ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΙΒΑΡΟΤΗΤΑΣ, ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ Cr(VI), ΣΕ ΔΕΡΜΑΤΙΝΑ ΕΙΔΗ

Τ. Τογκαλίδου, Α. Παπαγεωργίου, Μ. Στασινοπούλου, Ε. Λαμπή
Αν. Τσόχα 16, 11521, Αθήνα, Γενικό Χημείο του Κράτους, Β΄ Χημική Υπηρεσία Αθηνών, Εργαστήριο Πρώτων Υλών και Βιομηχανικών Προϊόντων
e-mail: t.togkalidou@gcsl.gr

Περίληψη

Το 15% των καταναλωτικών αγαθών, που ανακοινώθηκαν με χημικούς κινδύνους στο Ευρωπαϊκό Σύστημα Έγκαιρης Προειδοποίησης Επικίνδυνων Προϊόντων (μη Εδώδιμων) –RAPEX, για τα έτη 2015, 2016,και 2017, αφορούσε την περιεκτικότητα σε εξασθενές χρώμιο σε δερμάτινα είδη όπως είδη ρουχισμού και υπόδησης, είδη προστατευτικού εξοπλισμού και άθλησης και αναψυχής. Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου σε δερμάτινα είδη οφείλεται στη χρήση αλάτων χρωμίου κατά τη δέψη του δέρματος, και σε βαφικές ουσίες με βάση το χρώμιο. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, και του Διεθνούς Οργανισμού Έρευνας για τον Καρκίνο, το εξασθενές χρώμιο ταξινομείται ως ουσία καρκινογένεσης στον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, το εξασθενές χρώμιο προκαλεί δερματική αλλεργία, και αποτελεί την τρίτη συχνότερα ευρισκόμενη αλλεργία σχετιζόμενη με μεταλλικά στοιχεία, (μετά το νικέλιο και κοβάλτιο), και επηρεάζει το 0.2-0.7% του γενικού πληθυσμού.

Το Γενικό Χημείο του Κράτους με επιθεωρήσεις και εργαστηριακούς ελέγχους έχει την αρμοδιότητα, της εποπτείας της Ελληνικής Αγοράς στα καταναλωτικά προϊόντα ώστε να εξασφαλίζεται ότι πληρούν προδιαγραφές που παρέχουν υψηλό επίπεδο προστασίας της υγείας και της ασφάλειας των καταναλωτών, στον τομέα των χημικών κινδύνων στα πλαίσια των Κανονισμών (ΕΚ) αριθ. 765/2008 και αριθ. 1907/2006.

Το Εργαστήριο Πρώτων Υλών και Βιομηχανικών Προϊόντων της Β΄ΧΥ Αθηνών του ΓΧΚ διενεργεί τους εργαστηριακούς ελέγχους για τον προσδιορισμό τους εξασθενούς χρωμίου σε δερμάτινα είδη για την αξιολόγηση της συμμόρφωσής τους με τους περιορισμούς του Κανονισμού1907/2006, Παράρτημα XVII, Καταχώριση 47 παράγραφοι 5 και 6. Το εργαστήριο προχώρησε στην επικύρωση φασματοφωτομετρικής μεθόδου που βασίζεται στο πρότυπο EN ISO 17075-1:2017, με στόχο τη διαπίστευση της αφού διερεύνησε τη στιβαρότητα της μεθόδου ως προς τη διακύμανση κρίσιμων παραγόντων. Έγινε εκτίμηση της ενδιάμεσης πιστότητας, και της αβεβαιότητας ως συνδυασμένη αβεβαιότητα (κυρίως τύπου Β), για όλα τα στάδια του προσδιορισμού (εκχύλιση, διήθηση, εκχύλιση στερεάς φάσης, συμπλοκοποίηση, φωτομετρικός προσδιορισμός) και προσδιορίσθηκαν τα όρια συμμόρφωσης ειδικά για το νομοθετικό όριο των 3mg Cr(VI)/Kg ξηρού δέρματος που έχει θεσπιστεί ως το όριο ποσοτικού προσδιορισμού της πρότυπης μεθόδου. Προσδιορίσθηκε το όριο ανίχνευσης και όριο ποσοτικού προσδιορισμού της μεθόδου ως 0.4 και 1.3 mg Cr(VI)/Kg ξηρού δέρματος αντίστοιχα.

Λέξεις-Κλειδιά: UV-VIS, εξασθενές χρώμιο, δερμάτινα είδη, δερματική αλλεργία, εκτίμηση αβεβαιότητας

Abstract

A percentage of 15%, from the consumer goods that have been declared as dangerous with chemical risks in the European RAPEX (Rapid Alert System for dangerous non-food products) for years 2015, 2016, and 2017, concerned unacceptable content of hexavalent chromium in leather or leather containing goods such as clothing, textile, shoes, protective equipment and leisure and athletics goods. The presence of hexavalent chromium in leather goods is mainly due to the use of chromium salts for leather tanning and also due to chromate pigments for leather dyeing. According to the monographs of World Health Organisation and International Agency for Research on Cancer, the hexavalent chromium is classified as carcinogenic for humans. Additionally the hexavalent chromium is causing skin allergies and is the third most common cause of allergy related to metallic compounds (following Nickel and cobalt metal allergies) and may affect the 0.2-0.7% of the general population.

The General Chemical State Laboratory by designing and conducting audits, and laboratory tests has the authority of surveillance of Greek Market and consumer goods for assessing their conformity to requirements that provide a high level of protection of public interests such as health and safety, and environment protection in the area of chemical risks under the Regulations (EC) No 765/2008 and (EC) No 1907/2006.

The Raw Materials and Industrial Goods Laboratory of the B΄ Athens Chemical Service of GCSL is conducting the laboratory tests to determine the hexavalent chromium content of leather goods and their conformity to restrictions of Regulation (EC) No 1907/2006 Annex XVII Entry 47 paragraph 5 and 6. The laboratory has proceeded in validating the spectrophotometric standard method ENISO 17075, in order to receive accreditation after determining the robustness of the method to variation of critical aspects of the procedure. There was the estimation of short term intermediate precision and uncertainty as combined uncertainty (mainly of type B) for the multiple stages of the determination (extraction, filtering, solid phase extraction, complex reaction, and photometric measurement) and the limits of conformity were suggested for the legal limit of 3mg Cr(VI)/Kg dry leather that has been set as the limit of quantification of the standard method. The limit of detection and quantification for the applied methods has been assessed to be 0.4 and 1.3mg Cr(VI)/Kgξ of dry leather respectively.

Key-words: UV-VIS, hexavalent chromium, leather goods, skin allergy, uncertainty estimation

1. Εισαγωγή – Νομοθετικό Πλαίσιο- Διαπίστευση

1.1 Έλεγχοι καταναλωτικών αγαθών για χημικούς κινδύνους

Στην Ευρωπαϊκή Κοινότητα για την προστασία των καταναλωτών έναντι των χημικών κινδύνων σε χημικές ουσίες, μείγματα άλλα και σε αντικείμενα εφαρμόζεται ο Ευρωπαϊκός Κανονισμός 1907/2006 όπως ισχύει με τις τροποποιήσεις του. Στο Παράρτημα XVIIτου Κανονισμού ορίζονται περιορισμοί για 67 χημικές ουσίες, μίγματα ή ομάδες ουσιών. Το Γενικό Χημείο του Κράτους είναι η αρμόδια αρχή για την διεξαγωγή των ελέγχων της Ελληνικής Αγοράς ως προς τη συμμόρφωση με το Παράρτημα XVIIτου Κανονισμού σχεδιάζοντας και διενεργώντας τις δειγματοληψίες, ενώ τα εργαστήρια της Β΄ Χημικής Υπηρεσίας Αθηνών διεξάγουν τους απαιτούμενους εργαστηριακούς ελέγχους.

Τα προϊόντα στην Ευρωπαϊκή Αγορά εξετάζονται από τις αρμόδιες εποπτικές αρχές για τη συμμόρφωση τους ως προς τους Ευρωπαϊκούς Κανονισμούς, για την προστασία της υγείας και της ασφάλειας των καταναλωτών από τους πιθανούς κινδύνους που υπάρχουν κατά τη χρήση τους. Τα αποτελέσματα των ελέγχων για τα μη συμμορφούμενα επικίνδυνα αντικείμενα δημοσιεύονται στο σύστημα Έγκαιρης Προειδοποίησης Επικίνδυνων Προϊόντων (μη Εδώδιμων) –RAPEX προκειμένου να υπάρχει ανταλλαγή πληροφόρησης, για τη δέσμευση, και απόσυρση των προϊόντων που διακινούνται στην Κοινοτική Αγορά, καθώς και για την πληροφόρηση των καταναλωτών.

Ειδικά για το 2016 σύμφωνα με την σχετική έκθεση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (European Commission, 2017) το 23% των επικίνδυνων προϊόντων που ανακοινώθηκαν στο σύστημα RAPEX αφορούσε χημικούς κινδύνους, ενώ οι υπόλοιποι κυριότεροι κίνδυνοί ήταν οι κίνδυνοι τραυματισμού (25%), πνιγμού (14%), ηλεκτροπληξίας (11%), πυρκαγιάς (9%). Επίσης, για τα έτη 2015, 2016, και 2017 το 15% των καταναλωτικών αγαθών που ανακοινώθηκαν να ενέχουν χημικούς κινδύνους, αφορούσαν την ανίχνευση εξασθενούς χρωμίου σε δερμάτινα είδη.

Ειδικότερα για το εξασθενές χρώμιο σε δερμάτινα είδη υπάρχει ο περιορισμός σύμφωνα με την Καταχώριση 47 παράγραφοι 5 και 6 του Παραρτήματος XVII του Κανονισμού 1907/2006 σύμφωνα με την τροποποίηση του με τον Κανονισμού (ΕΕ) αριθ. 301/2014. Ο περιορισμός αυτός ορίζει ότι τα δερμάτινα είδη και τα είδη με δερμάτινα μέρη που έρχονται σε επαφή με την επιδερμίδα δεν διατίθενται στην αγορά όταν περιέχουν εξασθενές χρώμιο σε συγκεντρώσεις ίσες ή μεγαλύτερες από 3 mg/kg (0,0003 % κατά βάρος) επί του συνολικού ξηρού βάρους του δέρματος. Οι έλεγχοι εφαρμόζονται σε δερμάτινα είδη και είδη που έχουν δερμάτινα μέρη όπως είδη ρουχισμού και υπόδησης, είδη προστατευτικού εξοπλισμού και άθλησης και αναψυχής (δερμάτινα γάντια) που διατίθενται στο εμπόριο ή εισάγονται από τρίτες χώρες.

Τα Εργαστήρια του ΓΧΚ στα πλαίσια των ελέγχων της αρμοδιότητας τους εφαρμόζουν πρότυπες αναγνωρισμένες και διαπιστευμένες μεθόδους, για τη διασφάλιση αναγνώρισης και για την εναρμόνιση των πρακτικών των Κρατών Μελών. Το Εργαστήριο Πρώτων Υλών Βιομηχανικών Προϊόντων της Β΄ ΧΥ Αθηνών του ΓΧΚ για τους εργαστηριακούς ελέγχους των δερμάτινων ειδών εφάρμοσε και επικύρωσε την πρότυπη μέθοδο ΕΛΟΤ ΕΝ ISO 17075.1:2017 για τον προσδιορισμό εξασθενούς χρωμίου με φωτομετρική μέθοδο και έλαβε τη διαπίστευση της μεθόδου από τον ΕΣΥΔ.

2. Προέλευση εξασθενούς χρωμίου σε δερμάτινα είδη

Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου σε δερμάτινα είδη οφείλεται στη χρήση αλάτων χρωμίου κατά τη δέψη του δέρματος, και σε βαφικές ουσίες με βάση το χρώμιο.

2.1 Δέψη δέρματος με τη χρήση αλάτων του τρισθενούς χρωμίου και μετατροπή σε εξασθενές χρώμιο

Κατά την κατεργασία για την παραγωγή δέρματος και κυρίως κατά την δέψη που είναι η σκλήρυνση των ψιλών του δέρματος (δορές μετά την αφαίρεση του τριχώματος) χρησιμοποιούνται εκτός από φυσικούς δεψικούς παράγοντες, άλατα χρωμίου ή άλλων ουσιών, όπως άλατα αλουμινίου, σιδήρου, πυριτικά άλατα, αλδεΰδες ή άλλοι συνθετικοί σκληρυντικοί παράγοντες. Η δέψη του δέρματος με άλατα χρωμίου είναι η κύρια κατεργασία δέψης παγκοσμίως, ενώ έχει υπολογισθεί ότι το 90% της παγκόσμιας παραγωγής δέρματος υφίσταται δέψη με άλατα τρισθενούς χρωμίου (Sundar et al. 2002). Κατά την κατεργασία εφαρμόζεται συνήθως η μέθοδος που βασίζεται στην αντίδραση

μεταξύ της ψίλας και ένυδρου βασικού θειικού άλατος του τρισθενούς χρωμίου όπως το θειικό χρώμιο. Η δέψη με άλατα χρωμίου είναι ταχύτερη από τη δέψη με φυτικές ταννίνες και τα δέρματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην τάση και είναι ιδανικά για δερμάτινες είδη.

Καθώς λοιπόν συνήθως χρησιμοποιούνται άλατα τρισθενούς και όχι εξασθενούς χρωμίου η ανίχνευση του εξασθενούς χρωμίου, προκύπτει καθώς υπάρχει επιπλέον μηχανισμός σχηματισμού εξασθενούς χρωμίου από το τρισθενές χρώμιο. Ο μηχανισμός αυτός έχει προταθεί σε διάφορες πρωτότυπες ερευνητικές εργασίες, χωρίς να έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά. Ο μηχανισμός σχετίζεται με την οξείδωση ακόρεστων λιπαρών ουσιών. Από τα ακόρεστα λίπη με την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, θερμότητας, ή άλλων χημικών ουσιών του δέρματος, δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες που αντιδρούν με το οξυγόνο και παράγουν έντονα οξειδωτικές ουσίες. Οι οξειδωτικές ουσίες οδηγούν στη μετατροπή του τρισθενούς σε εξασθενές χρώμιο.

2.2 Προέλευση Εξασθενούς Χρωμίου - Παρουσία χρωμίου σε συνθετικές βαφές.

Σύμφωνα με την έκθεση Chrom6Less 2005, της Ευρωπαϊκής Επιτροπής μεταξύ των συνθετικών βαφικών προϊόντων του δέρματος υπάρχουν τρεις βαφικές ουσίες με βάση το εξασθενές χρώμιο. Οι ουσίες αυτές είναι ο χρωμικός μόλυβδος (C.I. 77600 Pigment Yellow 34), ο θειοχρωμικός μόλυβδος, κίτρινος (C.I. 77603 Pigment Yellow 34), και ο θειικός, μολυβδαινικός και χρωμικός μόλυβδος, ερυθρός, (C.I. 77605 Pigment Red 104). Σύμφωνα με την Έκθεση του ECHA, 2011, οι δύο ουσίες θειοχρωμικός μόλυβδος, κίτρινος, και θειικός, μολυβδαινικός και χρωμικός μόλυβδος, ερυθρός, παράγονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση σε ποσότητες 30000 τόνων ετησίως.

Αν και οι βαφικές αυτές ουσίες, είναι σχεδόν αδιάλυτες στο νερό, οι μικρές ποσότητες εξασθενούς χρωμίου που απελευθερώνονται, μπορούν να δώσουν ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις κατά την εκχύλιση. Η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου μπορεί να υπερβεί τα 10mg/Kg με χρήση ποσότητας τουλάχιστον 80 γραμμαρίων βαφικού διαλύματος με βαφικά προϊόντα χρωμίου ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας δέρματος. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι στα δέρματα που έχουν υποστεί δέψη με φυτικές ταννίνες και είναι ελεύθερα ουσιών τρισθενούς χρωμίου, αλλά έχουν βαφεί με την ουσία Pigment Yellow 34 (δεν διευκρινίζεται στην μελέτη ποιος εκ των δύο τύπων), μπορεί να ανιχνευτεί εξασθενές χρώμιο (Chrom6less, 2005).

Οι ουσίες αυτές δεν έχουν απαγορευθεί ως βαφικές ουσίες κατά τη βαφή του δέρματος. Οι ουσίες αυτές έχουν όμως καταταγεί στο Παράρτημα XIVτου Κανονισμού 1907/2006 κατά την τροποποίησή του με τον Κανονισμό 125/2012 ως ουσίες που προκαλούν πολύ μεγάλη ανησυχία (Substances of Very High Concern) καθώς είναι καρκινογόνες (κατηγορία 1B) και τοξικές για την αναπαραγωγή (κατηγορία 1A) και για αυτό υπόκεινται σε αδειοδότηση και πρέπει να ελέγχονται επαρκώς και να αντικατασταθούν προοδευτικά από κατάλληλες εναλλακτικές ουσίες ή τεχνολογίες που είναι οικονομικώς και τεχνικώς βιώσιμες.

2.3 Απελευθέρωση χρωμίου από δερμάτινα είδη, και έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε εξασθενές χρώμιο

Η συγκέντρωση του χρωμίου που απελευθερώνεται από τα δερμάτινα είδη, και το σθένος του (τρισθενές ή εξασθενές) είναι σημαντικοί παράγοντες για την αποτίμηση των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία καθώς είναι μεγάλη η διαφορά τοξικότητας του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου.

Σύμφωνα με τα στοιχεία του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO) και του Διεθνούς Οργανισμού Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) το εξασθενές χρώμιο ταξινομείται στο Group 1 τοξικότητας των ουσιών (προκαλούν καρκίνο στον άνθρωπο), ενώ το μεταλλικό χρώμιο και το τρισθενές χρώμιο στο Group 3 τοξικότητας των ουσιών δηλαδή δεν καταχωρούνται ως ουσίες που προκαλούν καρκίνο στον ανθρώπινο οργανισμό. (IARC Monographs, 2009, 2012).

Πέρα από την τοξικότητα του, το εξασθενές χρώμιο σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, προκαλεί δερματική αλλεργία κατά την επαφή, που είναι η τρίτη συχνότερα αλλεργία σχετιζόμενη με μεταλλικά στοιχεία, μετά την αλλεργία σε νικέλιο και κοβάλτιο.

Σύμφωνα με την Έκθεση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων, ECHA 2012, έχει υπολογισθεί ότι το 0.2-0.7% του πληθυσμού της Ευρωπαϊκής Κοινότητας είναι αλλεργικοί στο εξασθενές χρώμιο, ποσοστό που αντιστοιχεί σε 1-3.5 εκατομμύρια ανθρώπων. Έκζεμα και δερματική ευαισθητοποίηση έχουν πρωταρχικά συσχετισθεί με τις άμεσες κυτταροτοξικές ιδιότητες του εξασθενούς χρωμίου ενώ η αλλεργική εξ επαφής δερματίτιδα προκαλείται από την φλεγμονώδη αντίδραση που ενεργοποιεί το ανοσοποιητικό σύστημα. Οι ευαισθητοποιημένοι οργανισμοί εμφανίζουν αλλεργικές δερματικές αντιδράσεις όταν εκτίθενται στο εξασθενές χρώμιο σε συγκεντρώσεις άνω ενός κατωφλίου ευαισθητοποίησης. Το όριο αυτό συνδυαζόμενο και με το όριο ποσοτικοποίησης της πρότυπης μεθόδου που είναι 3mg/Kg έχει υπολογισθεί ότι είναι αποτελεσματικό στο να εμποδίσει την εμφάνιση 80% νέων περιπτώσεων αλλεργίας που προέρχονται από τα δερμάτινα είδη.

3. Μεθοδολογία

Η μέθοδος δοκιμής που εφαρμόσθηκε και επικυρώθηκε, περιγράφει τον τρόπο εργασίας για τον ποσοτικό προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου που εκχυλίζεται από ένα δερμάτινο είδος ένδυσης, υπόδησης, που προορίζεται να έλθει σε άμεση επαφή με το ανθρώπινο δέρμα. Η μέθοδος βασίζεται στην πρότυπη μέθοδο που είναι το πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ ISO 17075.1:2017 το οποίο έχει αναπτυχθεί από την Τεχνική Επιτροπή CEN/TC 289 “Leather”, σε συνεργασία με τη Διεθνή Ένωση των Κοινοτήτων των Τεχνολόγων και Χημικών του Δέρματος (IULTCS).

- Αρχικά γίνεται προετοιμασία του υποδείγματος το οποίο θα ελεγχθεί, με υποδειγματοληψία από το δείγμα και κατάλληλο τεμαχισμό.
- Έπειτα γίνεται εκχύλιση του εξασθενούς χρωμίου από το δέρμα, με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού άλατος που έχει pH μεταξύ 7.5 και 8.0 και ανάδευση υπό ελεγχόμενες συνθήκες για χρονικό διάστημα 3 ωρών.
- Μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης, παραλαμβάνεται με διήθηση χρησιμοποιώντας μεμβράνη διήθησης, το εκχύλισμα του δέρματος (το διάλυμα εκχύλισης με το εκχυλισμένο εξασθενές χρώμιο).
- Το εκχύλισμα του δέρματος περιέχει και άλλες ουσίες του δέρματος (συνήθως έντονου χρώματος) που πιθανόν να παρεμποδίσουν τον φωτομετρικό προσδιορισμό. Για την απομάκρυνση των ουσιών αυτών ακολουθεί εκχύλιση στερεής φάσης με κατάλληλα φυσίγγια (στηλάκια) αντίστροφης φάσης.
- Μετά την απομάκρυνση των ουσιών αυτών, ακολουθεί αντίδραση συμπλοκοποίησης, όπου το εξασθενές χρώμιο οξειδώνει το 1,5-διφαινυλοκαρβαζίδιο (1,5DPC) σε 1,5-διφαινυλοκαρβαζόνη παράγοντας ένα κόκκινο/ιώδες σύμπλοκο το οποίο μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με φωτομετρία σε μήκος κύματος 540nm.

- Με μέτρηση σε φασματοφωτόμετρο UV-VIS (AnalyticJena Specord 250) σε μήκος κύματος 540nm, και με χρήση καμπύλης βαθμονόμησης, προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του δέρματος σε εξασθενές χρώμιο. Σε περίπτωση εκτρεπόμενων δειγμάτων λαμβάνεται και το φάσμα απορρόφησης και συγκρίνεται με το φάσμα απορρόφησης της πρότυπης ουσίας.
- Το αποτέλεσμα διορθώνεται ώστε η περιεκτικότητα να δίνεται επί ξηρής μάζας δέρματος, αφού προσδιορισθούν οι πτητικές ουσίες του δέρματος που εξετάσθηκε.

3.1 Θέματα δειγματοληψίας

Στην περίπτωση δερμάτων που δεν έχουν διαμορφωθεί ακόμα σε είδη ένδυσης ή υπόδησης το δείγμα δοκιμής προκύπτει σύμφωνα με το πρότυπο ISO 2418:2017 "Leather – Chemical, physical and mechanical and fastness tests- Sampling location" όπου καθορίζονται τα σημεία των δορών τα οποία χρησιμοποιούνται για τις χημικές δοκιμές.

Στην περίπτωση που αναλύονται έτοιμα προϊόντα (ενδύματα, υποδήματα, ζώνες), όπου δεν είναι συγκεκριμένη η περιοχή της δειγματοληψίας (όπως με ακρίβεια περιγράφεται στο ISO 2418), θα πρέπει στην έκθεση εξέτασης να δίνονται λεπτομέρειες σχετικά το μέρος του υποδήματος ή του ενδύματος από το οποίο προέρχεται το δείγμα δοκιμής.

Κατα την δειγματοληψία σε προϊόντα που διατίθενται σε ζεύγη, όπως π.χ. υποδήματα και γάντια είναι σύνηθες λόγω της λειτουργίας των γραμμών παραγωγής τα δύο υποδείγματα να μην έχουν τους ίδιους τύπους δέρματος. Θα πρέπει να εξετάζεται κάθε μέρος δέρματος του αριστερού και του δεξιού υποδήματος ως ξεχωριστό υπόδειγμα εκτός και αν προκύπτει από μακροσκοπική παρατήρηση ή άλλη ενόργανη ανάλυση ότι πρόκειται για δέρματα που προέρχονται από την ίδια δορά.

3.2 Σειρά προσθήκης αντιδραστηρίων συμπλοκοποίησης

Καθώς έχει διαπιστωθεί ευαισθησία της μεθόδου στη σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων συμπλοκοποίησης, έγινε σχεδιασμένη μελέτη προσθήκης των αντιδραστηρίων και μελέτη της ανάκτησης. Διερευνήθηκε η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων και οι επιπτώσεις από την καθυστέρηση κατά την προσθήκη μεταξύ των αντιδραστηρίων. Μελετήθηκαν τέσσερις περιπτώσεις (α) Προσθήκη πρώτα οξέος, αμέσως 1,5-DPC, ανάδευση, (όπως περιγράφεται στο πρότυπο (β) Προσθήκη οξέος, ανάδευση, παραμονή για 3-4 λεπτά, προσθήκη 1,5-DPC, (γ) Προσθήκη 1,5-DPC, αμέσως οξέος, ανάδευση,(δ) Προσθήκη 1,5-DPC, ανάδευση, παραμονή για 3-4 λεπτά, προσθήκη οξέος, ανάδευση.Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι ανακτήσεις των προτύπων για διάφορους τύπους προσθήκης:

Πίνακας 1. Προσδιορισμός της επίδρασης της σειράς προσθήκης αντιδραστηρίων στην απόδοση της αντίδρασης συμπλοκοποίησης

Τύπος προσθήκης	Θεωρητική συγκέντρωση (mg/L)	Αριθμός υποδειγμάτων	% ανάκτηση	% Σχετική τυπική απόκλιση
α	0.040	3	100.6	1.56
α	0.048	5	92.0	2.31
α	0.042	6	91.9	1.00
β	0.050	3	85.9	1.16
β	0.042	6	81.5	13.15
γ	0.040	6	91.0	2.07
γ	0.042	6	97.0	4.83
γ	0.042	6	90.0	4.14

Τύπος προσθήκης	Θεωρητική συγκέντρωση (mg/L)	Αριθμός υποδειγμάτων	% ανάκτηση	% Σχετική τυπική απόκλιση
δ	0.042	6	99.4	5.60

Προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα: χαμηλές ανακτήσεις στην περίπτωση (β). Καλές ανακτήσεις στην περίπτωση (α), (γ), και (δ) και μικρές τυπικές αποκλίσεις στην περίπτωση (α). Θα πρέπει να προτιμάται ο τρόπος προσθήκης (α) που προτείνεται στο πρότυπο.

Παρατηρείται ότι η ύπαρξη καθυστέρησης μεταξύ της προσθήκης οξέος και αντιδραστηρίου συμπλοκοποίησης προξενεί μείωση της ανάκτησης σε εμβολιασμένα δείγματα μέχρι και 15-20% από την αναμενόμενη. Η σειρά προσθήκης οξέος και αντιδραστηρίου συμπλοκοποίησης δεν επηρεάζει την ανάκτηση αρκεί τα δύο αντιδραστήρια να προστίθενται σε σύντομο χρονικό διάστημα, να ακολουθεί καλή ανάδευση, και μετά παραμονή σε ηρεμία μέχρι τη μέτρηση.

Θα πρέπει να γίνεται καλή ανάδευση αμέσως μετά τις προσθήκες στα πρώτα 1-2 λεπτά, αλλά μετά θα πρέπει το διάλυμα να παραμένει σε ηρεμία χωρίς ενδιάμεσες αναδεύσεις. Οι αναδεύσεις σχετίζονται με την προσθήκη οξυγόνου στο διάλυμα που μπορεί να αλλάξει την ισορροπία της αντίδρασης.

3.3 Μελέτη κινητικής της αντίδρασης και επίδραση του χρόνου μέτρησης από την παραγωγή του συμπλόκου

Μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης για τις περιπτώσεις α) Προσθήκη πρώτα οξέος, αμέσως 1,5-DPC, ανάδευση, (όπως περιγράφεται στο πρότυπο) β) Προσθήκη 1,5-DPC, αμέσως οξέος, ανάδευση, προκειμένου να προκύψει η διακύμανση της ανάκτησης με το χρόνο, με μέτρηση 15 min μετά την προετοιμασία και εντός του εύρους των ±5 min που ορίζει το πρότυπο.

Στην περίπτωση α) προσδιορίσθηκε η απόδοση της αντίδρασης ως συνάρτηση του χρόνου, και ακολούθως ο κυλιόμενος μέσος όρος και η τυπική απόκλιση για εύρος μετρήσεων 10min (±5min), και 6 min (±3 min). Προκύπτει ότι για εύρος μετρήσεων 10min, μεγαλύτερος μέσος όρος με τη χαμηλότερη διακύμανση είναι για χρόνο μεταξύ 13 και 17min. Η %σχετική τυπική απόκλιση κυμαίνεται μεταξύ 1.5 και 2.5%. Για κυλιόμενο μέσο όρο 6min, η υψηλότερη ανάκτηση με τη χαμηλότερη διακύμανση είναι επίσης μεταξύ 13 και 17min.

Στην περίπτωση β) Προσθήκη 1,5-DPC, αμέσως οξέος, ανάδευση προσδιορίσθηκε η απόδοση της αντίδρασης ως συνάρτηση του χρόνου, και ακολούθως ο κυλιόμενος μέσος όρος και η τυπική απόκλιση για εύρος μετρήσεων 10min (±5min), και 6min (±3min). Προκύπτει ότι για εύρος μετρήσεων 10min μεγαλύτερος μέσος όρος με τη χαμηλότερη διακύμανση είναι για χρόνο μεταξύ 10 και 13min. Η % σχετική τυπική απόκλιση κυμαίνεται μεταξύ 3.4 και 4.2%. Για κυλιόμενο μέσο όρο 6min, η υψηλότερη ανάκτηση με τη χαμηλότερη διακύμανση είναι επίσης μεταξύ 10 και 12min.

Απο τα παραπάνω προκύπτει ότι είναι σημαντική η τήρηση των χρόνων αντίδρασης που ορίζει το πρότυπο και σε κάθε περίπτωση σύμφωνα με την διαδικασία που ακολουθείται κατά τη δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης.

3.4 Προσδιορισμός του συντελεστή ανάκτησης της διαδικασίας.

Ο υπολογισμός του ποσοστού ανάκτησης είναι σημαντικός προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη αναγωγικών παραγόντων στο δέρμα που αποτελεί στοιχείο της κατεργασίας του για την αποτροπή της οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου προς εξασθενές χρώμιο, ή παρεμποδίσεων κατά τον φωτομετρικό προσδιορισμό δηλαδή ύπαρξης παρεμποδίσεων

(ουσιών) που αντιδρούν επιλεκτικά με το αντιδραστήριο συμπλοκοποίησης με αποτέλεσμα να μην ανιχνεύεται εξασθενές χρώμιο.

Η εκχύλιση στερεάς φάσης μπορεί να απομακρύνει εκτός από τις ουσίες που εμποδίζουν τον προσδιορισμό λόγω της χρώσης του διαλύματος και τις ουσίες που παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό λόγω της επιλεκτικής αντίδρασής τους με το αντιδραστήριο συμπλοκοποίησης. Προκειμένου να προσδιορισθεί η αποτελεσματικότητα της, ως προς την απομάκρυνση και των εν λόγω παρεμποδίσεων, υπολογίζεται η ανάκτηση γνωστής ποσότητας εξασθενούς χρωμίου που εμβολιάζεται στον δέρμα. Βέβαια η μειωμένη ανάκτηση μπορεί να οφείλεται και στην ύπαρξη αναγωγικών ουσιών που δεν έχουν απομακρυνθεί με την εκχύλιση στερεάς φάσης. Η μέθοδος δεν μπορεί να διακρίνει μεταξύ των δύο τύπων παρεμποδίσεων. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει το ποσοστό της ανάκτησης να δίνεται στα αποτελέσματα του εργαστηριακού ελέγχου.

3.5 Έλεγχος σε εμβολιασμένο δείγμα δέρματος

Για τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας της μεθόδου γίνεται ανάλυση δείγματος δέρματος εμβολιασμένου με γνωστή ποσότητα εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και προσδιορίζεται η ανάκτηση. Το δείγμα δέρματος που επιλέγεται πρέπει να έχει περιεκτικότητα σε εξασθενές χρώμιο κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου (<0.4mg Cr(VI)/Kg δέρματος). Επίσης θα πρέπει να έχει καλή ανάκτηση στο εμβολιασμένο εξασθενές χρώμιο (ανυπαρξία αναγωγικών ουσιών και παρεμποδίσεων).

3.6 Έλεγχος φάσματος για επιβεβαίωση εκτρεπόμενων δειγμάτων

Σε περίπτωση που βρεθεί ότι η περιεκτικότητα σε εξασθενές χρώμιο είναι μεγαλύτερη από το νομοθετικό όριο (συμπεριλαμβανομένης και της αβεβαιότητας), θα πρέπει να ληφθεί το φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου σε εύρος μηκών κύματος 320-700nm, και να συγκριθεί με το φάσμα απορρόφησης προτύπου διαλύματος αντίστοιχης συγκέντρωσης. Η διαδικασία μέτρησης φάσματος θα πρέπει να λάβει υπό όψιν το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος αναφοράς. Έτσι μπορεί να διαπιστωθεί από τη σύγκριση των φασμάτων του δείγματος και του προτύπου, αν πρόκειται για σύμπλοκο εξασθενούς χρωμίου, ή σύμπλοκο άλλης ουσίας με το αντιδραστήριο συμπλοκοποίησης.

4. Πρωτόκολλο Επικύρωσης της μεθόδου

Η επικύρωση της μεθόδου βασίστηκε σε τυποποιημένη διαδικασία λειτουργίας του ΓΧΚ Για την επικύρωση της μεθόδου έγιναν:

- Η αξιολόγηση της καταλληλότητας της καμπύλης βαθμονόμησης στο φασματοφωτόμετρο για το φωτομετρικό προσδιορισμό.
- Ο προσδιορισμός της πιστότητας υπό συνθήκες επαναληψιμότητας και η αποτίμηση της ορθότητας, καθώς και της ενδιάμεσης πιστότητας για το φωτομετρικό προσδιορισμό
- Ο προσδιορισμός του ορίου ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού για το φωτομετρικό προσδιορισμό (LOD=0.004mg/Lκαι LOQ=0.012mg/L)
- Η μελέτη της απόκρισης του ανιχνευτή του συστήματος φασματοφωτομετρίας
- Η μελέτη της στιβαρότητας του φωτομετρικού προσδιορισμού ως προς τη διακύμανση κρίσιμων παραγόντων, όπως η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων συμπλοκοποίησης, και του χρόνου μέτρησης στο φασματοφωτόμετρο μετά την προετοιμασία του διαλύματος συμπλοκοποίησης.

- Η μελέτη ανάκτησης κατά την εκχύλιση στερεής φάσης, ο έλεγχος διαφόρων τύπων φυσιγγίων εκχύλισης στερεής φάσης, και ο προσδιορισμός της διακύμανσης κατά τη χρήση των φυσιγγίων.
- Ο προσδιορισμός του ορίου ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού της μεθόδου (LOD=0.4mg/Kg δέρματος και LOQ=1.2mg/Kg δέρματος)
- Εκτίμηση της αβεβαιότητας του φωτομετρικού προσδιορισμού και της μεθόδου.
- Ο προσδιορισμός της ενδιάμεσης πιστότητας της μεθόδου για όλα τα στάδια του προσδιορισμού (στάδιο εκχύλισης, διήθησης, εκχύλισης SPE, αντίδρασης συμπλοκοποίησης, μέτρησης στο φασματοφωτόμετρο) και η σύγκρισή της με την αβεβαιότητα της μεθόδου.

5. Εκτίμηση της Συνδυασμένης Αβεβαιότητας

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας της μεθόδου γίνεται με βάση τυποποιημένη διαδικασία λειτουργίας που εφαρμόζεται στο ΓΧΚ καθώς και ακολουθώντας τον οδηγό της EURACHEM (Ellison S. L. R. and Williams A., Eds.,2012). Η εκτίμηση της αβεβαιότητας μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: Ως συνδυασμένη αβεβαιότητα των επί μέρους πηγών αβεβαιότητας που προσδιορίζονται με εκτίμηση τύπου Α ή/και εκτίμηση τύπου Β, και ως εκτίμηση τύπου Β αποτιμώντας τη μακροχρόνια ενδιάμεση πιστότητα της μεθόδου. Στα αρχικά στάδια ανάπτυξης και εφαρμογής μία μεθόδου, λόγω του ότι δεν υπάρχουν στοιχεία για την εκτίμηση της ενδιάμεσης πιστότητας, ο προσδιορισμός γίνεται με βάση τη συνδυασμένη αβεβαιότητα.

Ο έλεγχος για την διαπίστωση της επάρκειας του προσδιορισμού της αβεβαιότητας γίνεται στην αρχική φάση με τη σύγκριση της εκτίμησης της συνδυασμένης αβεβαιότητας με τη διεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου, και με το όριο της ενδιάμεσης πιστότητας που προκύπτει από προσδιορισμούς σε εμβολιασμένα δείγματα δέρματος. Σε κατοπινή φάση και αφού θα έχουν συλλέγει στοιχεία μακροχρόνιας ενδιάμεσης πιστότητας, θα γίνει επανεκτίμηση της συνδυασμένης αβεβαιότητας.

Αρχικά, αναγνωρίζονται και ποσοτικοποιούνται οι πηγές αβεβαιότητας για όλα τα στάδια του προσδιορισμού: στάδιο της εκχύλισης του εξασθενούς χρωμίου από το δέρμα, της διήθησης, της εκχύλισης στερεάς φάσης για την απομάκρυνση ουσιών έντονου χρώματος που εισάγουν παρεμποδίσεις στους προσδιορισμούς, της αντίδρασης συμπλοκοποίησης, και του φωτομετρικού προσδιορισμού της συγκέντρωσης.

Για να ληφθούν υπό όψιν και οι αβεβαιότητες από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας κατά τη χρήση του εξοπλισμού και κατά την αντίδραση συμπλοκοποίησης, (καθώς και αλλές πηγές αβεβαιότητας που δεν μπορούν να ποσοτικοποιηθούν αναλυτικά), λαμβάνεται υπό όψιν και η πιστότητα υπό συνθήκες επαναληψιμότητας.

Οι πηγές αβεβαιότητας για το **στάδιο του φωτομετρικού προσδιορισμού** προέρχονται από:

- την αβεβαιότητα κατά την προετοιμασία των προτύπων βαθμονόμησης,
- την αβεβαιότητα κατά την προετοιμασία της συμπλοκοποιημένης ουσίας,
- την αβεβαιότητα μέτρησης του φασματοφωτομέτρου,
- την αβεβαιότητα της καμπύλης αναφοράς,
- την αβεβαιότητα λόγω διακύμανσης του χρόνου μέτρησης από την αρχή της αντίδρασης της συμπλοκοποίησης (από μελέτη κινητικής της αντίδρασης),
- την πιστότητα του φωτομετρικού υπολογισμού υπό συνθήκες επαναληψιμότητας.

Οι πηγές αβεβαιότητας για το **στάδιο της εκχύλισης Cr(VI) από το δέρμα, διήθησης, εκχύλισης στερεάς φάσης** προέρχονται από:

- τη διακύμανση του χρόνου εκχύλισης,
- την αβεβαιότητα στον προσδιορισμό όγκων (εξατμίσεις και ογκομετρήσεις),
- τη διακύμανση κατά το στάδιο εκχύλισης στερεάς φάσης, και
- τη χρήση εργαστηριακού εξοπλισμού (σιφωνίων και ογκομετρικών φιαλών) .
- την ανομοιογένεια του υλικού
- την αβεβαιότητα στον προσδιορισμό των πτητικών ουσιών

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η εκτίμηση της συνδυασμένης αβεβαιότητας, για 6 επίπεδα περιεκτικότητας εξασθενούς χρωμίου στο δέρμα

Πίνακας 2: Συνδυασμένη αβεβαιότητα για όλα τα στάδια της μεθόδου σε διάφορα επίπεδα περιεκτικότητας σε εξασθενές χρώμιο

Επίπεδο Συγκέντρωσης C_{ext} CrVI (mg/L δ/τος συμπλοκοποίησης)	Επίπεδο περιεκτικότητας w_{CrVI} (mg /Kg δέρματος)	% Σχετ. Συνδ. Αβεβαιό-τητα	Συνδ. Αβεβ. (mg/Kg)	Εκτετ. Συνδ. Αβεβ.(*) (mg/Kg)	% Σχ. Εκτετ. Συνδ. Αβεβ.(*)
0.012	0.94	42.6	0.40	0.57	60.3
0.020	1.56	26.9	0.42	0.59	38.0
0.040	**3.13**	**15.1**	**0.47**	**0.67**	**21.3**
0.080	6.25	10.7	0.67	0.95	15.1
0.200	15.63	9.0	1.40	1.98	12.7
0.400	31.25	8.7	2.71	3.83	12.3

(*) για τον μέσο όρο δύο μετρήσεων

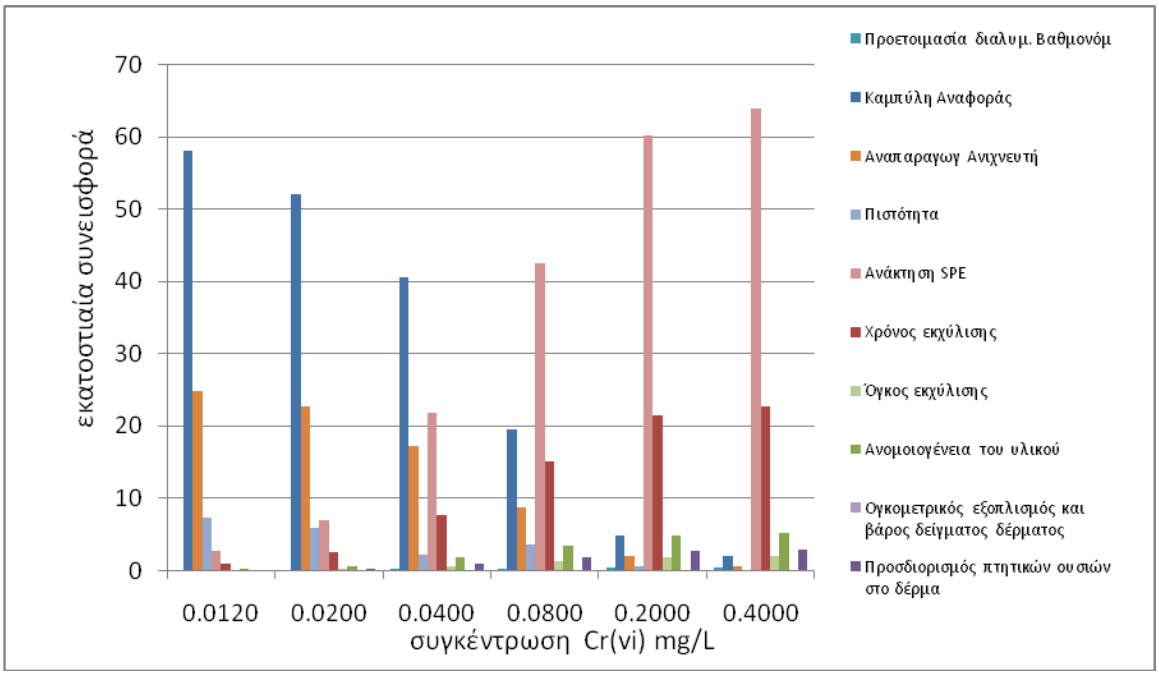
Με προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων μεταξύ των σημείων του παραπάνω πίνακα (περιεκτικότητες w_{CrVI} εξασθενούς χρωμίου μεταξύ 0.94 και 6.25) προκύπτει συναρτησιακή σχέση της σχετικής συνδυασμένης αβεβαιότητας της περιεκτικότητας του εξασθενούς χρωμίου στο δέρμα ως έχει $u_{w_{CrVI}}/w_{CrVI}$ για περιεκτικότητες εξασθενούς χρωμίου. Ακολούθως λαμβάνοντας υπόψη και την αβεβαιότητα στον προσδιορισμό πτητικών ουσιών u_w προκύπτει η σχετική συνδυασμένη αβεβαιότητα $u_{w_{CrVI-dry}}/w_{CrVI-dry}$ της περιεκτικότητας του εξασθενούς χρωμίου στο δέρμα επί ξηρού $w_{CrVI-dry}$. Ακολουθείται παρόμοια πρακτική για περιεκτικότητες εξασθενούς χρωμίου μεταξύ 6.25 και 31.25 mg/Kg. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις χρησιμοποιείται διαφορετική αραίωση των χειριζόμενων διαλυμάτων προκειμένου να γίνεται χρήση της ίδιας καμπύλης βαθμονόμησης. Η σχετική συνδυασμένη αβεβαιότητα της μεθόδου δίνεται στον Πίνακα 3 που ακολουθεί.

Πίνακας 3: Σχετική Συνδυασμένη αβεβαιότητα της μεθόδου

περιεκτικότητα w_{CrVI} (mg/Kg δέρματος)	Σχετική συνδυασμένη αβεβαιότητα $\frac{u_{w_{CrVI-dry}}}{w_{CrVI-dry}}$
1.56 -6.25	$\sqrt{\left[0.697\exp(-0.875w_{CrVI})+0.106\right]^2+\frac{0.8}{(100-w)^2}}$
6.25-31.25	$\sqrt{0.106^2+\frac{0.8}{(100-w)^2}}$

περιεκτικότητα w_{CrVI} (mg/Kg δέρματος)	Σχετική συνδυασμένη αβεβαιότητα $\frac{u_{w_{CrVI-dry}}}{w_{CrVI-dry}}$
31.25-125	$\sqrt{[0.066\exp(-0.049w_{CrVI})+0.089]^2+\frac{0.8}{(100-w)^2}}$

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η εκατοστιαία συνεισφορά των επιμέρους διακυμάνσεων (τετράγωνο της αβεβαιότητας) στη συνολική διακύμανση της μεθόδου, δηλαδή της συνεισφοράς των συνιστωσών του φωτομετρικού προσδιορισμού, και των σταδίων της εκχύλισης, διήθησης, εκχύλισης στερεάς φάσης, και προσδιορισμού πτητικών ουσιών για επίπεδο πτητικών ουσιών στο δέρμα $w = 13.5\%$



Σχήμα 1 Ραβδόγραμμα απεικόνισης της εκατοστιαίας συνεισφοράς των επιμέρους διακυμάνσεων στη συνολική διακύμανση της μεθόδου

Στο επίπεδο συγκέντρωσης των 0.04mg/L που αντιστοιχεί σε 3.6 mg Cr(VI)/Kg ξηρού δέρματος παρατηρούμε ότι η βασική συνεισφορά προέρχεται από την καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου, ενώ σημαντική είναι η αναπαραγωγιμότητα του ανιχνευτή, και η πιστότητα κατά την ανάκτηση της εκχύλισης στερεάς φάσης, ενώ σχετικά σημαντικός είναι και ο χρόνος εκχύλισης. Οι συνιστώσες της προετοιμασίας των διαλυμάτων βαθμονόμησης, του ογκομετρικού εξοπλισμού για την προετοιμασία του διαλύματος μέτρησης από το δείγμα, καθώς και του προσδιορισμού των πτητικών ουσιών στο δέρμα του έχουν αμελητέα εώς πολύ μικρή συνεισφορά.

6. Συμπεράσματα

Το Γενικό Χημείο του Κράτους είναι η αρμόδια αρχή για την διεξαγωγή των ελέγχων της Ελληνικής Αγοράς ως προς τη συμμόρφωση με το Παράρτημα XVII του Κανονισμού σχεδιάζοντας και διενεργώντας τις δειγματοληψίες, ενώ τα εργαστήρια της Β΄ Χημικής Υπηρεσίας Αθηνών διεξάγουν τους απαιτούμενους εργαστηριακούς ελέγχους. Οι εργαστηριακοί έλεγχοι για τη συμμόρφωση των δερμάτινων ειδών ένδυσης και υπόδησης ως προς τα όρια του εξασθενούς χρωμίου γίνονται με την εφαρμογή, την επικύρωση, τη

μελέτη στιβαρότητας στο εργαστηριακό περιβάλλον και την εκτίμηση της αβεβαιότητας της πρότυπης μεθόδου ΕΛΟΤ EN ISO 17075.1:2017. Η μέθοδος κατά την εφαρμογή της εξασφαλίζει τις επιδόσεις που απαιτούνται για την έκδοση αξιόπιστων αποτελεσμάτων προκειμένου να επιτυγχάνεται η διενέργεια αξιόπιστων ελέγχων. Οι έλεγχοι που πραγματοποιούνται από τις αρμόδιες ελεγκτικές αρχές τα τελευταία χρόνια, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη και εφαρμογή εναλλακτικών τεχνολογιών κατά την κατεργασία των δερμάτων ώστε να αντικατασταθεί η χρήση αλάτων χρωμίου, ή να χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες ή διεργασίες που εμποδίζουν τον σχηματισμό εξασθενούς χρωμίου.

7. Βιβλιογραφία

Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 125/2012 της Επιτροπής, της 14ης Φεβρουαρίου 2012, για τροποποίηση του παραρτήματος XIV του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) Κείμενο που παρουσιάζει ενδιαφέρον για τον ΕΟΧ, L41/1, 15.2.2012.

Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 301/2014 της Επιτροπής, της 25ης Μαρτίου 2014, για την τροποποίηση του παραρτήματος XVII του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) όσον αφορά τις ενώσεις του χρωμίου VI, L90/1, 25.3.2014

Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 18ης Δεκεμβρίου 2006 για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) και για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων, ΕΕ L 396 της 30.12.2006.

Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 765/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 9ης Ιουλίου 2008, για τον καθορισμό των απαιτήσεων διαπίστευσης και εποπτείας της αγοράς όσον αφορά την εμπορία των προϊόντων, L218/30, 13.8.2008.

Ellison S. L. R. and Williams A. (Eds)., "*Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*", Third edition, (2012) ISBN 978-0-948926-30-3. Available from www.eurachem.org.

EN ISO 17075.1:2017 "Leather — Chemical determination of chromium(VI) content in leather— Part 1: Colorimetric method."

European Chemical Agency, ECHA, 2012, Committee for Risk Assessment (RAC) andCommittee for Socio-economic Analysis(SEAC), "*Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on Chromium VI in leather articles*", ECHA/RAC/ RES-O-0000001412-86-09/S1, ECHA/SEAC/RES-O-0000002419-71-02/S2, 19.3.2012.

European Commission, 2017, "*Rapid Alert System for dangerous products Working together to keep consumers safe, 2016 ANNUAL REPORT*", Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017.

European Commission, 2005, "*CHROM6LESS, Project ID: G1ST-CT-2002-50264, Prevention of chromium (vi) formation by improving the tannery processes",* From 2003-03-01 to 2005-02-28 Funded under: FP5-GROWTH.

International Agency for Research on Cancer, "*IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Arsenic, Metals, Fibres and Dusts, Chromium VI Compounds"*, Volume 100C, (2012), page 147-167, IARC, Lyon, France, 2012, available from http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-9.pdf.

International Agency for Research on Cancer, "*IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Chromium, Nickel and Welding*", Volume 49 (1990), IARC, Lyon, France, 1990, page 49-214, available from http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/mono49.pdf

ISO 2418:2017 "*Leather – Chemical, physical and mechanical and fastness tests-Sampling location*", Technical Committee: IULTCS, Publication Date: 2017-02.

ISO 4044:2017 "*Leather – Chemical tests – Preparation of chemical tests samples*", Technical Committee: IULTCS, Publication Date: 2017-01.

ISO 4684:2005 "*Leather - Chemical tests – Determination of volatile matter*", Technical Committee: IULTCS, Publication Date: 2005-11.

Sundar V. J., Rao J.R. and Muralidharan, C. "*Cleaner chrome tanning-emerging options*", Journal of Cleaner Production, Volume 10, Issue 1, pages 69-74, February 2002.