

Prüfung von Leder

## Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in Ledern

**DIN**

53314



DIN 53314-1996

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

Laborgерäte aus Glas – Kegelschlitze für austauschbare Verbindungen – Maße, Toleranzen

DIN 12387

Laborgерäte aus Glas – Erlennmerkolben mit Kegelhülse, Kegel 1 : 10

DIN 12664-1

Laborgерäte aus Glas – Meßkolben mit einer Marke – Meßkolben mit Bördefrand, Kegelhülse und Kegelschliffverhinderung

DIN 12691

Laborgерäte 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 analytensehrer Qualität und destilliertes Wasser oder Wasser vergleichbarer Reinheit verwendet werden.

### 5.1 Dikaliumhydrogenphosphat-Lösung (Phosphatpuffer), $c(K_2HPO_4 \cdot 3H_2O) = 0,1 \text{ mol/l}$

22,8 g  $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  gelöst in 1000 ml destilliertem Wasser. Mit Phosphorsäure (5.3) eingestellt auf  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,1$  und mit Inertgas entlüftet.

### 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 Gebräuchsdauer 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 1 000 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

### 5.4 Chromat-Stammlösung

2,829 g Kaliumdichromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) (5.8), mit destilliertem Wasser auf 1 000 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 1 000 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

$K_2Cr_2O_7$ , 16h ± 2 h bei 102 ° ± 2 °C getrocknet.

## 6 Geräte

**6.1 Schüttelapparat**, vorzugsweise kreisförmige, horizontale Schüttelbewegung, Schüttelfrequenz variabel von 50 bis 150  $\text{min}^{-1}$ .

**6.2 Erlenmeyerkolben**, Volumen 250 ml, 145 mm Höhe, 85 mm ø, Schilff 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, 1 000 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

$2g \pm 0,01 \text{ g}$  zerkleinertes Leder werden auf  $0,001 \text{ g}$  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 gefüllt (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 Schüttelapparat (6.1) 3 h extrahiert.

Die Einstellung (Frequenz, Hub) an der Schüttelapparat 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 beschliffet 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 Bereichs von 7,5 bis 8,0 liegen (z. B. Wet-Blues, Sämschleder). 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) zugeben und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt.