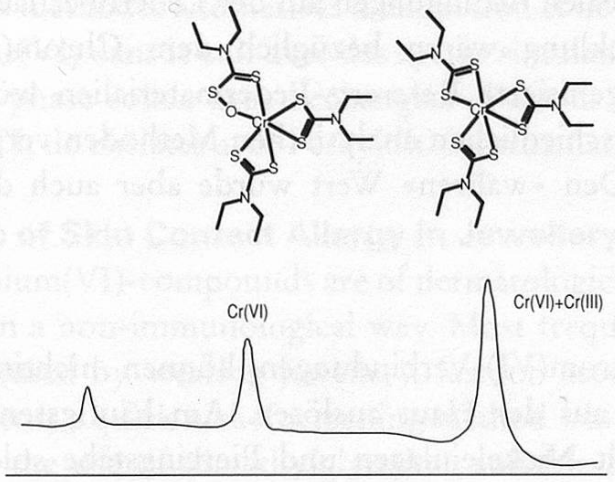


Abbildung 11 **Die Chelatisierungs-HPLC mit Natriumdieethyldithiocarbamat (NaDDTC) bildet zwei Chrom(VI)-Komplexe. Chrom(III) reagiert ebenfalls mit dem Komplexbildner und ist mit einem der Cr(VI)-Komplexe bzgl. Retentionszeit identisch**

*Ionenpaar-HPLC*

Die Methode beruht auf der Abtrennung von Anionen mit Tetrabutylammoniumsalzen (TBA) auf einer hydrophobisierten Säule (RP-Säule) (7, 15). In den Literaturstellen wird Chrom(VI) offline mittels ETAAS bzw. online mittels FAAS und ICP-MS nachgewiesen.

*Isotopenverdünnungsanalyse*

Die Methode hat die Vorteile hoher Selektivität und Empfindlichkeit und dass nicht in das Chrom(III/VI)-Gleichgewicht eingegriffen werden muss. Eine definierte Menge radioaktiven Analyts mit bestimmter Aktivität (Zerfalls- oder Impulsrate) bzw. eines geeigneten Isotops von Chrom wird der zu bestimmenden Probe zugegeben. Durch «Verdünnung» der Aktivität der Probe (d.h. Abnahme der Aktivität je Massen- oder Volumeneinheit) kann das Verhältnis zwischen der Menge ursprünglich in der Probe vorhanden und der zugesetzten Menge berechnet werden. Die Isotopenverdünnungsanalyse kann auch in Verbindung mit einer hochauflösenden ICP-MS verwendet werden (16–18).

## Ausblick

Im Gegensatz zur Nickelbestimmung in Modeschmuck und Piercing liegen bei der Bestimmung von Chrom(VI) in Leder (noch) keine optimalen analytischen Methoden vor. Neben dem komplexen und vom pH und anderen Einflüssen abhängigen Gleichgewicht von Chrom(III) und Chrom(VI) trägt natürlich die inhomogene und nicht definierbare Verarbeitung der Ledermatrix zu dieser unbefriedigenden Situation bei. Dabei wirkt sich insbesondere die Nichtverfügbarkeit von Referenzmaterial erschwerend auf die Validierung von Chrom(VI)-Methoden bei Leder aus. Probenmaterialien mit zugesetztem Chrom(III)- und Chrom(VI)-Standard simulieren die realen Bedingungen auf der Lederoberfläche (leider) nicht. Für die Methodenentwicklung wären bezüglich dem Chrom(VI)-Gehalt definiert gegerbte und homogenisierte Referenz-Ledermaterialien wünschenswert. Damit liessen sich die unterschiedlichen analytischen Methoden vergleichen und gegebenenfalls validieren. Den «wahren» Wert würde aber auch diese Vorgehensweise nicht hervorbringen.

## Zusammenfassung

Nickel- und Chrom(VI)-Verbindungen können nichtimmunologische Entzündungsreaktionen auf der Haut auslösen. Am häufigsten verursachen Modeschmuck, Kleider mit Nickeleinlagen und Piercingstäbe solche Hautsensibilisierungen. Ein Schnelltest für die Prüfung der Nickelabgabe auf der Basis von Dimethylglyoxim, wie er im SLMB (1) publiziert ist, wird vorgestellt. Chrom(VI) kann ebenfalls Hautallergien auslösen, insbesondere in Kontakt mit Verarbeitungshilfsstoffen aus der Bauindustrie (Zement) oder in Kontakt mit chromgegerbtem Leder aus der Textilindustrie. Um die Chromgerbung zu beschleunigen, werden

reduzierende Chromate oder Dichromate in saurem Medium eingesetzt. Die Chrom(VI)-Extraktion von Leder nach DIN 53314 hat gravierende Nachteile; die alkalische Extraktion simuliert nicht die vorliegenden pH-Verhältnisse auf der Hautoberfläche und berücksichtigt nicht die Vielzahl von Verbindungen, die ebenfalls mit 1,5-Diphenylcarbazid zu 1,5-Diphenylcarbazon reagieren können. Die vorliegende Arbeit zeigt alternative Methoden zu Extraktion und Messverfahren, z.B. die Extraktion von Chrom(VI) mit Schweisssimulanz, pH 2,6 bis 5,5, die Festphasenextraktion mit Anionenaustauscher auf der Basis sekundärer Amine und die Chelatisierungs-HPLC mit Sodiumdieethyldithiocarbamat.

## Résumé

Les composés du nickel et du chrome(VI) sont importants en dermatologie car ils peuvent irriter la peau d'une manière non-immunologique. Le plus fréquemment, des sensibilisations de la peau au nickel sont provoquées en portant des bijoux, des accessoires de mode et des piercings. Ce rapport présente une méthode de screening rapide qui est publiée dans le MSDA (1), et se base sur l'utilisation du diméthylglyoxime. Elle est appropriée à l'évaluation du dégagement de nickel des articles ayant un contact direct et prolongé avec la peau. On observe des sensibilisations de peau au chromate(VI) dans l'industrie du bâtiment due à l'exposition au ciment ou dans l'industrie textile due au contact direct de la peau avec le cuir de tannerie. Pour accélérer le processus de la tannerie, des chromates réducteur ou des dichromates sont fréquemment employés en milieu acide. L'extraction du chrome(VI) du cuir selon la norme DIN 53314 a des inconvénients sérieux; l'extraction alcaline ne simule pas les vraies conditions de pH de la surface de peau là et la méthode ne tient pas compte de la matrice de cuir avec sa multiplicité de composés également capables réagir avec le 1,5-diphénylcarbazide à 1,5-diphénylcarbazone. Ce rapport précise des méthodes alternatives d'extraction et de mesure : par exemple l'extraction du chrome(VI) dans le cuir avec des agents simulant de la sueur à pH 2,6 à 5,5, l'extraction en phase solide avec l'échangeur d'anions sur la base d'amines secondaires et la HPCL de chélates avec l'éthyldithiocarbamate de sodium.

## Summary "Analytic of Skin Contact Allergy in Jewellery and Leather"

Nickel and chromium(VI)-compounds are of dermatological importance as they can irritate the skin in a non-immunological way. Most frequently, skin sensitizations to nickel are caused by wearing jewellery, fashion accessories and piercing pins. This report presents a quick nickel screening method which is published in the SLMB (1), based on the use of dimethylglyoxime suitable for the evaluation of nickel release from items with direct and prolonged contact with the skin. Skin sensitizations to chromate(VI) are observed in the construction industry due to cement exposure or in the textile industry due to direct skin contact with tannery leather. In order to accelerate the process of tannery, reducing chromates or dichromates are frequently used in acidic environment. The extraction of chromium(VI) from

leather according to DIN 53314 has serious disadvantages; the alkaline extraction does not simulate real pH conditions on the skin surface and the method does not take into account the leather matrix with its multiplicity of compounds also able to react with 1,5-diphenylcarbazid to 1,5-diphenylcarbazon. This report points out alternative extraction and measuring methods: e.g. extraction of chromium(VI) in leather with sweat simulating agents with pH 2.6 to 5.5, solid-phase extraction with anion exchange on the basis of secondary amines and chelate-HPLC with sodium-dieethyldithiocarbamate.

**Key words**

Nickel, Chromium, Skin sensitization, Leather, Extraction

## Literatur

1 Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kapitel 45. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern. 1989.

2 *Long, A.J., Cory, N.J.* and *Wood, C.B.:* Potential chemical mechanisms causing false positive results in hexavalent chromium Determination. J. Soc. Leather Technol. Chem. **84,** 74–78 (2000).

3 *Sule, P.A.* and *Ingle, J.D. Jr.:* Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system. Analytica Chimica Acta **326,** 85–93 (1996).

4 *Collins, C.H., Pezzin, S.H., Rivera, J.F.L., Bonato, P.S., Windmöller, C.C., Archundia, C.* and *Collins, K.E.:* Liquid chromatographic separation of aqueous species of Cr (VI) and Cr (III). J. Chromatogr. A, **789,** 469–478 (1997).

5 *Byrdy, F.A., Olson, L.K., Vela, N.P.* and *Caruso, J.A.:* Chromium speciation by anion-exchange high-performance liquid chromatography with both inductively coupled plasma atomic emission spectroscopic and inductively coupled plasma mass spectrometric detection. J. Chromatogr. A, **712,** 311–320 (1995).

6 *Krull, I.S., Panaro, K.W.* and *Gershman, L.L.:* Trace analysis and speciation for Cr (VI) and Cr (III) via HPLC-direct current plasma emission spectroscopy (HPLC-DCP). J. Chromatogr. Science **21,** 460–472 (1983).

7 *Lintschinger, J., Kalcher, K., Gössler, W., Kölbl, G.* and *Novic, M.:* Simultaneous determination of chromium (III) and chromium (VI) by reversed-phase ion pair HPLC with chromium-specific detection. Fresenius J. Anal. Chem. **351,** 604–609 (1995).

8 *Sarzanini, C.:* Liquid chromatography: a tool for the analysis of metal species. J. Chromatogr. A, **850,** 213–228 (1999).

9 *Hiraide, M.* and *Mizuike, A.:* Separation and determination of chromium (VI) anions and chromium (III) associated with negatively charged colloids in river water by sorption on DEAE-Sephadex A-25. Fresenius Z. Anal. Chem. **335,** 924–926 (1989).

10 *Baraj, B., Niencheski, L.F.H., Soares, J.A., Martinez, M.* and *Merkoci, A.:* Comparison of chromium speciation by CZE and ion exchange followed by AAS. Fresenius J. Anal. Chem. **367,** 12–16 (2000).

11 *Chan, Y.Y.* and *Chan, W.T.:* Interface for capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. J. Chromatogr. A, **853,** 141–149 (1999).

12 *Timerbaev, A.R., Semenova, O.P., Buchberger, W.* and *Bonn, G.K.:* Speciation studies by capillary electrophoresis – Simultaneous determination of chromium (III) and chromium (VI). Fresenius J. Anal. Chem. **354,** 414–419 (1996).

13 *Andrle, C.M., Jakubowski, N.* and *Broekaert, J.A.C.:* Speciation of chromium using reversed phase- high performance liquid chromatography coupled to different spectrometric detection methods. Spectrochimica Acta Part B, **52,** 189–200 (1997).
14 *Tande, T., Pettersen, J.E.* and *Torgrimsen, T.:* Simultaneous Determination of Cr (III) and Cr (VI) in water by reversed phase HPLC, after chelating with sodium diethyldithiocarbamate. Chromatographia **13,** 607–610 (1980).
15 *Milacic, R., Stupar, J., Kozuh, N.* and *Korosin J.:* Critical evaluation of three analytical techniques for the determination of chromium (VI) in soil extracts. Analyst **117,** 125–130 (1992).
16 *Nusko, R.* and *Heumann, K.G.:* Chromium speciation with isotope dilution mass spectrometry. Analytica Chimica Acta **286,** 283–290 (1994).
17 *Nusko, R.* and *Heumann, K.G.:* Cr (III)/Cr (VI) speciation in aerosol particles by extractive separation and thermal ionization isotope dilution mass spectrometry. Fresenius J. Anal. Chem. **357,** 1050–1055 (1997).
18 *Huo, D.* and *Kingston H.M.:* Correction of species transformations in the analysis of Cr (VI) in solid environmental samples using speciated isotope dilution mass spectrometry. Anal. Chem. **72,** 5047–5054 (2000).

Korrespondenzadresse: Dr. D. Imhof, Kantonales Labor Zürich, Fehrenstr. 15, Postfach, 8030 Zürich, E-mail: daniel.imhof@klzh.ch