

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Band:** 92 (2001)  
**Heft:** 2

**Artikel:** Ionenchromatografische Bestimmung von Chrom (VI) in Leder  
**Autor:** Rieder, Konrad / Bärtschi, Franziska / Mural, Lorenz  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-981907>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 19.11.2024

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

# Ionenchromatografische Bestimmung von Chrom(VI) in Leder

Konrad Rieder, Franziska Bärtschi, Lorenz Muralt und Urs Müller, Kantonales Laboratorium Bern, Bern

Eingegangen 10. November 2000, angenommen 6. Januar 2001

## Einleitung

Oft wird Leder auch heute noch mit Chromsalzen gegerbt. Im Vergleich zu anderen Verfahren wie der Gerbung mit vegetabilen oder synthetischen Gerbstoffen ist die Gerbung mit Chromsalzen einfach und kostengünstig. Die vorbehandelten Tierhäute werden in Bäder mit Chrom(III)-Salzen getaucht. Diese dringen in die Haut ein und bilden mit dem Kollagen Metallkomplexe. Durch die chemischen Umwandlungen werden die Eigenschaften der Tierhäute verbessert. So schrumpft z.B. gegerbtes Leder – im Gegensatz zu ungegerbter Tierhaut – in heissem Wasser nicht. Chromgegerbtes Leder ist vielseitig verwendbar (1, 2).

Der grösste Teil des Chroms in chromgegerbtem Leder ist chemisch fest mit dem Kollagen verbunden. Je nach Herstellungsverfahren enthält aber solches Leder auch Rückstände von leicht extrahierbarem drei- oder sechswertigem Chrom. Dieses kann bei direktem Kontakt auf die Haut übergehen. Sechswertiges Chrom kann Allergien auslösen. Über weitere gesundheitsschädliche Wirkungen von Chrom äussert sich die Literatur gegenwärtig noch widersprüchlich (3). Trotzdem wurde in Deutschland und in der Schweiz für die Chrom(VI)-Abgabe von Leder vorsorglich ein provisorischer Höchstwert von 3 mg/kg festgelegt (6).

Für die Bestimmung der Chrom(VI)-Abgabe von Leder wurde in Deutschland eine DIN-Methode ausgearbeitet und in Ringversuchen getestet (4). Das zerkleinerte Leder wird mit einem Phosphatpuffer extrahiert und das Chrom(VI) nach Reaktion mit 1,5-Diphenylcarbazid zu einem rot gefärbten Komplex fotometrisch bestimmt. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass Farbstoffe aus gefärbtem Leder mitextrahiert werden und die fotometrische Bestimmung stören können. Zudem ist die Bestimmungsgrenze des Verfahrens im Hinblick auf eine Überwachung des oben erwähnten provisorischen Höchstwertes hoch. Sie liegt je nach Lederart im Bereich von 2 bis 4 mg/kg.

Wir setzten uns das Ziel, die Bestimmungsgrenze im Lederextrakt gemäss der oben erwähnten DIN-Methode zu verbessern und Störungen durch Farbstoffe aus dem Leder zu vermeiden.

## Methode

### Prinzip

Die Lederprobe wird gemäss der Methode DIN 53314 gelagert, zerkleinert und mit Phosphatpuffer extrahiert. Im Extrakt werden die Anionen ionenchromatografisch aufgetrennt. In einem Nachsäulenreaktor wird Chrom(VI) mit 1,5-Diphenylcarbazid zu einem rot gefärbten Komplex umgesetzt (siehe Abb. 1), der bei 542 nm detektiert wird.

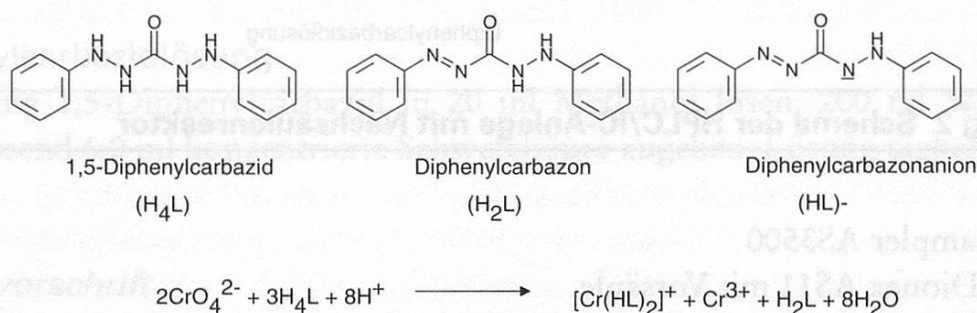


Abbildung 1 **Reaktion von Chrom(VI) mit Diphenylcarbazid**

### Probenlagerung

Die Lederproben werden nach dem Eingang im Laboratorium trocken und lichtgeschützt gelagert.

### Probenvorbereitung

Für die Untersuchung werden repräsentative Teilproben ausgewählt. Dabei muss beachtet werden, dass Fertigprodukte wie Lederbekleidung oft aus verschiedenen Lederqualitäten angefertigt werden, die bezüglich Chrom(VI)-Abgabe grosse Unterschiede aufweisen können.

Unmittelbar vor der Extraktion wird die Lederprobe mit einem geeigneten Messer oder einer Schere in Teilchen mit einer Kantenlänge von  $5 \pm 2$  mm zerschnitten.

### Geräte

System Dionex DX-500 mit folgenden Komponenten (siehe Abb. 2):

- Gradientenpumpe GP40
- Chromatographie-Modul LC20
- UV/VIS-Detektor AD20

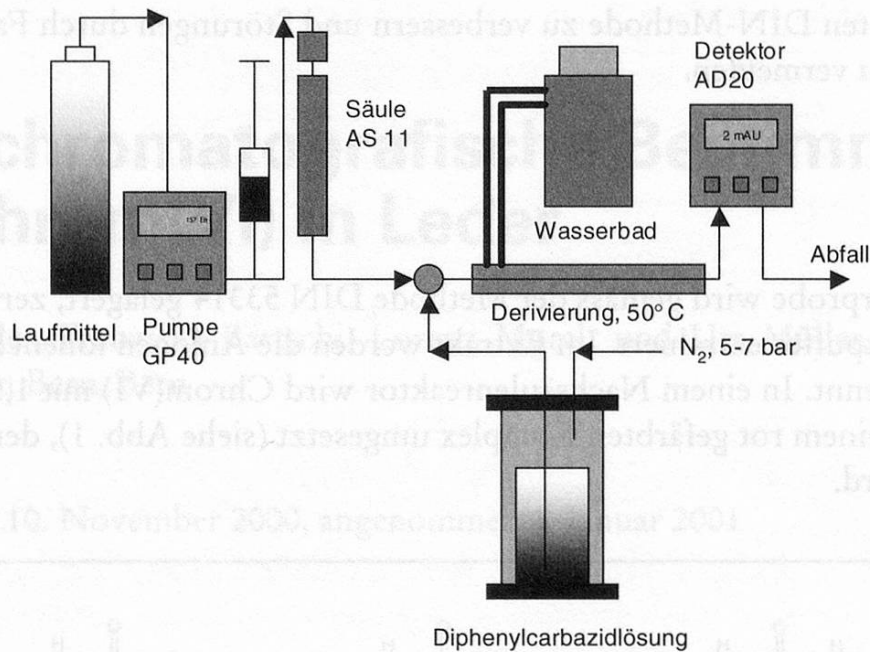


Abbildung 2 Schema der HPLC/IC-Anlage mit Nachsäulenreaktor

- Autosampler AS3500
- Säule Dionex AS11 mit Vorsäule
- Nachsäulenreaktor (Reaktionsschlauch: Länge: 1,2 m, Innendurchmesser: 0,5 mm, Innenwand mit spiraler Rille zur guten Durchmischung).
- Integrations-Software PeakNet

### Reagenzien

- 1,5-Diphenylcarbaid (pro analysi, Merck, Reinheit: >98 %)
- $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  (pro analysi, Merck, Reinheit: >99 %)
- $K_2Cr_2O_7$  (Urtitersubstanz, Merck, Reinheit: >99 %)
- $H_3PO_4$  60 % (pro analysi, Merck)
- $H_2SO_4$  95 %–98 % (pro analysi, Merck)
- NaOH 50 % (pro analysi, Baker)
- Argon (Reinheit: 48)
- Helium (Reinheit: 46)

### Lösungen

Die folgenden Lösungen mit Reinstwasser herstellen:

#### Phosphatpuffer pH 8,0

22,8 g Dikaliumhydrogenphosphat in 1 l Wasser lösen, mit Phosphorsäure (ca. 60 %) auf pH 8,0 einstellen und mit Argon sättigen (Begasen mit Argon 5 Minuten bei 50 ml/min ± 10 ml/min).

## Standardstammlösung Cr(VI) = 1000 mg/l

141,5 mg Kaliumdichromat in einen 50-ml-Messkolben einwiegen und mit Wasser zur Marke auffüllen. Haltbarkeit bei Lagerung unter 5 °C: 1 Woche.

## Standardlösungen

mit Standardstammlösung und Phosphatpuffer pH 8 täglich neu herstellen:

Standardlösung 1: Cr(VI) = 0,05 mg/l

Standardlösung 2: Cr(VI) = 0,20 mg/l

Standardlösung 3: Cr(VI) = 0,50 mg/l

Laufmittel A: Reinstwasser

Laufmittel B: c(NaOH) = 100 mmol/l

1 l Wasser mit Helium sättigen und mit 5,2 ml Natronlauge 50 % mischen

## Diphenylcarbazidlösung

120 mg 1,5-Diphenylcarbazid in 20 ml Methanol lösen, 200 ml Wasser und anschliessend 6,0 ml konzentrierte Schwefelsäure zugeben. Lösung täglich neu herstellen.

## Arbeitsvorschrift

- 2,00 g zerkleinertes Leder in eine 250-ml-Pyrexflasche einwiegen und während 5 Minuten 50 ml Argon pro Minute durch eine Gasfritte einleiten.
- 100 ml Phosphatpuffer zugeben und während 5 Minuten Argon durch eine Gasfritte einleiten (etwa 50 ml pro Minute).
- Die Pyrexflasche gut verschliessen und auf einer Schüttelapparatur während 3 Stunden schütteln. Die Einstellung (Frequenz, Hub) muss so erfolgen, dass sich das in der Lösung schwimmende Leder in leichter Bewegung befindet.
- Den Extrakt durch ein Faltenfilter filtrieren.
- Im Filtrat den pH-Wert messen. Er muss im Bereich 7,5 bis 8,0 liegen, andernfalls muss die Extraktion der Lederprobe mit einer reduzierten Einwaage von 1,00 g wiederholt werden.
- Im Filtrat die Chrom(VI)-Konzentration ionenchromatografisch bestimmen.

## Bedingungen Ionenchromatografie

Einspritzvolumen: 25 ml

Säule: Dionex AS11 mit Vorsäule

Laufmittel A 80 %: Reinstwasser

Laufmittel B 20 %: NaOH 100 mmol/l

Detektion: 542 nm

Flussrate: 1,5 ml/min

Retentionszeit: Cr(VI): etwa 4,0 min

## Bedingungen Nachsäulenreaktor

Flussrate 1,5-Diphenylcarbazid-Lösung: etwa 0,3 ml/min

Temperatur Reaktorschlauch: 50°C ± 1°C

### Berechnung

$$\text{mg Cr(VI) pro kg} = \frac{\text{MW} \cdot 100}{\text{EW}}$$

MW = Messwert der Extraktionslösung (mg/l)

EW = Einwaage (g)

## Ergebnisse und Diskussion

### Vorversuche

Vorversuche zeigten, dass die direkte ionenchromatografische Bestimmung von Cr(VI) in Lederextrakten sowohl mit dem Leitfähigkeits- wie auch mit dem UV/VIS-Detektor durch Matrixeffekte gestört wird. Zudem war die mit dem zur Verfügung stehenden Gerät erreichbare Nachweisgrenze ungenügend. Für die Bestimmung von kleinen Chromatkonzentrationen in Trinkwasser und Abwasser wurde eine HPLC-Methode publiziert, bei der Chromat nach der chromatographischen Trennung mit 1,5-Diphenylcarbazid zu einer roten Komplexverbindung umgesetzt und mit dem UV/VIS-Detektor detektiert wird (5). Wir entschlossen uns deshalb, dieses Bestimmungsprinzip auf Lederextrakte anzuwenden.

### Kalibrierung

In Abbildung 3 ist als Beispiel ein Chromatogramm einer Standardlösung mit 0,05 mg/l abgebildet. Pro Standardlösung wurden drei Wiederholmessungen durch-

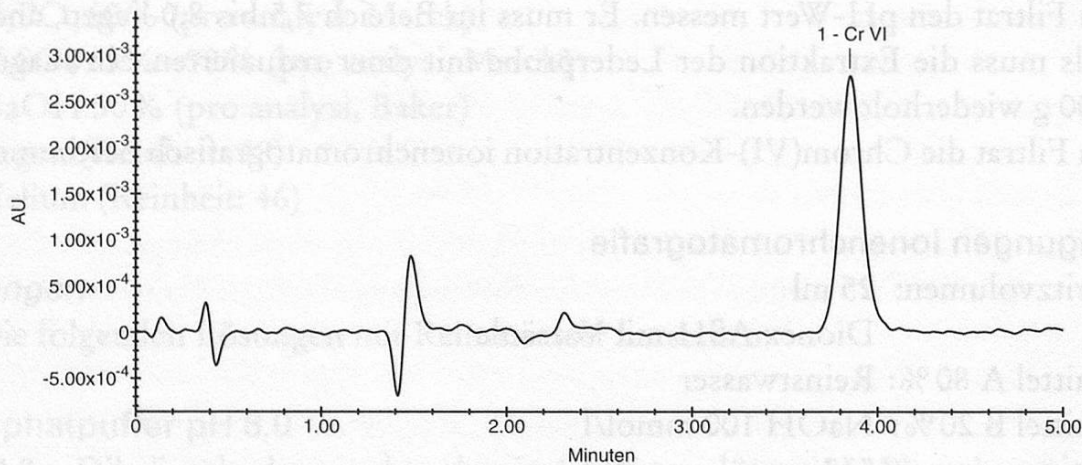


Abbildung 3 Ionenchromatogramm, Standardlösung 50 µl Cr(VI) pro Liter

geführt. Der Variationskoeffizient lag im Bereich von 2 bis 5 %. Die Linearität der Kalibrierkurve war gut ( $R^2 = 0,9993$ , siehe Abb. 3 und 4).

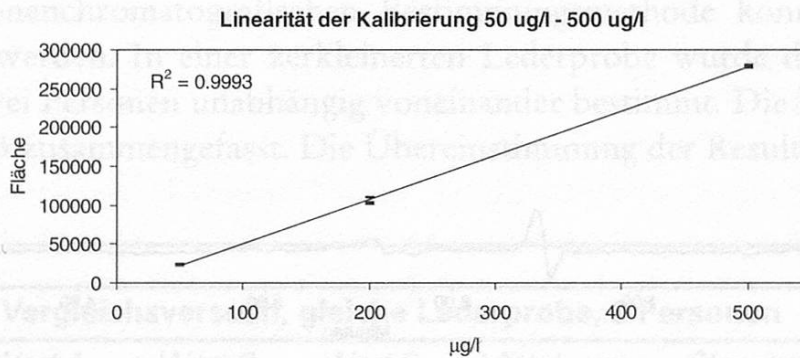


Abbildung 4 **Kalibrierkurve mit Chrom(VI)-Standardlösungen**

### Laborinterne Wiederholbarkeit

Die laborinterne Wiederholbarkeit wurde an zwei verschiedenen Lederproben bestimmt. Der Variationskoeffizient (Standardabweichung in %) lag im Bereich von 4 bis 5 % (Tabelle 1).

Tabelle 1

### Laborinterne Wiederholbarkeit

	Wert 1 (mg/kg)	Wert 2 (mg/kg)	Wert 3 (mg/kg)	Mittelwert (mg/kg)	Standard- abweichung	Variations- koeffizient
Lederprobe 1	13,7	13,0	12,4	13,03	0,65	5,0%
Lederprobe 2	3,9	3,6	3,9	3,8	0,17	4,6%

### Lederprobe ohne Chrom («Nullprobe»)

Eine stark grüngefärbte, aber nicht chromgegerbte Lederprobe wurde gemäss Arbeitsvorschrift extrahiert. Das Chromatogramm (Abb. 5) zeigt, dass im Bereich des Chrom(VI)-Diphenylcarbazon-Komplexes keine störenden Matrixsignale auftraten.

### Wiederauffindung von Chrom(VI) in Leder

Eine stark grün gefärbte, aber nicht chromgegerbte Lederprobe wurde mit 10 mg Chrom(VI) pro kg Leder aufgestockt. Die Wiederauffindungsrate betrug 97 % (Tabelle 2, Abb. 6). In 2 Extrakten von anderen Lederproben waren die Wiederauffindungsraten ebenfalls im gleichen Bereich (siehe Tabelle 2).

Wiederauffindungsraten unter 70 % können darauf hindeuten, dass Cr(VI) durch Stoffe aus dem Leder zu Cr(III) reduziert wird. Deshalb ist in solchem Leder Chrom(VI) meistens nur noch in Spuren oder gar nicht mehr nachweisbar.

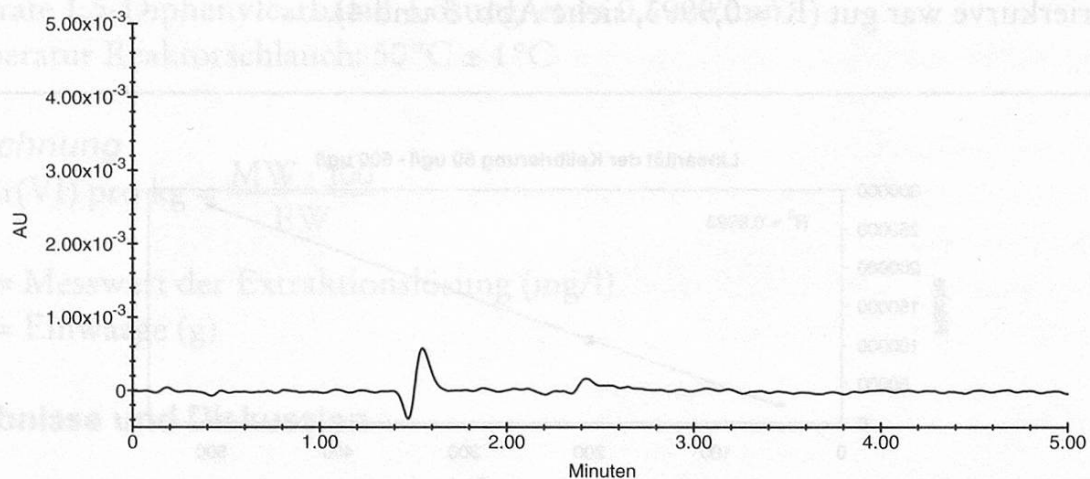


Abbildung 5 Ionenchromatogramm, stark grün gefärbter Lederextrakt ohne Cr(VI)

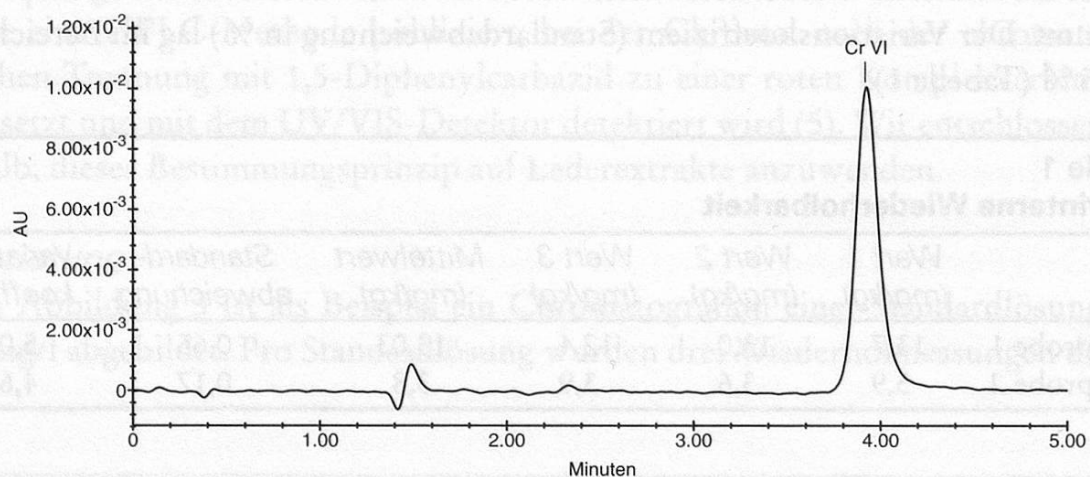


Abbildung 6 Ionenchromatogramm, Lederprobe ohne Cr(VI), aufgestockt mit 10 mg Cr(VI) pro kg Leder

Tabelle 2  
Wiederauffindungsraten Chrom(VI)

	zugesezte Menge Cr(VI)	Wiederauffindungsrate
Lederprobe 1	10 mg/kg	97 %
Lederprobe 2	10 mg/kg	80 %
Lederprobe 3	10 mg/kg	88 %
Lederextrakt 4	0,2 mg/l	92 %
Lederextrakt 5	0,2 mg/l	101 %



### Laborinterner Vergleichsversuch

Die Vergleichbarkeit R einer Methode für die Überwachung der Chrom(VI)-Abgabe von Leder sollte bei einem provisorischen Höchstwert von 3 mg/kg 1 mg/kg nicht übersteigen. Ein Ringversuch für die Abschätzung der Vergleichbarkeit R mit ionenchromatografischen Bestimmungsmethode konnte noch nicht durchgeführt werden. In einer zerkleinerten Lederprobe wurde der Chrom(VI)-Gehalt von zwei Personen unabhängig voneinander bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefasst. Die Übereinstimmung der Resultate war gut.

Tabelle 3

#### Laborinterner Vergleichsversuch, gleiche Lederprobe, 2 Personen

	Wert 1 (mg/kg)	Wert 2 (mg/kg)	Wert 3 (mg/kg)	Mittelwert (mg/kg)	Standard- abweichung	Variations- koeffizient
Person A	3,9	3,6	3,9	3,8	0,17	4,6 %
Person B	4,2	3,6	4,4	4,1	0,42	10,2 %

### Abschätzung der Bestimmungsgrenzen

Eine Standardlösung mit einem Chrom(VI)-Gehalt von 5 mg/l wurde chromatografiert (Abb. 7). Die Bestimmungsgrenzen wurden aus dem Verhältnis Signal: Rauschen abgeschätzt.

- Bestimmungsgrenze in der Messlösung: 4 µg/l  
(halbe Standardabweichung des Rauschens × 10)
- Bestimmungsgrenze im Leder 0,2 mg/kg  
(Verdünnungsfaktor 50)

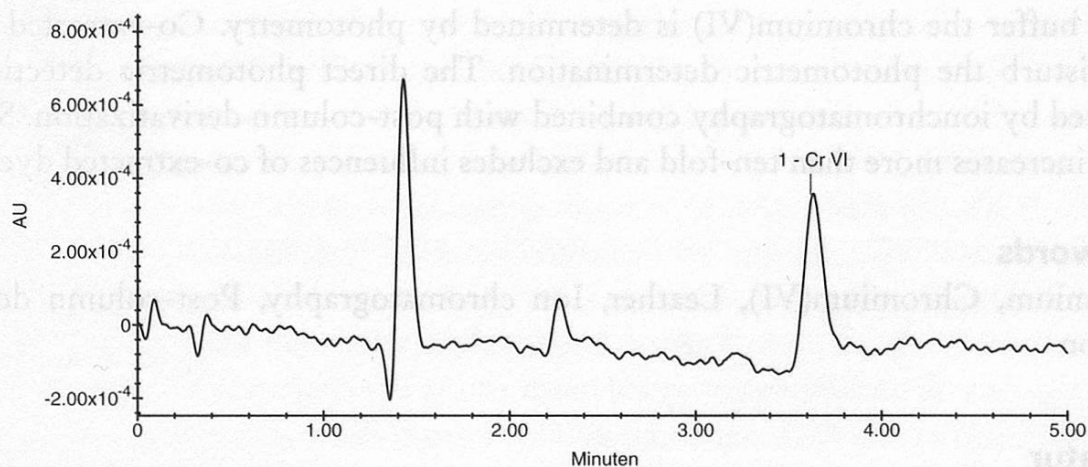


Abbildung 7 Ionenchromatogramm einer Standardlösung mit 5 µg Cr(VI) pro Liter

## Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. *Holger Kurth* und Herrn *Rolf Maurer* von der Firma Dionex (Switzerland) AG, 4603 Olten (Schweiz) für die wertvollen Ratschläge und Durchsicht des Manuskriptes.

## Zusammenfassung

Für die Bestimmung der Chrom(VI)-Abgabe von Leder hat das Deutsche Institut für Normung eine Methode publiziert (DIN 53314:1996-04). Nach Extraktion des Leders mit einem Phosphatpuffer wird Chrom(VI) als Farbkomplex (1,5-Diphenylcarbazon-Chromkomplex) fotometrisch bestimmt. Die Ergebnisse der Methode können durch Farbstoffe aus dem Leder gestört werden. Zudem ist die Bestimmungsgrenze des Verfahrens relativ hoch. Für die Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes im Phosphatpuffer wurde deshalb eine weniger störungsanfällige Methode (Ionenchromatografie mit Nachsäulenderivierung) mit einer besseren Bestimmungsgrenze (0,2 mg/kg) entwickelt.

## Résumé

L'institut allemand de standardisation a publié une méthode pour l'analyse de la libération de chrome(VI) du cuir. Après l'extraction du cuir avec un tampan de phosphate, on détermine le chrome(VI) en tant que complexe coloré par photométrie. Des colorants contenus dans le cuir peuvent perturber la méthode. La limite de quantification du procédé est en outre relativement élevée. Pour cette raison on a développé une méthode (chromatographie ionique et dérivation post-colonne) susceptible de moins perturber la détermination de la teneur du chrome(VI) avec une meilleur limite de quantification (0,2 mg/kg dans le cuir).

## Summary "Determination of Cr(VI) in Leather by Ion Chromatography"

The "Deutsche Institut für Normung" published a method for the determination of chromium(VI) in leather (DIN 53314: 1996-04). After extraction with phosphate buffer the chromium(VI) is determined by photometry. Co-extracted dyes can disturb the photometric determination. The direct photometric detection is replaced by ionchromatography combined with post-column derivatization. Sensitivity increases more than ten-fold and excludes influences of co-extracted dyes.

## Key words

Chromium, Chromium(VI), Leather, Ion chromatography, Post-column derivatization

## Literatur

- 1 Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 16 Seite 120 und 121. Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 2 Tip & Test, Stiftung für Konsumentenschutz, Heft 3, 1999.

- 3 *Kanerva, L.:* A review of skin sensitisation caused by chromium. International Chromium Development Association, France, N° 2 – October 1996.
- 4 Deutsches Institut für Normung: Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in Leder. Ref. Nr. DIN 53314:1996-04.
- 5 Determination of Cr(VI) in water, waste water and solid waste extracts, Technical Note 26, Dionex (Switzerland) AG, CH-4600 Olten (Version 1.11.2000).
- 6 Mitteilung des schweizerischen Bundesamtes für Gesundheit an die Kantonschemiker der Schweiz über die Chrom(VI)-Abgabe von Lederwaren. Schreiben vom 14. Dezember 1999.

Korrespondenzadresse: Dr. Konrad Rieder, Kantonales Laboratorium, Muesmattstrasse 19, CH-3012 Bern, E-mail: konrad.rieder@gef.be.ch