

Prove di cessione del nichel – Loro validità (*)

G. RAYKHTSAUM E D.P. AGARWAL
Leach & Garner Company, North Attleboro, Mass., USA

Riassunto

In Europa la prova di cessione del nichel è diventata una procedura standard per controllare i prodotti che vengono in contatto diretto e prolungato con la pelle.

Anche se nella norma la procedura di prova è descritta molto dettagliatamente, è stato riferito che essa è poco riproducibile e che i risultati ottenuti con lo stesso campione da laboratori differenti possono variare in modo significativo, per cui lo stesso prodotto può essere approvato da un laboratorio e respinto da un altro.

Per approfondire le conoscenze sulla cessione del nichel e sul modo in cui può essere influenzata dalla finitura della superficie, abbiamo eseguito la prova secondo la norma europea EN 1811:1998 su numerosi campioni di leghe a 14 K contenenti nichel o prive di nichel, su una lega di riferimento a 18 K e su nichel puro.

Per rappresentare le più comuni condizioni della superficie in oggetti di gioielleria, le superfici dei campioni sono state preparate con lucidatura a mano e con finitura a umido ed a secco ed è stata poi discussa la correlazione tra cessione del nichel e condizioni di finitura della superficie.

Introduzione

Per più di mezzo secolo gli ori bianchi al nichel sono stati molto usati dagli orafi come alternativa al platino. I sicuri vantaggi offerti dall'uso di queste leghe, come il costo relativamente basso e l'alta resistenza, sono contrastati dal fatto che il nichel è accusato di essere una delle cause più comuni della dermatite allergica da contatto (1).

Negli ultimi anni il problema delle leggi europee relative all'allergia da nichel e delle possibili scelte metallurgiche per la formulazione degli ori bianchi è stato discusso in articoli pubblicati su *Gold Technology* e negli

Atti del Simposio di Santa Fe: (2), (3), (4) e (5).

In seguito al crescere di azioni legali relative al nichel, verificatosi in Europa intorno al 1989, nel 1992 la MJSA ha pubblicato un rapporto speciale sulla "Controversia sul nichel in Europa" (6).

Apparentemente, fino a poco tempo fa negli USA l'industria della gioielleria non ha valutato a fondo il problema dell'allergia da nichel, anche perché negli USA i dati sull'allergia da nichel non erano facilmente reperibili.

È noto che, nella popolazione europea, tra il 2% ed il 10% degli individui (secondo i paesi ed il sesso) è allergico al nichel.

Solo una recente pubblicazione fornisce un dato di questo tipo per gli USA: 5,8% (7). Secondo il North American Contact Dermatitis Group (8), tra i pazienti degli USA, dal 10% al 14% presentano reazione allergica al nichel, e questa è la percentuale più alta tra le 50 sostanze sottoposte alla prova. In questi paesi la legge non impone limiti all'uso del nichel. Tuttavia per i pazienti sensibili al nichel i dermatologi forniscono opportuni consigli sui modi per ridurre al minimo i contatti con il nichel contenuto in numerosi prodotti, tra i quali è inclusa la gioielleria (1).

Nei paesi della Comunità Europea la Direttiva EU 94/27/EC, che pone limiti all'uso del nichel, è diventata legge e la prova di controllo per la cessione del nichel, EN 1811:1998, è ora una norma standard. Perciò tutta la gioielleria che arriva sui mercati europei deve essere conforme ai requisiti della Direttiva e deve superare la prova di rilascio.

Per le leghe, la Direttiva Europea fissa due requisiti fondamentali per il nichel:

- Il primo requisito riguarda i pernetti ed i dispositivi di fili usati per i fori delle orecchie o di altre parti del corpo. In questi prodotti il contenuto di nichel deve essere inferiore allo

0,05% in peso. In realtà questo requisito relega il nichel al ruolo di impurezza e le leghe sono senza nichel. Questo basso contenuto di nichel può essere controllato durante la fabbricazione della lega e può essere misurato in modo attendibile con metodi spettroscopici standard, come spettroscopia ad assorbimento atomico (Norma Europea E 1810:1998) o spettroscopia ICP.

- Il secondo requisito riguarda i prodotti che vengono in "contatto diretto e prolungato con la pelle". La prova, che fa uso di una soluzione di sudore artificiale (EN 1811:1998), deve indicare una cessione di nichel inferiore a 0,5 microgrammi per centimetro quadro per settimana ($\mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$). Nel 1999, al Simposio di Santa Fe, Roy Rushforth (4) evidenziò le ampie variazioni nei risultati ottenuti con questa prova. Egli dimostrò che, a causa di queste variazioni, lo stesso prodotto può non superare la prova in un laboratorio e superarla in un altro.

A questo punto noi crediamo che l'attendibilità della prova di cessione del nichel resti da dimostrare. La causa della forte variabilità dei risultati non è chiara, per cui riteniamo che sia necessario raccogliere più dati sulla prova di cessione del nichel da parte delle leghe di oro bianco al nichel di uso comune, per poter interpretare meglio i risultati. Noi abbiamo eseguito prove di cessione del nichel su numerosi campioni preparati con differenti leghe e con differente struttura della superficie, seguendo esattamente le istruzioni della norma EN 1811:1998.

(*) Questo articolo si basa su una memoria presentata nel maggio 2001 al Simposio di Santa Fe ad Albuquerque.

Scelta e preparazione dei campioni

La scelta dei campioni ha incluso:

- due leghe bianche a 14 K di uso comune, contenenti rispettivamente 6,5% e 11% di nichel,
- due leghe a 14 K “senza nichel” – una di oro giallo e una di oro bianco al palladio – che contenevano entrambe meno di 0,01% di nichel,
- un campione di riferimento a 18 K (76% di oro), come descritto in EN 1811:1998, che conteneva 6% di nichel,
- nichel puro.

In questo modo la scelta includeva ori bianchi al nichel ed anche campioni “limite”: nichel puro e leghe senza nichel.

La forma dei provini era simile a quella descritta nella norma europea per il campione di riferimento: un dischetto di 12,7 mm di diametro e spesso 0,254 mm con un foro centrale di 1 mm. L'area totale dei due lati del dischetto è 2,52 cm². Il provino descritto è mostrato nella fig. 1

Per ogni lega sono stati preparati provini con quattro differenti strutture della superficie, come mostrato nelle figure da 2a a 2d:

- carta abrasiva 1200. Questa è la condizione della superficie del provino di riferimento. Questa struttura è facile da ottenere in modo riproducibile.
- Superfici lucidate a mano, finite a secco o ad umido: sono finiture tipiche della gioielleria. Per la lucidatura a mano è stato usato un composto di lucidatura di uso comune. La finitura a secco è stata ottenuta trattando i provini in buratto rotativo con gusci di noce per 24 ore. La finitura a umido è stata ottenuta trattando i provini in buratto rotativo con graniglia di acciaio e sapone per 2 ore.

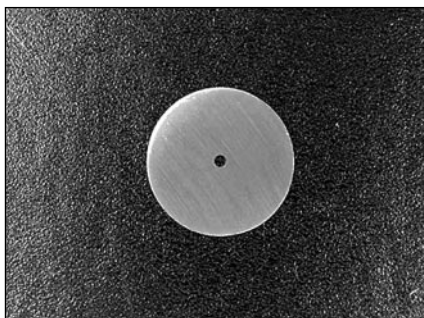


Figura 1 - Provino

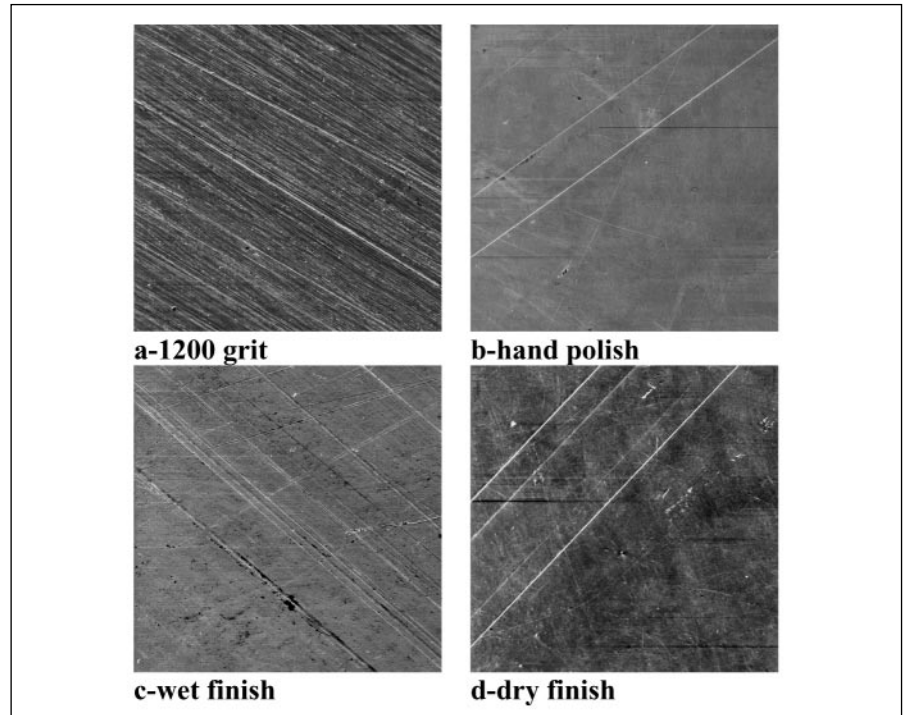


Figura 2 - Finitura superficiale dei provini: a) carta abrasiva 1200 - b) lucidato a mano - c) finito a umido (2 ore in graniglia di acciaio e sapone), d) finito a secco (24 ore in gusci di noce)

Procedura di prova

La preparazione della soluzione di sudore artificiale e la procedura di prova sono descritte molto dettagliatamente nella norma EN 1811:1998. La soluzione è formata da acqua deionizzata ed aerata, contenente 0,5% di cloruro sodico, 0,1% di acido lattico e 0,1% di urea. A questa si aggiunge ammoniaca all'1%, fino a portare il pH a 6,5 +/- 0,1. Per ogni prova è stata preparata della soluzione fresca.

Per ogni prova sono stati usati tre provini. Perciò la superficie totale dei provini era 7,56 cm². I dischi erano sospesi con un filo di platino, che passava attraverso ai fori centrali e sono stati posti nel contenitore di vetro con 10 ml di soluzione di sudore artificiale, come mostrato nella fig. 3.

Ad ogni prova è stata accoppiata una prova in bianco con 10 ml di soluzione e con il solo filo di platino. I contenitori sono stati posti in una stufa e sono stati mantenuti a 30 +/- 2°C per una settimana. In una prova i contenitori sono stati lasciati nella stufa per 3 settimane. Alla fine di ogni prova, i provini sono stati tolti dai contenitori e sono stati lavati con acqua deionizzata (che è stata

aggiunta nel contenitore). Sono stati poi aggiunti 2 ml di acido nitrico al 5%, per impedire la riprecipitazione del nichel disciolto, secondo quanto prescritto dalla norma. Alla fine, è stata aggiunta dell'acqua deionizzata, in modo da portare il volume totale a 15 ml.

La concentrazione del nichel è stata misurata con uno spettrometro ad assorbimento atomico a fiamma (Perkin Elmer Analyst 300). La velocità di cessione del nichel è stata calcolata in µg/settimana/cm² alla prima cifra decimale, partendo da un volume di 15 ml e da un'area superficiale di 7,56 cm². La norma EN 1811:1998 consente di correggere di un fattore di 0,1 i valori della velocità di cessione del nichel calcolati. I risultati sperimentali riportati in questo lavoro non sono stati corretti.

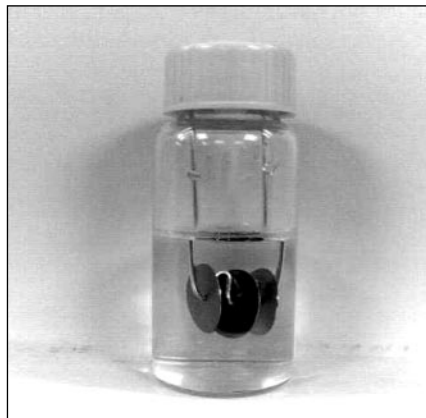


Figura 3 - Contenitore in vetro con 10 ml di soluzione di sudore artificiale. Tre provini a forma di disco sono immersi nella soluzione, sospesi ad un filo di platino che passa attraverso i fori centrali

Tabella 1 - Velocità di cessione del nichel ($\mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$, non corretta). I provini sono finiti su carta abrasiva con grana 1200

Prova #	Lega di riferimento 76% Au-6%Ni	14K 6,5% Ni	14K 11% Ni	100% Ni
1	0,5			
2	0,5			
3	0,7	1,6	1,7	3,2
4	0,5	2,0	2,4	4,6
5	0,6	1,6	1,7	7,0
6	0,6	1,3	1,8	4,8
Media	0,6	1,6	1,9	4,9
Deviaz. Stand.	0,1	0,3	0,3	1,6

Tabella 2 - Prova di tre settimane. Superficie finita con carta abrasiva con grana 1200. Cessione del nichel ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$, non corretta)

	Lega di riferimento 76% Au-6%Ni	14K 6,5% Ni	14K 11% Ni	100% Ni
Per settimana	0,2	0,7	0,8	4,2
Totale per 3 settimane	0,6	2,1	2,4	12,4
Media (tabella 1)	0,6	1,6	1,9	4,9

Tabella 3 - Velocità di cessione del nichel ($\mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$, non corretta). Provini con differenti condizioni della superficie

Lega di riferimento 76% Au-6%Ni	14K 6,5% Ni	14K 11% Ni	100% Ni	Condizioni della superficie
0,2	0,1	0,1 - 2,1	20,3	Finito a umido
0,8	0,4	0,2 - 0,4	25,4	Lucidato
0,5	0,5	0,3 - 5,4	18,9	Finito a secco
0,5 - 0,7	1,3 - 2,0	1,7 - 2,4	3,2 - 7,0	Carta abrasiva 1200
0,0 - 0,9				Risultati di (4)

Risultati e discussione

Nelle otto differenti prove eseguite, i provini senza nichel hanno regolarmente indicato che non vi era cessione di nichel, indipendentemente dal tipo di finitura della superficie. Così si è dimostrato che durante la preparazione dei provini non vi era inquinamento delle superfici con nichel. Ciò indica anche che i provini di leghe senza nichel possono essere usati come prova in bianco e che la velocità di cessione del nichel da parte degli ori bianchi al nichel può essere misurata usando come confronto le leghe senza nichel.

La maggior parte delle nostre prove è stata eseguita con provini finiti con la carta abrasiva 1200. I risultati sono mostrati nella tabella 1.

Il campione di confronto mostra una variazione della velocità di cessione del nichel da 0,5 a 0,7, con una media di $0,6 \mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$. Il valore previsto secondo EN 1811:1998 è $0,4 \pm 0,2$.

Rushforth ha riferito risultati compresi tra 0,2 e 0,9 in un laboratorio e tra 0,02 e 0,2 in altri tre laboratori (4). Per una lega abbastanza simile, con condizioni della superficie simili, Faccenda e Oriani hanno riferito valori da 0,1 a $1,0 \mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$ (5).

Tra i due ori bianchi a 14 K al nichel non vi sono differenze significative: una media di $1,6 \mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$ per la lega con 6,5% di nichel e $1,9 \mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$ per quella con 11% di nichel. Per una lega a 14 K con 10% di nichel, Faccenda e Oriani riferiscono $3,4 \mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$ (5).

Sorprendentemente, la velocità di cessione da parte del nichel puro non è alta come ci si potrebbe attendere: $4,9 \mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$ in media, con valori da $3,2$ a $7,0 \mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$.

Nella tabella 2 sono riportati i risultati ottenuti con gli stessi campioni dopo una prova durata tre settimane (in confronto ad una settimana stabilita dalla norma). Nell'ultima riga della

tabella 2 sono riportati per confronto i valori medi già riportati nella tabella 1.

Il totale del nichel ceduto in tre settimane da un campione di riferimento è uguale alla media per una settimana. Perciò i risultati indicano che probabilmente nel campione di riferimento la presenza del 76% di oro protegge il nichel dalla dissoluzione. Praticamente tutto il nichel è ceduto nella prima settimana e nelle due settimane successive non si verifica un ulteriore rilascio.

L'oro a 14 K fornisce una protezione inferiore, e di conseguenza con queste leghe la cessione di nichel continua dopo la prima settimana, ma apparentemente la velocità diminuisce. Il quantitativo totale di nichel disciolto in tre settimane è superiore alla media per una settimana, ma non in modo proporzionale.

Nel caso del nichel puro, la velocità di dissoluzione sembra praticamente costante durante le tre settimane.

Tabella 4 - Velocità di cessione del nichel ($\mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$, corretta)

Legga di riferimento 76% Au-6%Ni	14K 6,5% Ni	14K 11% Ni	100% Ni	Condizioni della superficie
0,02 Approvato	0,01 Approvato	0,01 Approvato	2,03 Respinto	Finito a umido
		0,21 Approvato		Finito a umido
0,08 Approvato	0,04 Approvato	0,02 Approvato	2,54 Respinto	Lucidato
		0,04 Approvato		Lucidato
0,05 Approvato	0,05 Approvato	0,03 Approvato	1,89 Respinto	Finito a secco
		0,54 Respinto		Finito a secco
0,05 Approvato				Carta abrasiva 1200
0,05 Approvato				Carta abrasiva 1200
0,05 Approvato	0,16 Approvato	0,17 Approvato	0,32 Approvato	Carta abrasiva 1200
0,07 Approvato	0,20 Approvato	0,24 Approvato	0,46 Approvato	Carta abrasiva 1200
0,06 Approvato	0,16 Approvato	0,17 Approvato	0,70 Respinto	Carta abrasiva 1200
0,06 Approvato	0,13 Approvato	0,18 Approvato	0,48 Approvato	Carta abrasiva 1200

Nella tabella 3 sono raccolti i risultati da noi ottenuti con i campioni con differente finitura superficiale. Per confronto, abbiamo anche riportato i risultati relativi ad un campione di riferimento pubblicati in (4).

I nostri risultati indicano che negli ori bianchi al nichel non vi è una relazione generale tra finitura superficiale e cessione di nichel. Per il campione di riferimento praticamente non vi è effetto (specialmente quando si considerano i risultati pubblicati da (4)). Per la lega al 6,5% di nichel la finitura meccanizzata e la lucidatura a mano sembrano ridurre la velocità di cessione del nichel. Invece per la lega all'11% di nichel si sono ottenuti risultati molto variabili.

I campioni di nichel puro indicano che la finitura meccanizzata e la lucidatura a mano in certo qual modo attivano la superficie ed incrementano sensibilmente la cessione di nichel da 4,9 (carta abrasiva 1200) fino a circa 25 $\mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$ per i campioni lucidati.

In generale, nella prova di cessione del nichel EN 1811:1998, per le leghe contenenti nichel i nostri risultati mostrano variazioni tra 20 e 50 volte nella velocità di cessione. E' stato dimostrato da (4) che da laboratorio a laboratorio possono esserci delle differenze ancora più grandi.

Se si correggono i dati sulla velocità di rilascio del nichel di un fattore 0,1, come prescritto dalla norma EN 1811:1998 (tabella 4), vediamo che, con una sola eccezione (evidenziata in tabella 4), praticamente tutti i campioni di oro bianco superano la prova. Il

nichel puro non supera la prova, ma non in tutti i casi. Pertanto sembra che questa correzione non sia giustificabile. Se si considerano i valori non corretti, i nostri campioni di oro bianco a 14 K non avrebbero superato la prova e, nella maggior parte dei casi, non l'avrebbe superata neanche la lega di riferimento a 18 K. Anche il nichel puro non avrebbe in alcun caso superato la prova. Secondo noi, per semplificare l'interpretazione dei risultati, per questa prova si dovrebbero riferire e considerare solo i risultati *senza correzione*.

Riassunto e conclusioni

I risultati delle prove sui campioni "senza nichel", che contengono meno di 0,01% di Ni, non mostrano differenze dalla prova in bianco (che non contiene alcun campione). Secondo noi, per prove di questo tipo, includendo quindi anche la EN 1811:1998, si dovrebbero usare per la prova in bianco delle leghe senza nichel, che servono per rivelare un eventuale inquinamento con nichel durante la preparazione dei campioni.

Per il campione di riferimento, la cui superficie è stata finita con la carta abrasiva 1200, abbiamo ottenuto una velocità media di cessione del nichel di 0,6 $\mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$, che è poco più alta di quella indicata dalla norma europea EN 1811:1998, cioè 0,4 $\mu\text{g}/\text{settimana}/\text{cm}^2$. La variabilità dei nostri risultati sembra in accordo con la norma. Tuttavia altri laboratori hanno indicato variazioni molto più grandi.

Il contenuto di oro nella lega influenza la dinamica di cessione del

nichel nella prova. Nel campione di riferimento a 18 K, dopo una settimana la cessione di nichel si arresta. Nei campioni a 14 K, nella seconda settimana la cessione del nichel rallenta. Per il nichel puro la velocità di cessione sembra costante, almeno durante tre settimane. La variabilità minima dei risultati è osservata quando i campioni sono finiti con la carta abrasiva a grana 1200. Tuttavia questa finitura non corrisponde alla struttura superficiale della gioielleria finita.

Negli ori bianchi al nichel non abbiamo trovato una correlazione generale e ripetibile tra la finitura della superficie e la velocità di cessione del nichel. Perciò i risultati che si ottengono con la gioielleria finita possono essere decisamente fuorvianti.

I nostri risultati confermano quelli già pubblicati, che indicano che i comuni ori bianchi al nichel a 14 K possono superare la prova di cessione del nichel, sia con, sia anche senza il fattore di correzione 0,1. Ciò rende molto difficile l'uso della norma EN 1811:1998 e l'interpretazione dei risultati ottenuti.

Riteniamo che il fattore di correzione 0,1 prescritto dalla norma EN 1811:1998 sia troppo alto e non sia giustificato.

La nostra conclusione è che la norma europea EN 1811:1998 non fornisce all'industria un metodo attendibile per valutare la velocità di cessione del nichel da parte delle leghe ad alto contenuto di nichel.

Secondo noi, per evitare contestazioni, la sola alternativa pratica è data dagli ori bianchi senza nichel. Questi superano la prova di cessione del nichel e sono sicuri dal punto di vista clinico.

Bibliografia

- 1 Alexander A. Fisher, "Dermatite da contatto", terza edizione, publ. Lea & Febiger, 1986.
- 2 P. Bagnoud, S. Nicoud, P. Ramoni, "Allergia da nichel: la Direttiva Europea e le sue conseguenze sui rivestimenti in oro e sulle leghe di oro bianco", *Gold Technology*, n° 18, aprile 1996, 11-19.
- 3 P. Rotheram, "Leghe in oro bianco: come soddisfare le richieste della legislazione internazionale", *Gold Technology*, n°27, novembre 1999, 34 - 40.
- 4 R.W.E. Rushforth, "Non fate entrare il nichel sotto la vostra pelle - L'esperienza europea!", Atti del Simposio di Santa Fe sulla tecnologia di produzione della gioielleria, editi da Eddie Bell, 2000, 281-301. Anche in *Gold Technology*, n°28, primavera 2000, 2-10.
- 5 V. Faccenda e P. Oriani, "Gli ori bianchi al nichel: problemi e possibilità", Atti del Simposio di Santa Fe sulla tecnologia di produzione della gioielleria, editi da Eddie Bell, 2000, 71-88.
- 6 "La controversia del nichel in Europa", FOCUS, pubbl. da MJSA, Vol. 4, No 9, settembre 1992.
- 7 James G. Marks, Jr. e Vincent A. DeLeo, "Dermatiti da contatto e da lavoro", 2a edizione, St. Louis, 1997, Mossy, 107.
- 8 "Risultati delle prove cutanee del gruppo nord-americano per le dermatiti da contatto, 1996-1998", *Arch. Dermatol.*, Vol. 136, febb. 2000, 272-273.

A FIRST CLASS INVESTMENT



When you invest in Ransom & Randolph, you invest in something predictable, yet out of the ordinary. You'll soon discover that our Ultra-Vest® jewelry investment is a secure and profitable venture. You'll always get easy quench and easy clean-up. You'll reduce your risk of losing valuable gold. And you'll be assured of R&R's commitment to on going research and testing. Those are the predictable returns with a smart investment in Ultra-Vest.

But with R&R's Ultra-Vest, you also get something extraordinary. Ultra-Vest offers great, compound dividends, like extremely high quality, absolute consistency, and an unerring ability to be process forgiving. Ultra-Vest results in products with smoother surfaces and less finishing. It's the singular choice for all non-ferrous metals. That's an extraordinary return on a simple investment.

Discover how Ultra-Vest and other R&R products can produce a lifetime of quality returns for you. Visit our website at www.ransom-randolph.com. Go to *Jewelry* for a quick survey and a special offer just for you.



3535 Briarfield Boulevard • Maumee, OH 43537 USA
Tel: 419-865-9497 • Fax: 419-865-9997 • E-mail: customerservice@ransom-randolph.com