

Determinazione dei metalli nel cuoio

Caracciolo D.

*Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti
(Azienda Speciale della Camera di Commercio di Napoli)*

Parte 1: Determinazione dei metalli estraibili nel cuoio mediante UNI 10889 e UNI EN ISO 17072-1

Per la determinazione dei metalli estraibili dal cuoio, esistono due norme a cui, ad oggi, è possibile ricondurre:

- La Norma Italiana UNI 10889 (Luglio 2000): Metodo per la determinazione di metalli su estratto con soluzione di sudore artificiale
- La Norma Europea UNI EN ISO 17072-1 (Aprile 2011): Determinazione chimica del contenuto di metalli. Parte 1: Metalli estraibili

La norma italiana UNI 10889, definisce un metodo per la determinazione nel cuoio del contenuto di alcuni metalli su estratto con soluzione di sudore artificiale. Essa si basa sulla estrazione con soluzione di sudore artificiale a temperatura ambiente di metalli dal cuoio. Circa dieci grammi di cuoio molito vengono posti a contatto con 500 ml di soluzione di sudore artificiale, il tutto pari ad un rapporto solido:liquido 1:50, per tre ore, in agitazione mediante agitatore rotante, a temperatura ambiente. La soluzione, una volta filtrata con carta da filtro e poi sottovuoto con membrana da 0.45 μm , viene analizzata mediante Spettroscopia di Emissione atomica oppure Spettroscopia di Assorbimento atomico.

Il metodo di prova prevede la possibilità di utilizzo sia di una soluzione di sudore artificiale acido, che una soluzione di sudore artificiale alcalino. La soluzione di sudore artificiale acido viene preparata pesando 0.5 grammi di cloridrato di L-istidina monoidrato, 5 grammi di cloruro di sodio, 2.2 grammi di sodio diidrogeno ortofosfato diidrato il tutto sciolto in 1 litro di acqua distillata. Si porta poi a volume previa regolazione del pH a 5.5 mediante idrossido di sodio 0.1 M.

La soluzione di sudore artificiale alcalino viene preparata pesando 0.5 grammi di cloridrato di L-istidina monoidrato, 5 grammi di cloruro di sodio, 5 grammi di sodio idrogeno ortofosfato dodecaidrato il tutto sciolto in 1 litro di acqua distillata. Si porta poi a volume previa regolazione del pH a 8 mediante idrossido di sodio 0.1 M.

La norma europea UNI EN ISO 17072-1 definisce ugualmente un metodo per la determinazione del contenuto di metalli estraibili dal cuoio. È richiesta l'estrazione dei metalli dal cuoio mediante soluzione di sudore artificiale a pH 5,5 mediante contatto tra il cuoio e la soluzione

protratta per quattro ore in un bagno termostatico a 37°C, sotto leggera agitazione.

Anche in questo caso, il filtrato può essere analizzato mediante Spettroscopia di emissione atomica (ICP-AES), Spettroscopia di assorbimento atomico (AAS), e in aggiunta, rispetto alla UNI 10889, la Spettroscopia di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) e Spettroscopia di fluorescenza atomica (SFA) per la determinazione del mercurio.

Il metodo UNI EN ISO 17072-1 prevede l'utilizzo di una soluzione di sudore artificiale che deve essere preparata di fresco ogni giorno in cui venga utilizzata e che contenga 0.5 grammi di L-istidina monoidrato, 5 grammi di cloruro di sodio, 2.2 grammi di sodio diidrogeno ortofosfato diidrato. Si porta poi a volume previa regolazione del pH a 5.5 mediante idrossido di sodio 0.1 M.

Si pesano circa due grammi di cuoio molito in una beuta e con la pipetta vengono aggiunti 100 ml di soluzione di sudore artificiale acido, utilizzando quindi un rapporto solido:liquido pari a 1:50. Il tutto viene immerso in un bagno termostatico a 37°C per quattro ore mentre viene agitato manualmente. Successivamente si filtra l'estratto con carta da filtro prima e con membrana da 0.45 µm poi. Per la misura diretta degli elementi una parte dell'estratto viene additivata con acido nitrico considerando poi il fattore di diluizione.

La soluzione viene analizzata mediante Spettroscopia di Emissione atomica oppure Spettroscopia di Assorbimento atomico, la Spettroscopia di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) e Spettroscopia di fluorescenza atomica (SFA) per la determinazione del mercurio.

Ad alcuni campioni di cuoio additivati con piombo, sono state applicate le estrazioni sia secondo la Norma Italiana UNI 10889 con sudore artificiale acido e con sudore artificiale alcalino, che secondo la Norma Europea UNI EN ISO 17072-1.

Per il campione A di seguito si riportano i valori del piombo estratto con sudore artificiale acido e alcalino della norma UNI 10889 e UNI EN ISO 17072-1.

Il campione A è stato molito e sono state eseguite 5 prove di estrazione.

Tabella 1 - Determinazione del Piombo nel Campione A mediante ICP-AES Plasma (lunghezza d'onda = 220,353 µm)

CAMPIONE A	Sudore Artificiale Acido UNI 10889	Sudore Artificiale Alcalino UNI 10889	Sudore Artificiale Acido UNI EN ISO 17072-1
Piombo	mg/kg	mg/kg	mg/kg
A.1	0.70	0.50	1.18
A.2	0.63	0.51	1.19
A.3	0.74	0.50	1.15
A.4	0.73	0.51	0.94
A.5	0.73	0.48	1.12
Valore medio	0.71	0.50	1.12

Per questi campioni non è stato necessario procedere alla mineralizzazione dell'aliquota di estratto perché dopo filtrazione su 0.45 µm gli estratti si presentavano limpidi.

Come si può notare, la quantificazione del piombo nel campione di cuoio estratto con la soluzione di sudore artificiale acido della Norma UNI 10889 ha un valore medio pari a 0.71 mg/kg, mentre nel caso dell'estrazione con la soluzione artificiale alcalino della Norma UNI 10889, il valore medio risulta di 0.50 mg/kg. Tra le due soluzioni di sudore artificiale della Norma UNI 10889 si nota l'efficienza minore della soluzione di sudore artificiale alcalino nell'estrarre il metallo preso in considerazione, il piombo.

Confrontando entrambi i valori ottenuti tramite estrazione mediante UNI 10889, con la media dei risultati ottenuti mediante Norma UNI EN ISO 17072-1 si può notare come quest'ultima sfruttando la temperatura del bagno termostatico e il maggior tempo di estrazione, ottenga risultati paragonabili circa al doppio della concentrazione dell'estrazione mediante UNI 10889. Dal valore più basso di estrazione ottenuto con la soluzione di sudore artificiale alcalino si osserva che l'estrazione migliora del 42%, e nel caso della Norma 17072-1 si ha rispetto l'estrazione con sudore alcalino un miglioramento nell'estrazione pari al 122%.

Per il campione B si riportano di seguito i valori del piombo estratto con sudore artificiale acido e alcalino da norma UNI 10889 e UNI EN ISO 17072-1.

Il campione B è stato molito e sono state eseguite 5 prove di estrazione.

Tabella 2 - Determinazione del Piombo nel Campione B mediante ICP-AES Plasma (lunghezza d'onda = 220,353 µm)

CAMPIONE B	Sudore Artificiale Acido UNI 10889	Sudore Artificiale Alcalino UNI 10889	Sudore Artificiale Acido UNI EN ISO 17072-1
Piombo	mg/kg	mg/kg	mg/kg
B.1	8.74	8.31	24.69
B.2	9.36	8.27	29.09
B.3	8.49	7.99	36.97
B.4	9.54	8.41	26.57
B.5	9.73	8.64	33.47
Valore medio	9.17	8.32	30.56

Per questi campioni non è stato necessario procedere alla mineralizzazione dell'aliquota di estratto perché dopo filtrazione su 0.45 µm gli estratti si presentavano limpidi.

Come si può notare, la quantificazione del piombo nel campione di cuoio estratto con la soluzione di sudore artificiale acido della Norma UNI 10889, ha un valore medio pari a 9.17 mg/kg, mentre nel caso dell'estrazione con la soluzione artificiale alcalino della Norma UNI

10889, il valore medio risulta di 8.32 mg/kg. Tra le due soluzioni di sudore artificiale della Norma UNI 10889 si nota l'efficienza minore della soluzione di sudore artificiale alcalino nell'estrarre il metallo preso in considerazione, il piombo, valore pari a circa il 10%.

Confrontando entrambi i valori ottenuti tramite estrazione mediante UNI 10889, con la media dei risultati ottenuti mediante Norma UNI EN ISO 17072-1 si può notare come quest'ultima per effetto della temperatura del bagno termostatico e del maggior tempo di estrazione, ottenga risultati circa quattro volte superiori alla concentrazione dell'estrazione mediante UNI 10889, valore medio pari a 30.56 mg/kg, presentando, rispetto all'estrazione con sudore alcalino, un miglioramento nell'estrazione pari al 267%.

Dai risultati ottenuti si può prevedere lo stesso comportamento anche per gli altri metalli presenti nel cuoio. Da quanto sinora esposto, si evince che i valori ottenuti applicando la Norma UNI 10889 e la Norma UNI EN ISO 17072-1 non possono essere confrontati.

Parte 2: Determinazione dei metalli totali nel cuoio mediante UNI 10887 e UNI EN ISO 17072-2

Per la determinazione dei metalli totali nel cuoio, esistono due norme a cui, ad oggi, è possibile ricondurre:

- La Norma Italiana UNI 10887 (Luglio 2000): Metodo per la determinazione del contenuto di alcuni metalli
- La Norma Europea UNI EN ISO 17072-2 (Aprile 2011): Determinazione chimica del contenuto di metalli. Parte 2: Contenuto Totale di metallo

La norma italiana UNI 10887 definisce un metodo per la determinazione del contenuto di alcuni metalli nel cuoio. Essa si basa sulla mineralizzazione completa del cuoio mediante una miscela ternaria di acidi a caldo. Il residuo viene poi ripreso con acqua e analizzato mediante Spettroscopia di Emissione atomica oppure Spettroscopia di Assorbimento atomico. La miscela ternaria è composta da acido nitrico, acido solforico e acido perclorico in rapporto 3:1:1.

La procedura da seguire per mineralizzare il campione di cuoio consiste nel pesare circa 1 grammo di cuoio molito, trasferire il campione in un pallone a collo lungo (Kjeldahl) a cui vengono aggiunti 30 ml di miscela ternaria di acidi. Si avvia il riscaldamento e, a produzione di fumi di ipoazotite terminata, si potrà considerare completa la mineralizzazione. Si riprende poi con acqua distillata e si porta ad un volume noto e si analizza mediante strumentazione che può essere sia la spettrometria di emissione atomica che di assorbimento atomico.

La norma europea UNI EN ISO 17072-2 definisce ugualmente un metodo per la determinazione del contenuto totale di metalli presenti nel cuoio. È richiesta sia la mineralizzazione mediante miscela ternaria di acidi a caldo, come previsto nella UNI 10887, che la mineralizzazione mediante digestore a microonde (Microwave-assisted digestion MAD).

Anche in questo caso, il residuo può essere ripreso e analizzato mediante Spettroscopia di emissione atomica (ICP-AES), Spettroscopia di assorbimento atomico (AAS), e in aggiunta, rispetto alla UNI 10887, la Spettroscopia di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) e Spettroscopia di fluorescenza atomica (SFA).

Il metodo UNI EN ISO 17072-2, per la digestione mediante digestore a microonde, rimanda alla norma UNI EN 14602: Metodi di prova per la valutazione dei criteri ecologici.

Al paragrafo 5.2.2.4.2 della Norma UNI EN 14602 si fa riferimento alla mineralizzazione a microonde, in cui si prevede l'inserimento di circa 1 grammo di campione di cuoio sminuzzato nel reattore a cui viene aggiunta un'aliquota di 5 ml di acqua demineralizzata più una seconda aliquota di 5 ml formata per 1/3 da acido nitrico e 2/3 da acido cloridrico concentrati; a questo punto si avviano i cicli di digestione e una volta finiti si trasferisce la soluzione finale in un matraccio tarato.

Sono state effettuate delle prove, al digestore a microonde, per mineralizzare le stesse pelli con miscele diverse. La casa produttrice del digestore suggerisce di sostituire l'acido solforico con acido cloridrico oppure acqua ossigenata facendo delle prove.

Sono stati mineralizzati i campioni di cuoio con:

1. acido nitrico e acido cloridrico in rapporto 1:3
2. acido nitrico e acqua ossigenata in rapporto 4:1
3. acido nitrico, acqua ossigenata e acido fluoridrico in rapporto 4:1:0.2

Sono state effettuate altresì prove con miscele contenenti acidi diversi e ancora altre con gli acidi di cui sopra ma in rapporti diversi che non hanno portato a risultati soddisfacenti poiché a fine mineralizzazione si notava la non completa digestione del campione, lasciando un corpo di fondo che precipitava dopo il recupero nel matraccio, e in altri casi la presenza di piccole parti di cuoio ancora indisciolte.

Nel caso delle miscele di cui si riportano i risultati in tabella ciò non avveniva per questo si è preferito procedere con la lettura in ICP-AES dei campioni ben mineralizzati.

Di seguito si riportano i risultati ottenuti dalla mineralizzazione mediante digestore a microonde di un campione a cui è stato aggiunto del piombo per poter studiare il migliore recupero del metallo con le miscele utilizzate.

Tabella 1 - Determinazione del Piombo nel Campione A mediante ICP-AES Plasma (lunghezza d'onda = 220,353 µm)

CAMPIONE A	mg/kg	mg/kg	mg/kg	Valore medio mg/kg
Mineralizzazione con HNO ₃ : HCl (1:3)	173.1	136.8	139.8	149.9
Mineralizzazione con HNO ₃ : H ₂ O ₂ (4:1)	137.1	151.8	154.2	147.7
Mineralizzazione con HNO ₃ : H ₂ O ₂ : HF (4:1:0.2)	158.8	155.9	159.1	157.9

Come si può notare, la quantificazione del piombo nel campione di cuoio mineralizzato con la miscela di acido nitrico e acido cloridrico in rapporto 1:3 ha un valore medio pari a 149.9 mg/kg, mentre nel secondo caso, utilizzando la miscela di acido nitrico e acqua ossigenata in rapporto 4:1 il valore medio risulta di 147.7 mg/kg. Tali valori tra di loro variano dell'1.5 % quindi valore che potrebbe rientrare nell'errore di misura della metodica applicata.

Invece, nel terzo caso, mineralizzando con una miscela ternaria formata da acido nitrico, acqua ossigenata e acido fluoridrico in rapporto 4:1:0.2, grazie all'aggiunta di una piccola quantità di acido fluoridrico si hanno risultati che portano ad un aumento di circa il 7% di recupero del metallo da ricercare, dovuto ad una migliore mineralizzazione del campione.

È chiaro che l'aggiunta di acido fluoridrico alla miscela fa sì che la soluzione ottenuta risulti totalmente limpida con la totale assenza di particelle in soluzione.

L'aggiunta di acido fluoridrico obbliga però l'operatore a non utilizzare vetro durante il recupero del campione ma l'esclusivo utilizzo di attrezzatura da laboratorio in plastica.

La strumentazione di conseguenza dovrà essere dotata di kit inerte per l'introduzione di campione contenente acido fluoridrico, anche se le concentrazioni in acido fluoridrico così basse potrebbero avere solo effetto positivi per la pulizia dello strumento.

Allo stesso campione sono state effettuate delle mineralizzazioni secondo la procedura del pallone a collo lungo (Kjeldahl) a caldo con le miscele formate da acido nitrico, acido solforico e acido perclorico e anche la miscela mineralizzante formata da acido nitrico, acido cloridrico e acido perclorico:

1. acido nitrico, acido solforico e acido perclorico 3:1:1
2. acido nitrico, acido cloridrico e acido perclorico 3:1:1

Tabella 2 - Determinazione del Piombo nel Campione A mediante ICP-AES Plasma (lunghezza d'onda = 220,353 µm)

CAMPIONE A	mg/kg	mg/kg	mg/kg	Valore medio mg/kg
Mineralizzazione con $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HClO}_4$ (3:1:1)	87.5	76.4	94.8	86.2
Mineralizzazione con $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{HClO}_4$ (3:1:1)	152.9	162.1	159.1	158.0

Come si può notare con la miscela acido nitrico, acido solforico e acido perclorico prevista dalla UNI 10887 si hanno valori di concentrazione del piombo pari quasi alla metà dello stesso campione di cuoio mineralizzato con la miscela acido nitrico, acido cloridrico e acido perclorico.

Ciò è dovuto alla presenza dell'acido solforico che con il piombo forma il solfato di piombo, insolubile in ambiente acido e in acqua; esso precipita sotto forma di cristalli bianchi e, una volta filtrato, non può essere rilevato dalla strumentazione con cui viene effettuata la determinazione quali-quantitativa.

Mentre nel metodo di prova UNI EN ISO 17072-2 al punto 6.5 come nota viene suggerito per la determinazione del piombo, di sostituire l'acido solforico con acido cloridrico, nel metodo di prova UNI 10887 non c'è alcun riferimento a questa problematica.

È stato riscontrato talvolta che, per eccessivo riscaldamento del pallone a collo lungo (Kjeldahl) e per la presenza di calcio nelle pelli, si formi il solfato di calcio dovuto alla presenza di acido solforico nella miscela ternaria. In questo caso può verificarsi la formazione di solfato di calcio insolubile, il quale precipitando, può anche adsorbire metalli dalla soluzione acida, e dare dei risultati falsati nella quantificazione dei metalli. Per questo è preferibile ripetere la mineralizzazione nel caso in cui si formi precipitato, evitando l'eccessivo e prolungato riscaldamento del Kjeldahl, ma consentendo la completa mineralizzazione del cuoio.