

Regolamentazione sul cromo esavalente

A causa degli effetti dannosi del cromo esavalente (Cr VI) sulla salute umana, il suo contenuto nei prodotti in cuoio deve essere monitorato attentamente.

Uno studio condotto presso il Dipartimento di Dermatologia del Getofte Hospital in Danimarca ha analizzato, tra il 1985 e il 2007, 16.228 pazienti con dermatite tramite patch test per identificare le possibili cause di allergia al cromo. I risultati hanno mostrato che circa il 55% dei 197 pazienti allergici al cromo analizzati tra il 1995 e il 2007 erano stati esposti a prodotti in cuoio, come scarpe, guanti e altri articoli.

Ulteriori analisi condotte in Germania e Danimarca tra il 2007 e il 2008 hanno rilevato che oltre il 30% degli articoli in cuoio analizzati conteneva una concentrazione di cromo esavalente superiore a 3 mg/kg.

Nel 2012, il governo danese ha presentato un rapporto all'Agencia Europea delle Sostanze Chimiche (ECHA) proponendo di fissare un limite massimo di 3 mg/kg (3 ppm) per il cromo esavalente nei prodotti in cuoio venduti nell'Unione Europea.

In seguito, nel 2014, l'Unione Europea ha adottato questa restrizione, limitando il contenuto di Cr VI a 3 mg/kg sul peso totale a secco negli articoli in cuoio destinati al contatto con la pelle. I prodotti che superano tale soglia non possono essere commercializzati.

Successivamente, con il Regolamento (UE) 2018/1513, la Commissione Europea ha imposto il limite di 1 mg/kg dei composti di cromo esavalente per diversi articoli (abbigliamento o accessori correlati, tessuti diversi dagli indumenti che, in condizioni d'uso normali o ragionevolmente prevedibili, entrano in contatto con la pelle umana in misura analoga ai vestiti; calzature) **escludendo, comunque, da essi i capi d'abbigliamento, relativi accessori o calzature, oppure parti di capi d'abbigliamento, relativi accessori o calzature, esclusivamente di cuoio, di pellicce o di pelli naturali.**

Al momento quindi il limite di accettabilità del cuoio è pari a 3 mg per kg di sostanza secca, derivante dalle performance del metodo ufficiale per la determinazione del cromo esavalente nelle pelli.

Determinazione analitica del cromo esavalente nel cuoio – Nuove frontiere

Attualmente, la norma ISO 17075 è l'unica procedura riconosciuta a livello internazionale per determinare il contenuto di cromo esavalente (Cr VI) nel cuoio attraverso un'analisi colorimetrica (parte 1) e cromatografica (parte 2).

Questa norma prevede una preliminare estrazione selettiva del Cr(VI) utilizzando $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ a pH 8.0. Nell'analisi colorimetrica, il Cr(VI) reagisce con la 1,5-difenilcarbazide (DPC) e il complesso risultante viene rilevato tramite spettroscopia UV-Vis a 540 nm.

Per quanto riguarda l'analisi cromatografica, questa può essere eseguita mediante:

- Rilevazione diretta del picco di cromato a 372 nm.
- Reazione post-colonna con DPC, che offre una maggiore sensibilità ed è consigliata nel caso in cui il campione possa contenere specie riducenti che interferiscono con l'analita.

Ai fini delle valutazioni delle performances dei metodi, nelle stesse norme sono riportate le valutazioni statistiche degli esiti di circuiti interlaboratorio effettuati in diversi anni. Da essi si evince una buona sensibilità assoluta delle tecniche indicate ma un limite di rilevabilità, estrapolati tenendo conto anche del contributo dell'incertezza di misura derivante dai confronti interlaboratorio, pari a poco meno di 3 mg/kg.

I valori di performance riportati evidenziano una criticità elevata nel caso la normativa vada verso un limite di Cr(VI) inferiore ai 3 mg/kg.

Per scendere più nel dettaglio delle problematiche analitiche, si deve porre l'attenzione sul fatto che i metodi prevedono due distinte fasi: l'estrazione dell'analita e la sua successiva determinazione.

Tralasciamo in prima battuta la fase di estrazione dell'analita che presenta, comunque, una sua complessità intrinseca, sia per i fattori meccanici dell'estrazione fisica in sé che per il complesso chimismo del cromo in soluzione acquosa (vedi tabella 1), oltre, e soprattutto, per la possibilità di interconversione delle due specie in base al potenziale redox dell'ambiente e delle eventuali sollecitazioni esterne.

Stato di ossidazione del Cr	Condizioni acquose	Specie di Cr predominanti in soluzione acquosa
Cr(III)	pH < 3,5	Cr ³⁺
	pH > 3,5	CrOH ²⁺
	Aumento del pH	Cr(OH) ₃ (Aq)
	Aumento del pH	Cr(OH) ₄ ⁻
	Alte concentrazioni di Cr	Cr ₂ (OH) ₂ ⁴⁺
	Alte concentrazioni di Cr	Cr ₃ (OH) ₅ ²⁺
Cr(VI)	pH < 6,5 e conc. < 30 mM	HCrO ₄ ⁻
	pH < 6,5 e conc. > 30 mM	Cr ₂ O ₇ ²⁻
	pH > 6,5	CrO ₄ ²⁻

Focalizzando il discorso sulla parte inerente alla mera determinazione analitica, una tecnica che permette di abbassare notevolmente i limiti di rilevabilità è rappresentata dalla cromatografia ionica abbinata alla spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente, il cui acronimo è IC-ICP-MS.

La parte di cromatografia ionica, IC, permette la separazione cromatografica su colonna a scambio anionico delle sostanze presenti nell'estratto del campione, che, nel caso del cromo, corrisponde anche ad una speciazione del cromo, cioè la separazione dello ione cromato dal cromo (III) in una delle sue varie forme. Questa possibilità è quella sulla quale è già basato il metodo previsto dalla ISO 17075-2.

Con l'impiego dell'ICP-MS per la rilevazione, a differenza della ISO 17075-2, il flusso in uscita dalla colonna cromatografica è indirizzato ad un analizzatore di massa, previa atomizzazione e ionizzazione delle specie presenti nel flusso attuate mediante l'energia liberata da un plasma di argon. I diversi ioni così prodotti vengono identificati e quantificati mediante un selettore di massa atomica.

Con l'utilizzo della tecnica ICP-MS per la determinazione del cromo, possono insorgere numerose interferenze poliatomiche per la presenza di carbonio e cloro.

Per il ⁵²Cr le principali interferenze possono essere ³⁵Cl¹⁶O¹H⁺, ³⁵Cl¹⁷O⁺ and ⁴⁰Ar¹²C⁺;

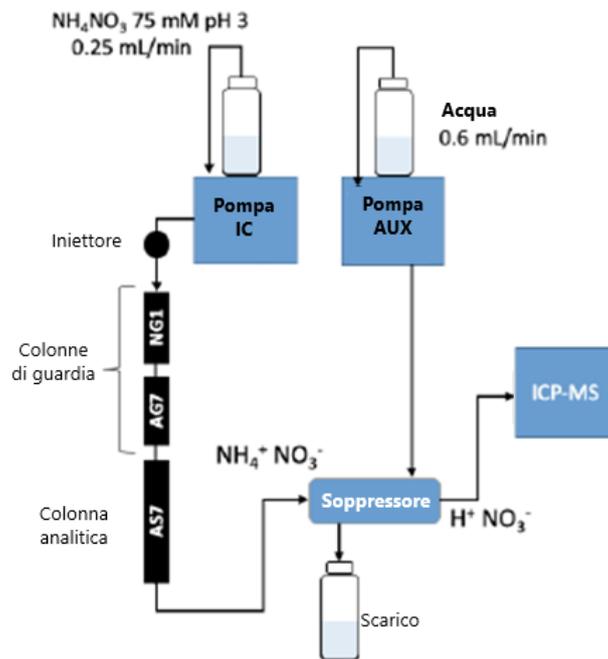
per il ⁵³Cr le principali interferenze possono essere ³⁷Cl¹⁶O⁺, ⁴⁰Ar¹³C⁺ and ⁴⁰Ar¹²C¹H⁺;

queste interferenze possono essere ridotte utilizzando un ICP-MS dotato di cella di collisione, nella quale l'influenza gli ioni poliatomici viene minimizzata per collisione con un gas inerte, normalmente elio.

I fattori di cui tener conto nell'accoppiamento di un cromatografo ionico ad un ICP-MS sono molteplici, i più importanti tra i quali:

- idonea scelta della coppia fase stazionaria della colonna ed eluente
- l'adeguamento del flusso in uscita dal cromatografo con la capacità del sistema di nebulizzazione
- la minimizzazione della ionicità della fase mobile

- la necessità di condizioni acide della soluzione di trasporto per evitare precipitazione di sali sui coni o in altri punti dell'ICP-MS
- ottimizzazione dei parametri

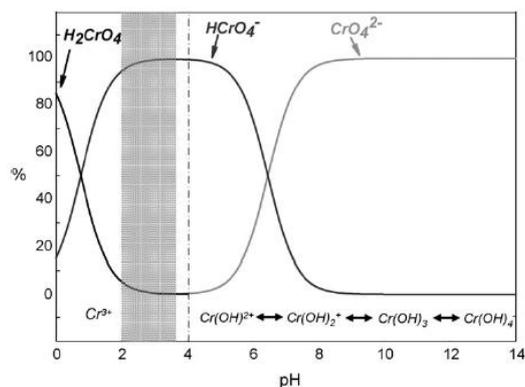


La figura precedente illustra una possibile configurazione per la speciazione del cromo mediante IC-ICP-MS.

Prima della colonna cromatografica sono poste due pre-colonne, la prima delle quali è su base polimerica (ad esempio divinilbenzene su supporto di etilvinilbenzene polimerico macroporoso) che ha lo scopo di proteggere la colonna analitica dalle sostanze non polari e idrofobiche estratte dal cuoio.

Una fase stazionaria idonea, sia per la pre-colonna di guardia che per la colonna analitica, può essere rappresentata da una resina a scambio anionico basata su sali di alchil-ammonio quaternario su supporto polimerico. Alcune tipologie di colonne presentano una struttura interna, detta 'core', funzionalizzata con gruppi solfonati ed uno strato esterno, detto 'shell', con gruppi funzionali di alchil-ammonio quaternario; tali colonne hanno, così, la capacità di trattenere nello stato interno composti carichi positivamente, preferibilmente poco ingombranti e, sullo strato esterno, le specie anioniche.

Una possibile fase mobile per una separazione efficace su tali colonne, operata anche in eluizione isocratica, può essere una soluzione di nitrato di ammonio (ad es. 75 mmol/L)



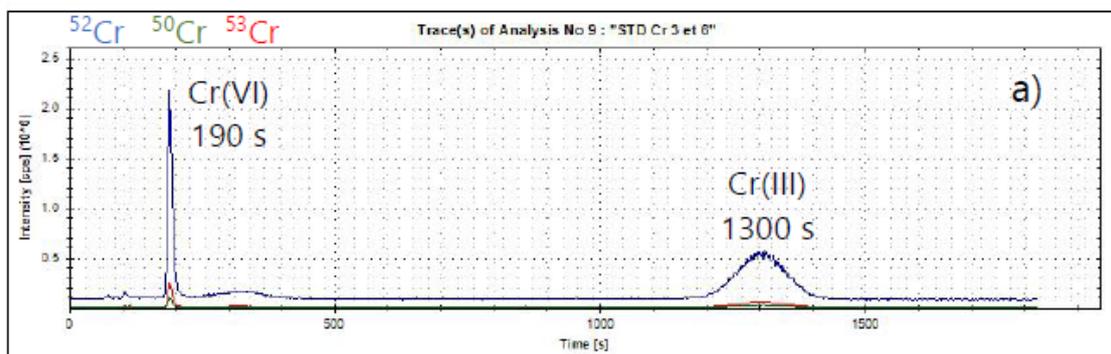
Ai fini della speciazione del cromo e non della sola determinazione del cromo esavalente, il controllo del pH è fondamentale. Come si nota dalla figura precedente che riporta la distribuzione delle specie di cromo al variare del pH, c'è solo una piccola finestra di pH (indicata dalla zona ombreggiata) all'interno della quale sia il Cr(III) che il Cr(VI) sono presenti in forma ionica. A pH superiore a 4, il Cr(III) forma idrossido-acqua-complessi insolubili; a pH inferiori a 2 si presenta la formazione della specie H_2CrO_4 che è un agente fortemente ossidante e potrebbe dar vita a conversione Cr(VI)-Cr(III).

In relazione alle fasi mobili, poi, l'impiego di soluzioni di nitrato di ammonio invece di altre fa sì che, mediante lo scambio al soppressore elettrochimico dell'ammonio con lo ione idronio, la fase mobile arrivi all'ICP come soluzione di acido nitrico, idonea a non permettere la precipitazione di sali nel sistema ICP-MS ed in condizioni di pH tali da non danneggiare oltre il dovuto i coni dell'ICP-MS.

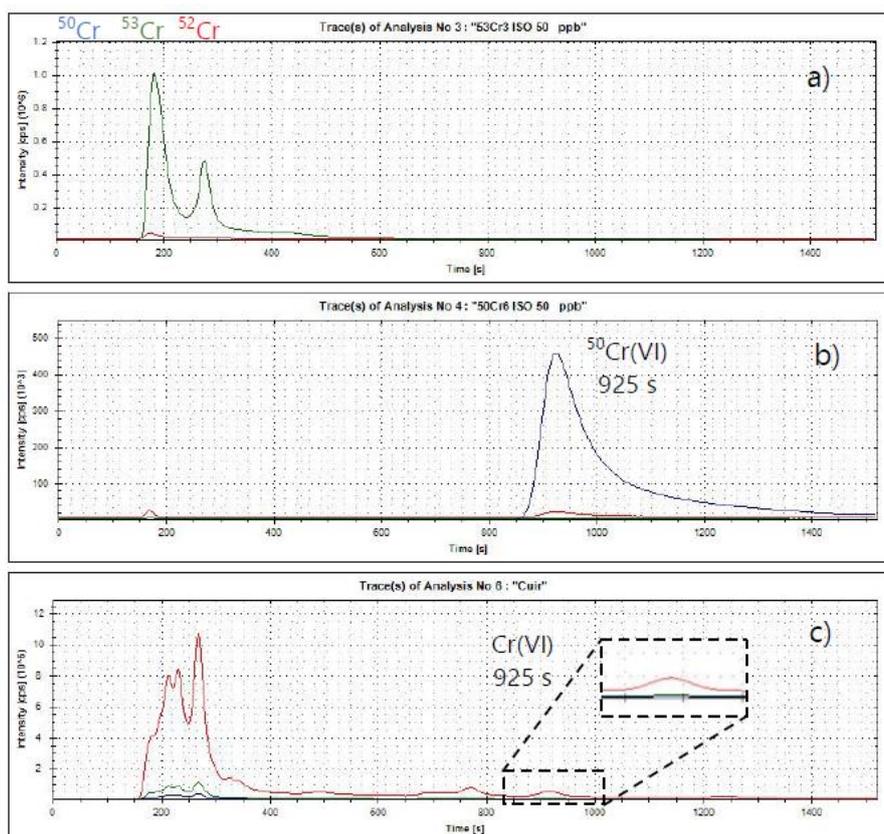
La velocità di flusso in uscita dal cromatografo, dipendente dal dimensionamento e dalla capacità di separazione della colonna, può, nell'eventualità, essere adeguato alle necessità di flusso di nebulizzazione dell'ICP mediante un flusso aggiuntivo di acqua o soluzione acida gestito da una pompa peristaltica supplementare.

All'ICP-MS viene effettuata, infine, la identificazione delle diverse specie e la loro quantificazione, attraverso un segnale che, a parità di concentrazione di analita in esame, è di entità maggiore rispetto all'assorbimento UV di uno spettrofotometro; quindi, permette di raggiungere limiti di rilevazione e quantificazione più bassi.

Durante l'arrivo della fase mobile dal cromatografo ionico, ad intervalli dettati dallo scan-time strumentale impostato, somma dei dwell-time dedicati ai singoli ioni, viene registrata l'intensità dei singoli segnali ottenendo così un cromatogramma, come riportato dalla figura seguente per una soluzione di Cr(VI) and Cr(III) a 50 ppb.



La figura seguente riporta i cromatogrammi di 50 ppb di ⁵³Cr(III), 50 ppb di ⁵⁰Cr(VI) ed estratto di cuoio, tutti ottenuti secondo la ISO 17075.



La letteratura scientifica riporta dati interessanti di performance di tale procedura analitica, sia in termini di Limite di Rilevabilità che di precisione, fermo restando che l'adozione di tale tecnica di prova debba essere supportata da ulteriore valutazione di confronto interlaboratorio in ambito della competente Commissione CEN TC 289, da cui derivare anche l'effettivo Limite di Quantificazione del metodo adottabile in ambito normativo.

Riferimenti bibliografici

UNI EN ISO 17075-1:2017

Cuoio - Determinazione chimica del contenuto di cromo (VI) nel cuoio - Parte 1: Metodo colorimetrico

UNI EN ISO 17075-2:2017

Cuoio - Determinazione chimica del contenuto di cromo (VI) nel cuoio - Parte 2: Metodo cromatografico

Mónica Gisel Arellano Sánchez. Chromium speciation in leather by ion chromatography coupled with molecular and elemental mass spectrometry. Analytical chemistry. Normandie Université, 2022. English. NNT : 2022NORMIR23.

Hagendorfer, H.; Goessler, W. Separation of Chromium(III) and Chromium(VI) by Ion Chromatography and an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer as Element-Selective Detector. *Talanta*, 2008, 76 (3), 656–661. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.010>