

|  |  |   |
|--|--|---|
|  | <b>DIN EN 62321<br/>(VDE 0042-1)</b>   |  |
|  | <p>Diese Norm ist zugleich eine <b>VDE-Bestimmung</b> im Sinne von VDE 0022. Sie ist nach Durchführung des vom VDE-Präsidium beschlossenen Genehmigungsverfahrens unter der oben angeführten Nummer in das VDE-Vorschriftenwerk aufgenommen und in der „etz Elektrotechnik + Automation“ bekannt gegeben worden.</p> |  |
| <p>ICS 29.020</p> <p><b>Produkte in der Elektrotechnik –<br/>Bestimmung von Bestandteilen der sechs Inhaltsstoffe (Blei, Quecksilber,<br/>Cadmium, sechswertiges Chrom, polybromiertes Biphenyl, polybromierter<br/>Diphenylether), die einer Beschränkung unterworfen sind<br/>(IEC 62321:2008);<br/>Deutsche Fassung EN 62321:2009</b></p> <p>Electrotechnical products –<br/>Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent<br/>chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)<br/>(IEC 62321:2008);<br/>German version EN 62321:2009</p> <p>Produits électrotechniques –<br/>Détermination des niveaux en six substances réglementées (plomb, mercure, cadmium,<br/>chrome hexavalent, diphenyles polybromés, diphenyléthers polybromés)<br/>(CEI 62321:2008);<br/>Version allemande EN 62321:2009</p> <p style="text-align: right;">Gesamtumfang 118 Seiten</p> <p style="text-align: center;">DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE</p> |  |   |
|  |  |   |

## Beginn der Gültigkeit

Die von CENELEC am 2009-03-01 angenommene EN 62321 gilt als DIN-Norm ab 2009-12-01.

## Nationales Vorwort

Vorausgegangener Norm-Entwurf: E DIN EN 62321 (VDE 0042-1):2006-07.

Für diese Norm ist das nationale Arbeitsgremium K 191 „Umweltschutz und Nachhaltigkeit“ der DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE ([www.dke.de](http://www.dke.de)) zuständig.

Die enthaltene IEC-Publikation wurde vom TC 111 „Environmental Standardization for Electrical and Electronic Products and Systems“ erarbeitet.

Das IEC-Komitee hat entschieden, dass der Inhalt dieser Publikation bis zu dem Datum (maintenance result date) unverändert bleiben soll, das auf der IEC-Website unter „<http://webstore.iec.ch>“ zu dieser Publikation angegeben ist. Zu diesem Zeitpunkt wird entsprechend der Entscheidung des Komitees die Publikation

- bestätigt,
- zurückgezogen,
- durch eine Folgeausgabe ersetzt oder
- geändert.

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Zusammenhang mit Europäischen und Internationalen Normen

Für den Fall einer undatierten Verweisung im normativen Text (Verweisung auf eine Norm ohne Angabe des Ausgabedatums und ohne Hinweis auf eine Abschnittsnummer, eine Tabelle, ein Bild usw.) bezieht sich die Verweisung auf die jeweils neueste gültige Ausgabe der in Bezug genommenen Norm.

Für den Fall einer datierten Verweisung im normativen Text bezieht sich die Verweisung immer auf die in Bezug genommene Ausgabe der Norm.

Eine Information über den Zusammenhang der zitierten Normen mit den entsprechenden Deutschen Normen ist in Tabelle NA.1 wiedergegeben.

Tabelle NA.1

| Europäische Norm   | Internationale Norm                       | Deutsche Norm                          | Klassifikation im VDE-Vorschriftenwerk |
|--|---|--|--|
| EN 1122  | –   | DIN EN 1122                            | –                                      |
| EN 13346   | –   | DIN EN 13346                           | –                                      |
| EN 15205:2006  | –   | DIN EN 15205:2007-02                   | –                                      |
| –  | –   | DIN 50993-1                            | –                                      |
| EN 60730-1:2000<br>+ A1:2004<br>+ A12:2003<br>+ A13:2004<br>+ A14:2005 | IEC 60730-1:1999, mod.<br>+ A1:2003, mod. | DIN EN 60730-1<br>(VDE 0631-1):2005-12 | VDE 0631-1                             |

Tabelle NA.1 (fortgesetzt)

| Europäische Norm              | Internationale Norm        | Deutsche Norm   | Klassifikation im VDE-Vorschriftenwerk |
|-------------------------------|----------------------------|---|--|
| –                             | IEC Guide 114              | –   | –                                      |
| –                             | IEC/TS 62239:2008          | –   | –                                      |
| –                             | ISO 247                    | –   | –                                      |
| EN ISO 3613:2001              | ISO 3613:2000              | DIN EN ISO 3613:2002-01   | –                                      |
| EN ISO 3696:1995              | ISO 3696:1987              | DIN ISO 3696:1991-06  | –                                      |
| –                             | ISO 3856-4                 | DIN ISO 3856-4  | –                                      |
| –                             | ISO 5725<br>ersetzt durch: | –   | –                                      |
| –                             | ISO 5725-1                 | DIN ISO 5725-1  | –                                      |
| –                             | ISO 5725-2                 | DIN ISO 5725-2  | –                                      |
| –                             | ISO 5725-3                 | DIN ISO 5725-3  | –                                      |
| –                             | ISO 5725-4                 | DIN ISO 5725-4  | –                                      |
| –                             | ISO 5725-5                 | DIN ISO 5725-5  | –                                      |
| –                             | ISO 5725-6                 | DIN ISO 5725-6  | –                                      |
| EN ISO 5961:1995              | ISO 5961:1994              | DIN EN ISO 5961:1995-05   | –                                      |
| –                             | ISO 6101-2                 | –   | –                                      |
| EN ISO 11885                  | ISO 11885                  | DIN EN ISO 11885  | –                                      |
| –                             | ISO Guide 30               | –   | –                                      |
| EN ISO/IEC 17025:2005/AC:2006 | ISO/IEC 17025:2005         | DIN EN ISO/IEC 17025:2005<br>DIN EN ISO/IEC 17025<br>Berichtigung 2:2007-05 | –                                      |
| –                             | ISO/IEC Guide 98           | –   | –                                      |
| EN ISO 17294-1:2006           | ISO 17294-1:2004           | DIN EN ISO 17294-1:2007-02  | –                                      |

## Nationaler Anhang NB (informativ)

### Literaturhinweise

DIN 50993-1, *Bestimmung von sechswertigem Chrom in Korrosionsschutzschichten – Teil 1: Qualitative Bestimmung*

DIN EN 1122, *Kunststoffe – Bestimmung von Cadmium – Nassaufschlussverfahren*

DIN EN 13346, *Charakterisierung von Schlämmen – Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor – Extraktionsverfahren mit Königswasser*

DIN EN 15205:2007-02, *Bestimmung von sechswertigem Chrom in Korrosionsschutzschichten – Qualitative Bestimmung; Deutsche Fassung EN 15205:2006*

## **DIN EN 62321 (VDE 0042-1):2009-12**

**DIN EN 60730-1:2005-12**, *Automatische elektrische Regel- und Steuergeräte für den Hausgebrauch und ähnliche Anwendungen – Teil 1: Allgemeine Anforderungen (IEC 60730-1:1999, modifiziert + A1:2003, modifiziert); Deutsche Fassung EN 60730-1:2000 + A1:2004 + A12:2003 + A13:2004 + A14:2005*

DIN EN ISO 3613:2002-01, *Chromatierüberzüge auf Zink, Cadmium, Aluminium-Zink und Zink-Aluminium-Legierungen – Prüfverfahren (ISO 3613:2000); Deutsche Fassung EN ISO 3613:2001*

DIN EN ISO 5961:1995-05, *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptionsspektrometrie (ISO 5961:1994); Deutsche Fassung EN ISO 5961:1995*

DIN EN ISO 11885, *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie*

DIN EN ISO 17294-1:2007-02, *Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 1: Allgemeine Anleitung (ISO 17294-1:2004); Deutsche Fassung EN ISO 17294-1:2006*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

DIN EN ISO/IEC 17025 Berichtigung 2:2007-05, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005, Berichtigungen zu DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08; Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005/AC:2006*

DIN ISO 3696:1991-06, *Wasser für analytische Zwecke – Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1987*

DIN ISO 3856-4, *Lacke und Anstrichstoffe – Bestimmung des löslichen Metallgehaltes – Bestimmung des Cadmiumgehaltes*

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 5725-3, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 3: Präzisionsmaße eines vereinheitlichten Messverfahrens unter Zwischenbedingungen*

DIN ISO 5725-4, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 4: Grundlegende Methoden für die Ermittlung der Richtigkeit eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 5725-5, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 5: Alternative Methoden für die Ermittlung der Präzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 5725-6, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 6: Anwendung von Genauigkeitswerten in der Praxis*

Produkte in der Elektrotechnik –  
Bestimmung von Bestandteilen der sechs Inhaltsstoffe (Blei, Quecksilber,  
Cadmium, sechswertiges Chrom, polybromiertes Biphenyl, polybromierter  
Diphenylether), die einer Beschränkung unterworfen sind  
(IEC 62321:2008)

Electrotechnical products –  
Determination of levels of six regulated  
substances (lead, mercury, cadmium,  
hexavalent chromium, polybrominated  
biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)  
(IEC 62321:2008)

Produits électrotechniques –  
Détermination des niveaux en six substances  
réglementées (plomb, mercure, cadmium,  
chrome hexavalent, diphényles polybromés,  
diphényléthers polybromés)  
(CEI 62321:2008)

Diese Europäische Norm wurde von CENELEC am 2009-03-01 angenommen. Die CENELEC-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Zentralsekretariat oder bei jedem CENELEC-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CENELEC-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CENELEC-Mitglieder sind die nationalen elektrotechnischen Komitees von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.

**CENELEC**

Europäisches Komitee für Elektrotechnische Normung  
European Committee for Electrotechnical Standardization  
Comité Européen de Normalisation Electrotechnique

**Zentralsekretariat: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel**

## **Vorwort**

Der Text des Schriftstücks 111/116/FDIS, zukünftige 1. Ausgabe von IEC 62321, ausgearbeitet von dem IEC TC 111 „Environmental standardization for electrical and electronic products and systems“, wurde der IEC-CENELEC Parallelen Abstimmung unterworfen und von CENELEC am 2009-03-01 als EN 62321 angenommen.

Nachstehende Daten wurden festgelegt:

- spätestes Datum, zu dem die EN auf nationaler Ebene durch Veröffentlichung einer identischen nationalen Norm oder durch Anerkennung übernommen werden muss (dop): 2009-12-01
- spätestes Datum, zu dem nationale Normen, die der EN entgegenstehen, zurückgezogen werden müssen (dow): 2012-03-01

Der Anhang ZA wurde von CENELEC hinzugefügt.

---

## **Anerkennungsnotiz**

Der Text der Internationalen Norm IEC 62321:2008 wurde von CENELEC ohne irgendeine Abänderung als Europäische Norm angenommen.

In der offiziellen Fassung sind unter „Literaturhinweise“ zu den aufgelisteten Normen die nachstehenden Anmerkungen einzutragen:

|             |           |   |
|-------------|-----------|---|
| IEC 60730-1 | ANMERKUNG | Harmonisiert als EN 60730-1:2000 (modifiziert).           |
| ISO 3613    | ANMERKUNG | Harmonisiert als EN ISO 3613:2001 (nicht modifiziert).    |
| ISO 17294-1 | ANMERKUNG | Harmonisiert als EN ISO 17294-1:2006 (nicht modifiziert). |

---

## Inhalt

|  | Seite |
|--|-------|
| Vorwort .....  | 2     |
| Einleitung.....  | 8     |
| 1 Anwendungsbereich .....  | 8     |
| 2 Normative Verweisungen.....  | 8     |
| 3 Begriffe und Abkürzungen .....   | 9     |
| 3.1 Begriffe.....  | 9     |
| 3.2 Abkürzungen .....  | 10    |
| 4 Überblick über die Prüfverfahren .....                                 | 12    |
| 4.1 Anwendungsbereich .....  | 12    |
| 4.2 Probe.....   | 13    |
| 4.3 Prüfverfahren – Fließschema.....                                     | 13    |
| 4.4 Matrixangleichung.....   | 15    |
| 4.5 Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LQD).....              | 15    |
| 4.6 Prüfbericht.....   | 16    |
| 4.7 Alternative Prüfverfahren .....                                      | 16    |
| 5 Mechanische Probenvorbereitung .....                                   | 17    |
| 5.1 Überblick .....  | 17    |
| 5.1.1 Anwendungsbereich .....  | 17    |
| 5.1.2 Qualitätssicherung .....   | 17    |
| 5.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien .....                              | 17    |
| 5.3 Durchführung .....   | 18    |
| 5.3.1 Schneiden von Hand .....   | 18    |
| 5.3.2 Grobmahlen/Mahlen .....  | 18    |
| 5.3.3 Homogenisieren.....  | 18    |
| 5.3.4 Feinmahlen/Mahlen .....  | 19    |
| 5.3.5 Sehr feines Mahlen von Polymeren und organischen Materialien ..... | 19    |
| 6 Screening mit Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFS) .....              | 19    |
| 6.1 Überblick .....  | 19    |
| 6.1.1 Kurzbeschreibung .....   | 22    |
| 6.1.2 Warnhinweise .....   | 22    |
| 6.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien .....                              | 22    |
| 6.2.1 XRF-Spektrometer .....   | 22    |
| 6.2.2 Materialien und Werkzeuge .....                                    | 22    |
| 6.3 Reagenzien .....   | 23    |
| 6.4 Probenahme.....  | 23    |
| 6.4.1 Zerstörungsfreies Verfahren .....                                  | 23    |

|  | Seite |
|--|-------|
| 6.4.2 Zerstörendes Verfahren .....   | 23    |
| 6.5 Durchführung.....  | 24    |
| 6.5.1 Allgemeines.....   | 24    |
| 6.5.2 Vorbereitung des Spektrometers .....   | 24    |
| 6.5.3 Prüfmenge.....   | 25    |
| 6.5.4 Verifizierung der Spektrometerleistung.....  | 25    |
| 6.5.5 Prüfungen.....   | 26    |
| 6.5.6 Kalibrierung .....   | 27    |
| 6.6 Berechnungen .....   | 27    |
| 6.7 Bewertung des Verfahrens.....  | 28    |
| 6.7.1 Blei .....   | 29    |
| 6.7.2 Quecksilber .....  | 29    |
| 6.7.3 Cadmium.....   | 29    |
| 6.7.4 Chrom.....   | 29    |
| 6.7.5 Brom.....  | 29    |
| 6.8 Qualitätslenkung.....  | 29    |
| 6.8.1 Genauigkeit der Kalibrierung .....   | 29    |
| 6.8.2 Kontrollproben.....  | 30    |
| 6.9 Sonderfälle .....  | 30    |
| 6.9.1 Positionierung einer Probe für die Messung.....  | 30    |
| 6.9.2 Gleichmäßigkeit der Probe .....  | 31    |
| 7 Bestimmung von Quecksilber in Polymeren, Metallen und Elektronik mit CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES und ICP-MS..... | 32    |
| 7.1 Überblick .....  | 32    |
| 7.2 Ausrüstung, Geräte und Materialien .....   | 33    |
| 7.3 Reagenzien .....   | 34    |
| 7.4 Probenvorbereitung.....  | 35    |
| 7.4.1 Prüfmenge.....   | 35    |
| 7.4.2 Nassaufschluss (Aufschluss von Elektronik) .....   | 35    |
| 7.4.3 Mikrowellenaufschluss .....  | 36    |
| 7.4.4 Herstellen der Labor-Blindwertprobe .....  | 36    |
| 7.5 Prüfverfahren.....   | 36    |
| 7.5.1 Herstellen von Kalibrierstandards .....  | 36    |
| 7.5.2 Erstellen der Kalibrierkurve.....  | 37    |
| 7.5.3 Messung der Probe.....   | 37    |
| 7.5.4 Berechnung.....  | 38    |
| 7.6 Auswertung des Verfahrens.....   | 38    |
| 8 Bestimmung von Blei und Cadmium in Polymeren mit ICP-OES, ICP-MS und AAS .....                               | 39    |
| 8.1 Überblick .....  | 39    |

|  | Seite |
|--|-------|
| 8.2 Ausrüstung, Geräte und Materialien .....                                       | 39    |
| 8.3 Reagenzien .....   | 40    |
| 8.4 Probenvorbereitung .....   | 41    |
| 8.4.1 Prüfmenge .....  | 41    |
| 8.4.2 Herstellung der Prüflösung .....   | 42    |
| 8.4.3 Herstellung der Laborblindwertprobe .....                                    | 44    |
| 8.5 Durchführung der Prüfung .....   | 44    |
| 8.5.1 Herstellung der Kalibrierlösung.....   | 44    |
| 8.5.2 Erstellen der Kalibrierkurve.....  | 45    |
| 8.5.3 Messung der Probe.....   | 45    |
| 8.5.4 Berechnung.....  | 46    |
| 8.6 Auswertung des Verfahrens.....   | 46    |
| 9 Bestimmung von Blei und Cadmium in Metallen mit ICP-OES, ICP-MS und AAS .....    | 46    |
| 9.1 Überblick .....  | 46    |
| 9.2 Ausrüstung, Geräte und Materialien .....                                       | 47    |
| 9.3 Reagenzien .....   | 48    |
| 9.4 Probenvorbereitung .....   | 49    |
| 9.4.1 Prüfmenge .....  | 49    |
| 9.4.2 Herstellung der Probenlösung .....   | 49    |
| 9.5 Herstellen der Laborblindwertprobe.....  | 50    |
| 9.6 Durchführung der Prüfung .....   | 50    |
| 9.6.1 Herstellen des Kalibrierstandards.....                                       | 51    |
| 9.6.2 Messung des Kalibrierstandards .....   | 51    |
| 9.6.3 Messung der Probe.....   | 52    |
| 9.6.4 Berechnung.....  | 52    |
| 9.7 Auswertung des Verfahrens.....   | 52    |
| 10 Bestimmung von Blei und Cadmium in Elektronik mit ICP-OES, ICP-MS und AAS ..... | 53    |
| 10.1 Überblick .....   | 53    |
| 10.2 Ausrüstung, Geräte und Materialien .....                                      | 53    |
| 10.3 Reagenzien .....  | 54    |
| 10.4 Probenvorbereitung .....  | 55    |
| 10.4.1 Prüfmenge .....   | 56    |
| 10.4.2 Aufschluss mit Königswasser .....   | 56    |
| 10.4.3 Mikrowellenaufschluss .....   | 57    |
| 10.5 Prüfverfahren .....   | 57    |
| 10.5.1 Herstellung einer Kalibrierlösung.....                                      | 58    |
| 10.5.2 Herstellung von Standards .....   | 58    |
| 10.5.3 Kalibrierung.....   | 59    |
| 10.5.4 Darstellung der Kalibrierkurve .....  | 59    |

|   | Seite |
|---|-------|
| 10.5.5 Messung der Probe.....   | 60    |
| 10.5.6 Berechnung.....  | 60    |
| 10.6 Auswertung des Verfahrens.....   | 61    |
| Anhang A (informativ) Bestimmung von PBB und PBDE in Polymeren mit GC-MS.....   | 62    |
| Anhang B (informativ) Prüfung auf das Vorliegen von sechswertigem Chrom (Cr(VI)) in farblosen und farbigen Korrosionsschutzüberzügen auf Metallen.....      | 78    |
| Anhang C (informativ) Bestimmung von sechswertigem Chrom [Cr(VI)] in Polymeren und Elektronik unter Anwendung eines kolorimetrischen Verfahrens.....        | 83    |
| Anhang D (informativ) Praktische Anwendung des Screenings mit Röntgenfluoreszenzspektrometrie (XRF).....  | 91    |
| Anhang E (informativ) Praktische Anwendung der Bestimmung von Quecksilber in Polymeren, Metallen und Elektronik mit CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES und ICP-MS..... | 99    |
| Anhang F (informativ) Praktische Anwendung der Bestimmung Blei und Cadmium in Polymeren mit ICP-OES, ICP-MS und AAS.....                                    | 101   |
| Anhang G (informativ) Praktische Anwendung der Bestimmung Blei und Cadmium in Metallen mit ICP-OES, ICP-MS und AAS.....                                     | 103   |
| Anhang H (informativ) Praktische Anwendung der Bestimmung Blei und Cadmium in Elektronik mit ICP-OES, ICP-MS und AAS.....                                   | 106   |
| Literaturhinweise.....  | 110   |
| Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen.....                       | 114   |
| Bild 1 – Fließschema der Prüfverfahren.....   | 14    |
| Bild A.1 – Gesamtionenchromatogramm vom PBDE-Gemisch, BDE-1 bis BDE-206 (5 µg/ml), BDE-209 (50 µg/ml).....  | 76    |
| Bild A.2 – Gesamtionenchromatogramm vom PBB-Gemisch (3,5 µg/ml).....  | 77    |
| Bild A.3 – Gesamtionenchromatogramm von kombinierten PBB- und PBDE-Gemischen (BDE-1 bis BDE-206 – 5 µg/ml, BDE-209 – 5,0 µg/ml, PBB – 3,5 µg/ml).....       | 77    |
| Bild E.1 – Heizbares Aufschlussgefäß, ausgestattet mit Reaktionsgefäß, Rückflusskühler und Absorptionsgefäß.....  | 99    |
| Bild G.1 – Untergrundkorrektur.....   | 104   |
| Bild H.1 – Untergrundkorrektur.....   | 108   |
| Tabelle 1 – Übersicht über den Inhalt von Nachweisprüfverfahren.....  | 15    |
| Tabelle 2 – Geprüfte Konzentrationsbereiche für Blei in Materialien.....  | 20    |
| Tabelle 3 – Geprüfte Konzentrationsbereiche für Quecksilber in Materialien.....   | 20    |
| Tabelle 4 – Geprüfte Konzentrationsbereiche für Cadmium in Materialien.....   | 20    |
| Tabelle 5 – Geprüfte Konzentrationsbereiche für Gesamtchrom in Materialien.....   | 20    |
| Tabelle 6 – Geprüfte Konzentrationsbereiche für Brom in Materialien.....  | 21    |
| Tabelle 7 – Empfohlene Röntgenlinien für einzelne Analyte.....  | 25    |
| Tabelle 8 – Beim IIS2-Ringversuch erhaltene mittlere Ergebnisse und Wiederfindungsraten von Quecksilber.....  | 38    |
| Tabelle A.1 – Matrix-Aufstocklösung.....  | 64    |
| Tabelle A.2 – Kalibrierlösungen von PBB und PBDE.....   | 65    |

|   | Seite |
|---|-------|
| Tabelle A.3 – Referenzmassen für die quantitative Bestimmung von PBBs .....   | 70    |
| Tabelle A.4 – Referenzmassen für die quantitative Bestimmung von PBDEs.....   | 70    |
| Tabelle A.5 – Berechnungsbeispiel.....  | 71    |
| Tabelle A.6 – Beispielliste von handelsüblichen, für diese Analyse für die Kalibrierung geeignet<br>befundenen Kongeneren ..... | 74    |
| Tabelle A.7 – PBB- und PBDE-Kongeneren in dem Gemisch.....  | 76    |
| Tabelle C.1 – Nachweisgrenze des Verfahrens = $t \times s_{n-1}$ .....  | 90    |
| Tabelle D.1 – Effekt der Matrixzusammensetzung auf die Nachweisgrenze einiger überwachter<br>Elemente .....                     | 92    |
| Tabelle D.2 – Screening-Grenzwerte für gefährliche Stoffe in verschiedenen Matrices, in mg/kg.....                              | 93    |
| Tabelle D.3 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und<br>Wiederfindungsraten für Blei.....              | 95    |
| Tabelle D.4 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und<br>Wiederfindungsraten für Quecksilber .....      | 96    |
| Tabelle D.5 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und<br>Wiederfindungsraten für Cadmium .....          | 96    |
| Tabelle D.6 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und<br>Wiederfindungsraten für Chrom.....             | 97    |
| Tabelle D.7 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und<br>Wiederfindungsraten für Gesamt-Brom .....      | 98    |
| Tabelle E.1 – Programm für den Mikrowellenaufschluss von Proben (Ausgangsleistung für fünf<br>Gefäße).....                      | 100   |
| Tabelle F.1 – Spektrale Störungen bei den Wellenlängen von Cadmium und Blei .....   | 101   |
| Tabelle F.2 – Beispiele von Masse-Ladungs-Verhältnissen ( $m/z$ -Verhältnisse) .....  | 102   |
| Tabelle F.3 – Beispiele von Wellenlängen für AAS .....  | 102   |
| Tabelle G.1 – Spektrale Störungen bei den Wellenlängen von Cadmium und Blei .....   | 103   |
| Tabelle G.2 – Beispiele von Masse-Ladungs-Verhältnissen ( $m/z$ -Verhältnisse).....   | 105   |
| Tabelle G.3 – Beispiele von Wellenlängen für AAS.....   | 105   |
| Tabelle H.1 – Programm für den Mikrowellenaufschluss von Proben .....   | 106   |
| Tabelle H.2 – Spektrale Störungen bei den Wellenlängen von Cadmium und Blei.....  | 107   |
| Tabelle H.3 – Beispiele von Masse-Ladungs-Verhältnissen ( $m/z$ -Verhältnisse) .....  | 109   |
| Tabelle H.4 – Beispiele von Wellenlängen für AAS .....  | 109   |

## Einleitung

Die weitverbreitete Anwendung von elektrotechnischen Produkten hat die Aufmerksamkeit verstärkt auf deren Auswirkungen auf die Umwelt gelenkt. Weltweit hat das in vielen Ländern zur Anpassung von Rechtsvorschriften geführt, die Abfälle, Stoffe und Energieverbrauch von elektrotechnischen Produkten betreffen.

Die Verwendung von bestimmten Stoffen, wie z. B. Blei (Pb), Quecksilber (Hg), Cadmium (Cd), sechswertigem Chrom [Cr(VI)], die in anorganischen und organischen Verbindungen enthalten sind, und von zwei Arten von bromierten Flammschutzmitteln, polybromierte Biphenyle (PBB) [Polybrombiphenyle] und polybromierte Diphenylether (PBDE) [Polybromdiphenylether] in elektrotechnischen Produkten, ist in geltenden und künftigen regionalen Vorschriften geregelt.

Die Aufgabe von IEC 62321 besteht deshalb darin, Prüfverfahren bereitzustellen, die es der elektrotechnischen Industrie ermöglichen, die Konzentrationsniveaus der gefährlichen Stoffe (reglementierten Stoffe) Pb, Hg, Cd, Cr(VI) und von deren Verbindungen sowie von PBB, PBDE in elektrotechnischen Produkten auf einer weltweit einheitlichen Grundlage zu bestimmen.

## 1 Anwendungsbereich

IEC 62321 als Internationale Norm legt die Bestimmung der Konzentrationsniveaus an Blei (Pb), Quecksilber (Hg), Cadmium (Cd), sechswertigem Chrom (Cr(VI)), die in anorganischen und organischen Verbindungen enthalten sind, sowie von zwei Arten von bromierten Flammschutzmitteln, polybromierten Biphenylen (PBB) und polybromierten Diphenylethern (PBDE) fest, die in elektrotechnischen Produkten enthalten sind.

Diese Norm bezieht sich auf die Probe als den Gegenstand, der zu bearbeiten und zu messen ist. Die Art der Probe und die Art und Weise, in der diese zu beschaffen ist, wird von der Institution festgelegt, die die Prüfungen vornimmt, und nicht von der vorliegenden Norm.

ANMERKUNG 1 Weitere Anleitungen für die Beschaffung repräsentativer Proben aus fertigen elektrotechnischen Produkten, die hinsichtlich der Konzentrationsniveaus an gefährlichen Stoffen zu prüfen sind, können der zukünftigen IEC *Publicly Available Specification* (PAS) (öffentlich verfügbare Spezifikation) für Probenzerlegung entnommen werden.<sup>1)</sup>

Zu beachten ist, dass die Auswahl der Probe möglicherweise die Auswertung der Prüfergebnisse beeinflussen kann.

In der vorliegenden Norm wird Folgendes nicht festgelegt:

- die Definition einer „Einheit“ oder eines „homogenen Materials“ als Probe;
- das zur Gewinnung einer Probe angewendete Zerlegeverfahren;
- Bewertungsverfahren.

ANMERKUNG 2 Weitere Anleitungen zu Bewertungsverfahren sind in der zukünftigen Technischen Spezifikation der IEC IEC/TS 62476 [1]<sup>2)</sup> zu entnehmen.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO/IEC Guide 98:1995, *ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)*

---

<sup>1)</sup> In Beratung – noch ist keine Nummer zugeordnet.

<sup>2)</sup> Zahlen in eckigen Klammern beziehen sich auf die Literaturhinweise.

ISO 3696, *Water for analytical laboratory use – Specification and test methods*

ISO 5961, *Water quality – Determination of cadmium by atomic absorption spectrometry*

ISO 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*

### 3 Begriffe und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

#### 3.1 Begriffe

##### 3.1.1

##### **Analyt**

zu bestimmender Stoff

##### 3.1.2

##### **Kalibriersubstanz**

Kalibrierstandard

Stoff in fester oder flüssiger Form mit bekannter (bekannten) und stabiler (stabilen) Konzentration(en) des (der) interessierenden Analyts (Analyten), der für die Ermittlung des Ansprechverhaltens eines Geräts (Kalibrierkurve) in Abhängigkeit von der (den) Analytkonzentration(en) verwendet wird

##### 3.1.3

##### **Kalibrierblindprobe**

Stoff, der hinsichtlich Form und Matrixzusammensetzung mit dem (den) Kalibrierstandard(s) identisch ist, jedoch keinen Analyten (keine Analyte) enthält

##### 3.1.4

##### **zertifiziertes Referenzmaterial**

##### **CRM**

Referenzmaterial mit Zertifikat, von dem eine oder mehrere Eigenschaften nach einem Verfahren zertifiziert sind, mit dem die Rückführbarkeit auf eine genaue Realisierung der Einheit erreicht wird, in der die Eigenschaftswerte angegeben sind, und bei dem jedem zertifizierten Wert eine Unsicherheit auf einem festgelegten Vertrauensniveau zugeordnet ist

[ISO Guide 30] [2]

##### 3.1.5

##### **Aufschlusslösung**

die nach Beendigung eines Probenaufschlussverfahrens erhaltene Lösung

##### 3.1.6

##### **elektronische Baugruppe**

eine Gruppe von Einzelteilen, von denen mindestens eines ein elektronisches Bauelement ist, in der jedoch einzelne Teile ersetzt werden können, ohne die Baugruppe zu beschädigen

BEISPIEL Eine Gruppe von Einzelteilen auf einer Leiterplatte.

[IEC 60730-1:1999, Definition H.2.5.9] [3]

### **3.1.7**

#### **elektronisches Bauelement**

elektrische oder elektronische Bauelemente, die nicht ohne Zerstörung oder Verschlechterung ihres vorgesehenen Einsatzzweckes auseinandergenommen werden können. Sie werden mitunter als elektronische Teile oder Bauteile bezeichnet

BEISPIEL Widerstände, Kondensatoren, Dioden, integrierte Schaltungen, Hybridbauelemente, anwendungsspezifische integrierte Schaltungen, Wickelbauelemente und Relais.

[IEC/TS 62239:2003] [4]

### **3.1.8**

#### **Elektronik**

elektronische Baugruppe und/oder elektronisches Bauelement und/oder am Einsatzort auswechselbare Einheit

### **3.1.9**

#### **am Einsatzort auswechselbare Einheit**

##### **FRU**

Teil, Bauelement oder Baugruppe, welche(s) mit üblichen Werkzeugen leicht ausgebaut (mechanisch getrennt) werden kann

ANMERKUNG „Leicht ausbauen“ heißt, mit üblichen Werkzeugen Tätigkeiten wie Schrauben oder Abklemmen auszuführen und lediglich, ohne dabei die Einheit irreversibel zu zerstören.

[IEC Guide 114:2005, Definition 3.7] [5]

### **3.1.10**

#### **Matrix**

Material oder Stoff und dessen Form oder Zustand, in der/dem der Analyt eingeschlossen oder angelagert ist

### **3.1.11**

#### **leistungsabhängiges Messsystem**

##### **PBMS**

Reihe von Prozessen, bei denen die Erfordernisse an Daten, Mandaten oder Einschränkungen eines Programms oder Projekts festgelegt sind, die als Kriterien zur Auswahl geeigneter Verfahren dienen, um diese Erfordernisse auf kostengünstige Weise zu erfüllen

ANMERKUNG Die Kriterien können in Verordnungen, technischen Anleitungen, Zulassungen, Arbeitsplänen oder in Durchführungsbestimmungen veröffentlicht sein.

### **3.1.12**

#### **Referenzmaterial**

Material oder Substanz, von dem/der eine oder mehrere Eigenschaften ausreichend einheitlich und gut nachgewiesen sind, um zur Kalibrierung eines Geräts, zur Beurteilung eines Messverfahrens oder zur Zuweisung von Materialkennwerten verwendet zu werden

[ISO Guide 30, modifiziert]

## **3.2 Abkürzungen**

|      |   |
|------|---|
| AAS  | Atomabsorptionsspektrometrie  |
| ABS  | Acrylnitril-Butadien-Styren   |
| AFS  | Atomfluoreszenzspektrometrie  |
| ASTM | American Society for Testing and Materials (Amerikanische Gesellschaft für Material- oder Werkstoffprüfung) |
| BCR  | Community Bureau of Reference   |

|         |   |
|---------|---|
| BL      | unterhalb der Nachweisgrenze  |
| BSA     | N,O-Bis-trimethylsilylacetamid  |
| BSTFA   | N,O-Bis-trimethylsilyltrifluoroacetamid                                       |
| CCC     | kontinuierlicher Kontrollstandard für die Kalibrierung                        |
| CCFL    | Kaltkathodenröhre   |
| CFR     | US-Bundesgesetzbuch [Enthält die US-amerikanischen Gefahrgutvorschriften]     |
| CRM     | zertifiziertes Referenzmaterial   |
| CV-AAS  | Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie  |
| CV-AFS  | Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie  |
| DBOFB   | 4,4'-Dibromooctafluorobiphenyl  |
| DIN     | Deutsches Institut für Normung  |
| DMDCS   | Dimethyldichlorsilan in Dichlormethan   |
| EC      | Europäische Union   |
| EDXRF   | energiedispersive Röntgenfluoreszenz  |
| EI      | Elektronenionisation  |
| EN      | Europäische Norm  |
| EPA     | Environmental Protection Agency (Umweltschutzbehörde der USA)                 |
| EVAC    | Ethylvinylacetat  |
| FEP     | fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer (Perfluor-Ethylen-Propylen-Kunststoff) |
| FP      | Fundamentalparameter  |
| FRU     | am Einsatzort auswechselbare Einheit (Systembestandteile)                     |
| GC      | Gaschromatographie  |
| GC-MS   | Gaschromatographie-Massenspektrometrie  |
| GLP     | gute Laborpraxis  |
| HPLC-UV | Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie – Ultraviolett                      |
| ICP-MS  | Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma                           |
| ICP-OES | optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma               |
| IS      | interner Standard   |
| IIS     | internationaler Ringversuch   |
| IUPAC   | internationale Union für reine und angewandte Chemie                          |
| JIS     | Japanische Industrienorm  |
| LN      | Flüssigstickstoff   |
| LOD     | Nachweisgrenze  |
| LQD     | Bestimmungsgrenze   |
| MDL     | Nachweisgrenze des Verfahrens   |
| NIST    | Nationales Institut für Normung und Technologie, USA                          |
| NMIJ    | Nationales japanisches Institut für Metrologie                                |
| OctaBB  | Octabrombiphenyl  |
| OctaPBD | Octabromdiphenylether   |

|       |   |
|-------|---|
| OL    | über Grenzwert                                |
| PAS   | öffentlich verfügbare Spezifikation           |
| PBB   | polybrominiertes Biphenyl                     |
| PBDE  | polybromierter Diphenylether                  |
| PBMS  | leistungsabhängiges Messsystem                |
| PC    | Polycarbonat                                  |
| PE    | Polyethylen                                   |
| PE-HD | Polyethylen hoher Dichte                      |
| PFA   | Perfluoralkoxy-Copolymer                      |
| PS-HI | hochschlagfestes Polystyren                   |
| PTFE  | Polytetrafluorethylen                         |
| PTV   | temperaturprogrammierter Verdampfungsinjektor |
| PVC   | Polyvinylchlorid                              |
| PWB   | Leiterplatte                                  |
| QA    | Qualitätssicherung                            |
| QC    | Qualitätslenkung (Qualitätskontrolle)         |
| RH    | relative Feuchte                              |
| RSD   | relative Standardabweichung                   |
| SIM   | Einzelionennachweis                           |
| SOP   | Standardarbeitsverfahren                      |
| SRM   | Standardreferenzmaterial                      |
| TFM   | modifiziertes Tetrafluorethylen               |
| US    | United States                                 |
| WC    | Wolframcarbid                                 |
| WDXRF | wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz     |
| XRF   | Röntgenfluoreszenz                            |

## **4 Überblick über die Prüfverfahren**

### **4.1 Anwendungsbereich**

Die Durchführung der Prüfverfahren für die Bestimmung der Menge gefährlicher Stoffe wird in zwei wesentliche Schritte eingeteilt:

- analytische Prüfverfahren;
- praktische Durchführung im Labor.

Analytische Prüfverfahren wurden entwickelt und validiert, um deren Eignung für die Aufgabenstellung sicherzustellen. Sie sind in fünf Hauptteile eingeteilt:

- Überblick;
- Ausrüstung/Geräte und Materialien;
- Reagenzien;
- Probenvorbereitung;
- Prüfverfahren, das Folgendes umfasst:

- Kalibrierung;
- Leistungsverhalten der Geräte;
- Probenanalyse;
- Berechnung von Analyseergebnissen;
- Prüfbericht;
- Qualitätslenkung.

Beschreibungen von einzelnen Prüfverfahren folgen dieser Inhaltsübersicht.

Die praktische Durchführung im Labor wird in dieser Norm nicht behandelt, weil Labore in der Lage sind, die beschriebenen Prüfverfahren unter Anwendung von Prüfverfahren und Normen durchzuführen, die in anderen Quellen behandelt werden. Der Anwendungsschritt umfasst geeignete Maßnahmen zur Qualitätssicherung und ein Validierungsprotokoll, mit dem das Leistungsverhalten des Analysenverfahrens unter Anwendung der im Labor vorhandenen Geräte dokumentiert wird. Qualitätssicherungssysteme, wie z. B. gute Laborpraxis (GLP) und/oder die Akkreditierung nach gleichartigen internationalen oder nationalen Systemen (z. B. ISO 17025) werden dringend empfohlen.

## 4.2 Probe

Diese Norm bezieht sich auf die Probe als Gegenstand, der nach den Verfahren zu bearbeiten und zu messen ist, um den Gehalt an gefährlichen Stoffen zu bestimmen. Eine Probe kann entweder ein Polymer, ein Metall oder Elektronik sein.

Was die Probe ist oder wie sie zu bekommen ist, muss in Hinblick auf geltende normative Dokumente von der eigenständigen Institution festgelegt werden, die die Prüfverfahren durchführt.

**ANMERKUNG** Die Institution kann entweder die Organisation sein, die die Arbeitsaufgabe erteilt, oder die Organisation sein, die die Arbeit ausführt.

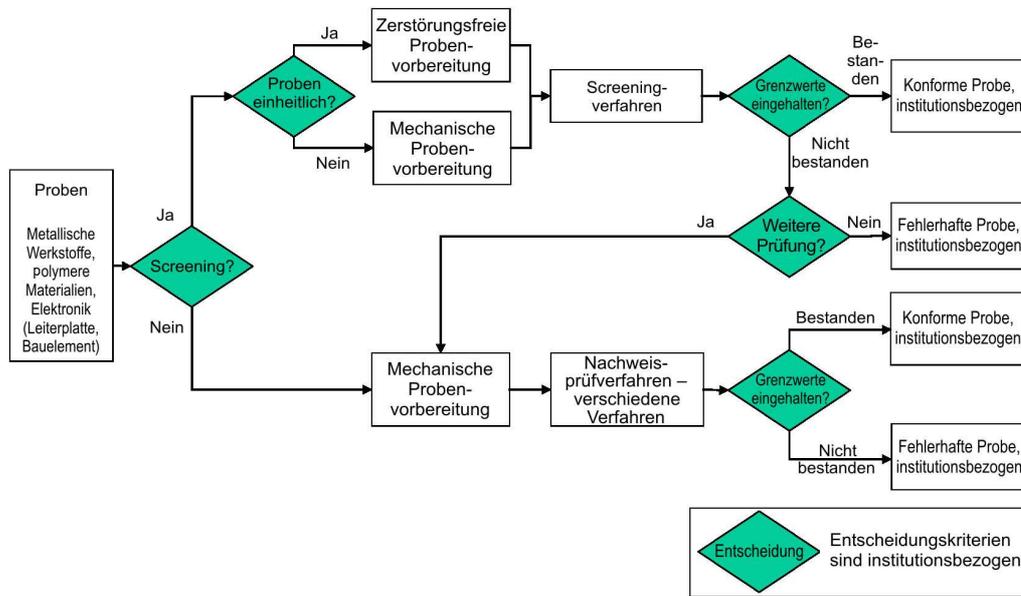
Die Institution darf die Entscheidung treffen, eine Probe herzustellen, die ein homogenes Material ist. Für diese Art von Probe sind besonders die für Metalle und Polymere vorgeschlagenen Verfahren geeignet.

Die Institution darf auch die Entscheidung treffen, eine Probe herzustellen, die aus einem elektronischen Bauelement, einer elektronischen Baugruppe oder einer am Einsatzort auswechselbaren Einheit (FRU) besteht. Für diese Art von Probe sind besonders die für Elektronik vorgeschlagenen Verfahren geeignet.

Die Verfahren zur Gewinnung der Probe fallen nicht in den Anwendungsbereich dieser Norm. Weitere Anleitungen können der zukünftigen IEC-Publikation *Publicly Available Specification (PAS)* für Probenzerlegung entnommen werden.

## 4.3 Prüfverfahren – Fließschema

**Bild 1** zeigt ein Fließschema der Prüfverfahren zur Bestimmung der Mengen an gefährlichen Stoffen in Produkten der Elektrotechnik.



**Bild 1 – Fließschema der Prüfverfahren**

Nach dem Erhalt der Probe, die entweder ein Polymer, ein Metall oder Elektronik (z. B. in Form von elektronischen Bauelementen, elektronischen Baugruppen oder am Einsatzort auswechselbaren Einheiten) ist, wird eine Entscheidung getroffen, ob das Auswahlprüfverfahren oder das Nachweisprüfverfahren unter Anwendung einer Reihe von Prüfverfahren anzuwenden ist.

Das Auswahlprüfverfahren kann entweder durch direktes Messen der Probe (zerstörungsfreie Probenvorbereitung) oder durch Zerstören der Probe, um deren Einheitlichkeit herzustellen (mechanische Probenvorbereitung), erfolgen. Diese Entscheidung muss durch Beurteilen der Einheitlichkeit der Probe getroffen werden. Eine Selektion von repräsentativen Proben aus vielen einheitlichen Materialien (wie z. B. Kunststoffe, Legierungen, Glas) kann zerstörungsfrei erfolgen, während bei anderen, komplexeren Proben (wie z. B. eine FRU) eine mechanische Probenvorbereitung notwendig ist. Die mechanische Probenvorbereitung ist beim Auswahl- und beim Nachweisprüfverfahren gleich. Das Verfahren der mechanischen Probenvorbereitung ist in [Abschnitt 5](#) beschrieben.

Das Screening einer Probe wird mit einem beliebigen XRF-Spektrometer [z. B. EDXRF (energiedisperse Röntgenfluoreszenz) oder WDXRF (wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz)] durchgeführt, vorausgesetzt, dass die in [Abschnitt 6](#) beschriebenen Leistungskennwerte vorliegen. Das Auswahlprüfverfahren muss unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden. Bei der Anwendung des XRF-Analysenverfahrens und der Anwendbarkeit der erhaltenen Ergebnisse gibt es Einschränkungen, obwohl es schnell ist und die ressourcensparende Weise der Analyse, besonders hinsichtlich der Ansprüche der elektrotechnischen Industrie, ihre Vorzüge hat.

Das Nachweisprüfverfahren wird nach mechanischer Probenvorbereitung unter Anwendung einer Reihe von Prüfverfahren durchgeführt, die auf die gefährlichen Stoffe und die Probe, die ein Polymer, ein Metall oder Elektronik (in Form von elektronischen Bauelementen oder elektronischen Baugruppen) sein kann, abgestimmt sind. [Tabelle 1](#) gibt eine Übersicht über die Nachweisverfahren, die in den [Abschnitten 7 bis 10](#) und in den [Anhängen A, B und C](#) ausführlich beschrieben sind. Das Ziel der Anwendung eines bestimmten Nachweisprüfverfahrens ist, möglichst genaue Ergebnisse sicherzustellen, obwohl jedoch höchstwahrscheinlich für die Durchführung mehr Ressourcen erforderlich sind.

Tabelle 1 – Übersicht über den Inhalt von Nachweisprüfverfahren

| Schritte   | Stoffe   | Polymere  | Metalle   | Elektronik (PWB/Bauteile)   |
|--|----------|---|---|---|
| Mechanische Probenvorbereitung (Abschnitt 5)                               |          | Direktmessung<br>Zerkleinerung  | Direktmessung<br>Zerkleinerung  | Zerkleinerung   |
| Chemische Probenvorbereitung   |          | Mikrowellenaufschluss<br>Säureaufschluss<br>Trockene Veraschung<br>Lösemittelextraktion | Mikrowellenaufschluss<br>Säureaufschluss  | Mikrowellenaufschluss<br>Säureaufschluss<br>Lösemittelextraktion                    |
| Festlegung des Analysenverfahrens (einschließlich typischer Fehlergrenzen) | PBB/PBDE | GC-MS (siehe <a href="#">Anhang A</a> )   | NA  | GC-MS (siehe <a href="#">Anhang A</a> )   |
|  | Cr(VI)   | Alkalischer Aufschluss/kolorimetrisches Verfahren (siehe <a href="#">Anhang C</a> )     | Tüpfelanalyse/Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser (siehe <a href="#">Anhang B</a> ) | Alkalischer Aufschluss/Kolorimetrisches Verfahren (siehe <a href="#">Anhang C</a> ) |
|  | Hg       | CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES, ICP-MS, ( <a href="#">Abschnitt 7</a> )                        |   |   |
|  | Pb/Cd    | ICP-OES, ICP-MS, AAS ( <a href="#">Abschnitt 8</a> )                                    | ICP-OES, ICP-MS, AAS ( <a href="#">Abschnitt 9</a> )                                      | ICP-OES, ICP-MS, AAS ( <a href="#">Abschnitt 10</a> )                               |

Nachdem das Nachweisprüfverfahren durchgeführt wurde, muss entschieden werden, ob die Probe die Grenzwerte einhält, die auf den von der Institution festgelegten Kriterien für gefährliche Stoffe beruhen.

#### 4.4 Matrixangleichung

Prüfverfahren für gefährliche Stoffe in relativ geringen Mengen zusammen mit anderen chemischen Elementen oder Verbindungen, die in relativ hohen Konzentrationen vorliegen oder den Hauptbestandteil der Probe bilden, sind sehr oft material- oder matrixabhängig. Deshalb müssen die Prüfverfahren an die zu prüfenden Materialien angepasst werden, entweder durch Einbeziehen der entsprechenden Vergleichsproben und an die Matrix angepassten Kalibrierproben oder durch einen Vorbereitungsschritt, bei dem der Analyt von den anhaftenden Materialien oder der Hauptmatrix abgetrennt wird. Die hauptsächlichsten Materialarten (oder Matrices) in Elektronikgeräten sind Polymere (vorwiegend technische Polymere mit einer ganzen Reihe von Zusatzstoffen, die zudem mit einem Anstrichstoff versehen sein können), Metalle und Legierungen (die ebenfalls beschichtet sein können) sowie Elektronik.

#### 4.5 Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LQD)

Eine Nachweisgrenze (LOD) oder Nachweisgrenze des Verfahrens (MDL) wird gewöhnlich in deren einfachster Form als geringste Menge oder Konzentration eines Analyten in einer Prüfmenge beschrieben, die bei einem gegebenen Messsystem verlässlich von null unterschieden werden kann.

Die Nachweisgrenzen eines Messgeräts (z. B. eines Atomabsorptionsspektrometers) repräsentieren dessen Fähigkeit, geringe Analytkonzentrationen von „null“ in einer Blind(wert)probe oder Standardlösung zu unterscheiden, und sie werden im Allgemeinen von Herstellern herangezogen, um die erreichbare (beste) Messunsicherheit eines Systems (z. B. eines Atomabsorptionsspektrometers) zu beweisen. Während die Nachweisgrenzen eines Messgeräts zweckmäßig sind, sind sie jedoch häufig beträchtlich niedriger als eine Nachweisgrenze, die einen vollständigen Arbeitsablauf eines analytischen Messverfahrens repräsentiert.

Nachweisgrenzen von einem vollständigen Arbeitsablauf eines analytischen Messverfahrens lassen sich am zweckmäßigsten experimentell durch Wiederholungsprüfungen, unabhängige Messungen an Proben mit geringer Konzentration oder mit verstärkten Matrices (z. B. Kunststoff) bestimmen, die im Verlauf des gesamten Prüfverfahrens einschließlich Probenaufschluss oder Extraktion durchgeführt werden. Als für diese Analyse geeignet wurden mindestens sechs Wiederholungsprüfungen und Analytkonzentrationen des Drei- bis Fünf-

fachen der abgeschätzten Nachweisgrenze des Verfahrens vorgeschlagen. Die Nachweisgrenze eines vollständigen Arbeitsablaufs eines analytischen Messverfahrens für ein gesamtes Prüfverfahren wird durch Multiplizieren der Standardabweichung der Wiederholungsprüfungen mit einem entsprechenden Faktor ermittelt. Die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) empfiehlt bei mindestens sechs Wiederholungsprüfungen einen Faktor von 3, während die US Environmental Protection Agency (US-EPA) einen einseitigen Vertrauensbereich mit einem Multiplikator gleich dem Student'schen  $t$ -Wert anwendet, der für die Anzahl an gewählten Wiederholungsprüfungen und das Vertrauensniveau gewählt wird (d. h.  $t = 3,36$  für sechs Wiederholungsprüfungen bei 99 % Vertrauen).

Die Bestimmungsgrenze (LQD) oder überschlägige Bestimmungsgrenze für ein gegebenes Messsystem wird gewöhnlich als geringste Konzentration beschrieben, die routinemäßig innerhalb der festgelegten zulässigen Präzisionsgrenzwerte unter Laborarbeitsbedingungen zuverlässig bestimmt werden kann. Der zulässige Präzisionsgrenzwert ist häufig als 10%ige relative Standardabweichung oder einfach ausgedrückt als feststehendes Vielfaches (2 bis 10) der Nachweisgrenze des Verfahrens festgelegt.

#### **4.6 Prüfbericht**

Die vom Prüflabor ausgeführte Arbeit muss in einem Bericht dokumentiert werden, in dem die Prüfergebnisse und andere relevante Angaben genau, übersichtlich und eindeutig angeführt sind. Jeder Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- 1) Name, Anschrift und Ort sämtlicher an der Analyse beteiligten Labore und Name des Bearbeiters.
- 2) Datum des Eingangs der Probe und Datum (Daten) der Durchführung der Prüfung.
- 3) Eindeutige Kennzeichnung des Berichts (wie z. B. als Seriennummer) und jeder Seite sowie Angabe der Gesamtanzahl der Seiten des Berichts.
- 4) Beschreibung und Identifizierung der Probe, einschließlich einer Beschreibung jeder Produktzerlegung, die zur Gewinnung der Prüfprobe durchgeführt wurde.
- 5) Eine Verweisung auf die vorliegende Norm, das angewendete Verfahren oder die Ausführung eines Verfahrens mit gleichwertigem Leistungsverhalten [einschließlich Aufschlussverfahren und Prüfgerät(e)].
- 6) Die Nachweisgrenze (LOD) oder Bestimmungsgrenze (LQD).
- 7) Die Ergebnisse der Prüfung, angegeben als Milligramm/Kilogramm (mg/kg) geprüfte Probe.
- 8) Sämtliche nicht in dieser Norm festgelegten Einzelheiten, die wahlfrei sind, und sonstige Faktoren, die die Ergebnisse möglicherweise beeinflusst haben. Jede Abweichung, vertraglich oder auf andere Weise geregelt, von dem hier festgelegten Prüfverfahren.

Die Ergebnisse von allen Prüfungen zur Qualitätssicherung (QA) (z. B. Ergebnisse von den Blindproben des Verfahrens, Matrixaufstockungen usw.) und eine Auflistung von verwendeten Referenzmaterialien sowie von deren Herkunft müssen auf Anfrage zur Verfügung stehen.

Korrekturen oder Ergänzungen zu einem Prüfbericht nach dessen Herausgabe dürfen nur in einem weiteren Dokument erfolgen, das entsprechend gekennzeichnet ist, z. B. „Änderung/Ergänzung zum Prüfbericht Seriennummer XXX“ (oder eine andere Kennzeichnung), und müssen den betreffenden Anforderungen von [4.2 bis 4.6](#) entsprechen.

#### **4.7 Alternative Prüfverfahren**

Andere Prüfverfahren, Aufschlussverfahren oder Analysenverfahren dürfen angewendet werden, sofern die Leistungsfähigkeit entsprechend dem auf den Kriterien des Messsystems beruhenden Leistungsverhalten validiert wurde, die in den Abschnitten der Verfahren zur Qualitätslenkung angeführt sind. Sämtliche Abweichungen von den beschriebenen Prüfverfahren sind zu bewerten und im Prüfbericht zu dokumentieren.

## 5 Mechanische Probenvorbereitung

### 5.1 Überblick

#### 5.1.1 Anwendungsbereich

In diesem Abschnitt werden allgemeine technische Verfahren für die mechanische Zerkleinerung von elektro-technischen Produkten, Untereinheiten oder deren Teilen vor der Analyse in Hinblick auf gefährliche Stoffe beschrieben. In den Abschnitten, die spezielle Prüfverfahren behandeln, werden Anforderungen an die Handhabung und Vorbereitung von Proben in besonderen Situationen gestellt. Dieser Abschnitt bietet eine allgemeine Anleitung zur Verarbeitung ausgewählter Teile eines Gegenstands. Der Anwender darf eine oder mehrere der in diesem Abschnitt beschriebenen Vorgehensweisen zur Gewinnung von Proben für die Prüfung auswählen. Die Auswahl der entsprechenden Verfahrensweise(n) hängt von der geforderten Teilchengröße beim anzuwendenden Prüfverfahren ab. Es dürfen auch andere Verfahren für die mechanische Probenvorbereitung zur Anwendung kommen, vorausgesetzt, dass sich die geforderte Teilchengröße der Probe ohne Kontaminieren oder Beeinträchtigung der Probe durch gefährliche Stoffe erreichen lässt.

#### 5.1.2 Qualitätssicherung

Aufgrund des Risikos von Analysefehlern durch Kontamination, Verdampfen von flüchtigen Bestandteilen (z. B. Verdampfung durch Hitze), Verlust von Material durch Staubemissionen ist es unerlässlich, die geeigneten Geräte und Reinigungsverfahren auszuwählen.

Kontamination kann durch die Zerkleinerungseinrichtung und von Zubehörteilen selbst erfolgen, die mit der Probe in Berührung kommen. Von den bei der Zerkleinerung eingesetzten Geräten muss bekannt sein, welche Elemente freigesetzt werden und die Analysenprobe verunreinigen können; z. B. können Cobalt (Co) und Wolfram (W) aus Geräten mit Bestandteilen aus Wolframcarbid (WC) und Chrom (Cr), Nickel (Ni), Molybdän (Mo) und Vanadium (V) aus Geräten aus nichtrostendem Stahl freigesetzt werden.

Das Labor muss in der Lage sein, experimentell nachzuweisen, dass ein für die mechanische Probenvorbereitung angewendetes Verfahren nicht zur Kontamination der Probe oder zum Verlust von nachweisbaren Mengen an gefährlichen Stoffen aus der Prüfprobe beiträgt. Das Labor muss experimentell nachweisen, dass die zum Reinigen der mechanisch zerkleinerten Probe benutzte Aufbereitungseinrichtung die Kontamination der Probe mit aus der vorhergehenden Probe stammenden gefährlichen Stoffen verhindert.

Das lässt sich durch Mahlen und Analysieren von zertifizierten Referenzmaterialien und Blindproben vor und nach Verarbeitung eines Materials nachweisen, von dem bekannt ist, dass es signifikante Mengen an gefährlichen Stoffen enthält. Referenzmaterialien sind nicht verbindlich vorgeschrieben. Die verwendeten Materialien müssen jedoch einen genau bekannten Gehalt des gefährlichen Stoffes haben, um entscheiden zu können, ob die mechanischen Prozesse Zerkleinern/Mahlen/Schneiden nicht zur Kontamination beitragen oder einen Verlust an gefährlichen Stoffen verursachen. Die Effektivität des Verfahrens der mechanischen Probenherstellung kann kontinuierlich mit Qualitätslenkungspraktiken einschließlich Matrixaufstockungen und Kontrollproben überwacht werden.

### 5.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien

- a) Grobmühle oder Schneidmühle für die Grobzerkleinerung mit einem Bodensieb aus nichtrostendem Stahl mit 4 mm und 1 mm oder ähnlicher Maschenweite.
- b) Zentrifugalmühle mit einem Stahlsieb mit 25 µm Wolframcarbid(WC)-Beschichtung, 6-fach mit WC beschichtetem Rotor (bei einheitlichem Material aus Kunststoff ist ein 1-mm-Stahlsieb angemessen). Um das Risiko des Einbringens von Verunreinigungen beim Mahlen zu vermeiden, müssen ein 1-mm-Titansieb und ein Siebrotor aus Stahl/Titan eingesetzt werden.
- c) Tiefkühlmühle, messerlose Schlagmühle für die kryogene Zerkleinerung mit in sich geschlossenem, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Mahlbecher, wärmegeprägtem Gehäuse, Drehzahlregelung, programmierbarer Zeitschaltuhr und Sicherheitsverriegelung.
- d) Homogenisator (z. B. Blender).
- e) Analysenwaage zum Wägen mit einer Genauigkeit von 0,000 1 g.

- f) Pinsel (unterschiedliche Größen).
- g) Papier.
- h) Schere, Grobblechschere.
- i) Becherglas.
- j) Flüssigstickstoff (LN<sub>2</sub>).

ANMERKUNG Flüssigstickstoff ist extrem flüchtig und kann in dem Bereich, in dem er verwendet wird, zu Sauerstoffmangel führen, besonders dann, wenn der Bereich vollständig abgeschlossen ist. Das Labor ist verantwortlich für die Sicherstellung der Einhaltung von angemessenen Schutzmaßnahmen und dass bei der Tieftemperaturzerkleinerung eine Schutzausrüstung angewendet wird.

- k) Pulvertrichter.
- l) Handschuhe.
- m) Schutzbrille.
- n) Polyethylen-Aufnahmebehälter (für flüssigen Stickstoff).

### **5.3 Durchführung**

#### **5.3.1 Schneiden von Hand**

Das Schneiden von Hand ist für das grobe Vorschneiden und Vorbereiten von Proben für die weitere Zerkleinerung geeignet. Empfohlene maximale Probengrößen sind nachstehend aufgelistet; die Größen hängen jedoch von der Ausführung der benutzten Geräte in nachfolgenden Aufbereitungsverfahren ab.

- a) Elektronik: Die Proben werden mit einer Grobblechschere (5.2 h) auf eine Größe von 4 cm × 4 cm vorge schnitten.
- b) Bleche: Die Proben werden mit einer Grobblechschere (5.2 h) auf eine Größe von 4 cm × 4 cm vorge schnitten.
- c) Polymere: Die Proben werden mit einer Grobblechschere oder einer Schere auf eine Größe von 5 mm × 5 mm vorge schnitten. Dünne Polymerfolien sind mit einer Schere in kleine Stücke zu schneiden.

#### **5.3.2 Grobmahlen/Mahlen**

Das Grobmahlen eignet sich für die Zerkleinerung der Proben auf einen Teilchendurchmesser von etwa 1 mm. Falls notwendig, ist die Probe mit Flüssigstickstoff (5.2 j)) zu kühlen. Bei organischen Proben wird die Tieftemperaturvermahlung vorgeschlagen. Die kryogene Vorbereitung besteht zum Beispiel darin, die Proben in einen Polyethylen-Aufnahmebehälter (5.2 n)) zum Kühlen mit Flüssigstickstoff (5.2 j)) zu geben. Es ist zu warten bis der Stickstoff aufgehört hat zu siedeln, und anschließend sind zusätzliche 10 Minuten zu warten. Dann sind die Proben in der Mühle (5.2 c)) unter Anwendung eines 4-mm-Bodensiebes aus nichtrostendem Stahl zu zerkleinern. Während des Zerkleinerungsvorgangs ist eine Probentemperatur von weniger als -20 °C einzuhalten. Es ist vorsichtig auszupinseln und sämtliche Partikel sind zu sammeln. Die Mühle (5.2 c)) ist mit einem zuvor gewogenen 1-mm-Bodensieb nachzurüsten und das 4-mm-Material ist erneut zu vermahlen. Die Mühle (5.2 c)) ist vorsichtig auszupinseln und sämtliche Partikel sind zu sammeln. Zwischen beiden Zerkleinerungszyklen ist ein Kühlzeitraum von 5 min zu gewähren.

ANMERKUNG Es ist vielleicht nur möglich, metallische Werkstoffe auf eine Teilchengröße von 4 mm zu vermahlen (obwohl 1-mm-Teilchen bevorzugt werden).

#### **5.3.3 Homogenisieren**

Homogenisieren ist für die Herstellung einer grob gemahlten Probe im Mischer vor der weiteren Teilchen größenverringern in der Zentrifugalmühle (5.2 b)) geeignet. Es ist ein Behälter mit dem doppelten Fasungsvermögen der zu mischenden Pulvermenge zu verwenden. Der Mischer ist auf dessen mittlere Drehzahl einzustellen, und das Pulver ist so lange zu mischen, bis es homogen ist.

#### 5.3.4 Feinmahlen/Mahlen

Das Feinmahlen oder Mahlen ist für die Zerkleinerung der Proben auf einen Teilchendurchmesser von < 1 mm geeignet. Falls notwendig, ist das homogenisierte Probenpulver mit flüssigem Stickstoff (5.2 j)) zu kühlen. Bei organischen Proben ohne Metallanteile wird Tieftemperaturvermahlung empfohlen. Es ist streng darauf zu achten, dass der flüssige Stickstoff (5.2 j)) nicht direkt mit dem Pulver in Berührung kommt, um Spritzen und Probenverlust zu verhindern, z. B. durch Verwendung eines Polyethylen-Aufnahmebehälters (5.2 n)). Das Probenpulver ist mit der Zentrifugalmühle (5.2 b)) zu mahlen. Die Zentrifugalmühle (5.2 b)) ist vorsichtig auszupinseln und das Pulver ist zu sammeln. Das gesammelte Material darf gesiebt werden, um einen vollständig homogenen Probenanteil mit bekanntem Teilchengrößenbereich zu erhalten.

#### 5.3.5 Sehr feines Mahlen von Polymeren und organischen Materialien

Dieses Verfahren eignet sich für die Zerkleinerung von Proben auf einen Teilchendurchmesser von 500 µm oder weniger. Es eignet sich nicht für Metall, Glas oder ähnlich harte und scharfkantige Materialien. Etwa 3 g bis 10 g des grob vorgeschrittenen (3-mm- bis 5-mm-Stücke) zu zerkleinernden Materials sind im Probenfläschchen unterzubringen, so dass es bis zu einer Füllhöhe von etwa zwei Drittel bis drei Viertel des Gesamtfassungsvermögens gefüllt ist. Der Mahlstab ist hinzuzufügen und die Verschlüsse des Probenfläschchens sind zu sichern. Die messerlose Tieftemperatur-Schlagmühle (5.2 c)) ist von Raumtemperatur für 15 min abzukühlen, indem der Aufnahmebehälter mit flüssigem Stickstoff (5.2 j)) gefüllt wird, die Mahlfläschchen mit den Proben sind in der Mühle (5.2 c)) unterzubringen und der Deckel ist zu verschließen. Zur Sicherstellung einer vollständig homogenen Probengröße können ergänzend ein oder mehrere Siebe benutzt werden.

## 6 Screening mit Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFS)

### 6.1 Überblick

Die vorliegende Norm beschreibt Verfahren für die Screeninganalyse von fünf gefährlichen Stoffen, speziell Blei (Pb), Quecksilber (Hg), Cadmium (Cd), Gesamtchrom (Cr) und Brom (Br) in einheitlichen Materialien, die in elektrotechnischen Produkten vorhanden sind, mit dem Analysenverfahren der Röntgenfluoreszenzspektrometrie (XRF). Es ist auf Polymere, Metalle und keramische Materialien anwendbar. Das Verfahren kann auf Rohstoffe, einzelne aus Produkten entnommene Materialien und „homogenisierte“ Gemische aus mehr als einem Material angewendet werden. Das Screening einer Probe erfolgt mit einem beliebigen Typ eines XRF-Spektrometers, vorausgesetzt, es verfügt über die in diesem Verfahren festgelegten Leistungskenngrößen. Nicht alle Typen von XRF-Spektrometern sind für alle Probengrößen und -formen geeignet. Es ist dafür zu sorgen, dass die für die betreffende Aufgabe geeignete Spektrometerausführung ausgewählt wird.

Dieses Verfahren ist dafür ausgelegt, speziell nach Pb, Cd, Hg, Cr, Br in einheitlichen Materialien zu suchen, die die meisten elektrotechnischen Produkte enthalten. Unter gewöhnlichen Bedingungen liefert die XRF-Spektrometrie Informationen über die Gesamtmenge jedes in der Prüfprobe vorliegenden Elements; sie identifiziert jedoch keine Verbindungen und liefert auch keine Erkenntnisse über den Valenzzustand der Elemente. Deshalb ist bei der Bestimmung von Chrom und Brom besondere Aufmerksamkeit notwendig, wenn das Ergebnis nur den vorliegenden Gesamtgehalt an Chrom und Brom widerspiegelt. Das Vorliegen von Cr(VI) oder der bromierten Flammschutzmittel PBB oder PBDE muss mit anderen Prüfverfahren bestätigt werden als nach [Tabelle 1](#).

Wenn dieses Verfahren auf Elektronik im „Lieferzustand“ angewendet wird, die aufgrund der Art ihrer Zusammensetzung nicht einheitlich ist, muss bei der Auswertung der Ergebnisse mit Sorgfalt vorgegangen werden. In vergleichbarer Weise kann die Analyse von Cr in Deckschichten wegen des Vorhandenseins von Cr im Trägermaterial und/oder wegen der unzureichenden Empfindlichkeit für Cr in gewöhnlich sehr dünnen (mehrere hundert nm) Deckschichten schwierig sein.

XRF-Spektrometer können kalibriert sein, um einen Bereich von Massenanteilen einzuschließen, der in einer bestimmten Matrix von der Nachweisgrenze bis zu 100 % der massebezogenen Zusammensetzung reicht. Die XRF-Spektrometrie ist ein vergleichendes Verfahren; deren Leistungsverhalten hängt von der Qualität der Kalibrierung ab, die wiederum von der Qualität der Kalibriersubstanzen und dem Modell abhängt, das zur Darstellung des Geräteresponses angewendet wird. Die XRF-Analyse unterliegt Matrixeffekten (Schwächung und Verstärkung) und spektralen Störungen.

Die Leistungsfähigkeit dieses Prüfverfahrens wurde mit folgenden Stoffen in verschiedenen Medien und innerhalb der in den Tabellen 2 bis 6 festgelegten Konzentrationsbereiche geprüft.

**Tabelle 2 – Geprüfte Konzentrationsbereiche für Blei in Materialien**

| Stoff/Element                                      | Blei      |                           |            |                         |                 |                       |         |                   |
|--|-----------|---------------------------|------------|-------------------------|-----------------|-----------------------|---------|-------------------|
| Parameter  | Messgröße | Medium/Geprüftes Material |            |                         |                 |                       |         |                   |
|  |           | ABS                       | PE         | Niedrig legierter Stahl | Al-Si-Legierung | Zinnhaltige Legierung | Glas    | Gemahlene PWB     |
| Konzentration oder geprüfter Konzentrationsbereich | mg/kg     | 109 bis 184               | 14 bis 108 | 30                      | 190 bis 930     | 174                   | 240 000 | 22 000 bis 23 000 |

**Tabelle 3 – Geprüfte Konzentrationsbereiche für Quecksilber in Materialien**

| Stoff/Element                                      | Quecksilber |                           |          |
|--|-------------|---------------------------|----------|
| Parameter  | Messgröße   | Medium/Geprüftes Material |          |
|  |             | ABS                       | PE       |
| Konzentration oder geprüfter Konzentrationsbereich | mg/kg       | 100 bis 940               | 4 bis 25 |

**Tabelle 4 – Geprüfte Konzentrationsbereiche für Cadmium in Materialien**

| Stoff/Element                                      | Cadmium   |                           |            |            |
|--|-----------|---------------------------|------------|------------|
| Parameter  | Messgröße | Medium/Geprüftes Material |            |            |
|  |           | Zinn-Basislegierung       | ABS        | PE         |
| Konzentration oder geprüfter Konzentrationsbereich | mg/kg     | 3                         | 11 bis 107 | 22 bis 141 |

**Tabelle 5 – Geprüfte Konzentrationsbereiche für Gesamtchrom in Materialien**

| Stoff/Element                                      | Chrom     |                           |            |                         |                 |      |
|--|-----------|---------------------------|------------|-------------------------|-----------------|------|
| Parameter  | Messgröße | Medium/Geprüftes Material |            |                         |                 |      |
|  |           | ABS                       | PE         | Niedrig legierter Stahl | Al-Si-Legierung | Glas |
| Konzentration oder geprüfter Konzentrationsbereich | mg/kg     | 28 bis 270                | 18 bis 115 | 240                     | 130 bis 1 100   | 94   |

**Tabelle 6 – Geprüfte Konzentrationsbereiche für Brom in Materialien**

| Stoff/Element                                      | Brom      |                           |               |            |
|--|-----------|---------------------------|---------------|------------|
|  | Messgröße | Medium/Geprüftes Material |               |            |
|  |           | PS-HI, ABS                | PC/ABS        | PE         |
| Konzentration oder geprüfter Konzentrationsbereich | mg/kg     | 99 138 bis 118 400        | 800 bis 2 400 | 98 bis 808 |

Nach diesem Prüfverfahren können diese Stoffe in vergleichbaren Medien außerhalb der festgelegten Konzentrationsbereiche analysiert werden; für die vorliegende Norm ist jedoch die Leistungsfähigkeit nicht festgestellt worden.

In der XRF-Spektrometrie gibt es zwei wesentliche Kalibrierverfahren:

- Eine universelle Kalibrierung kann durch Anwendung von Fundamentalparameter (FP)-Verfahren durchgeführt werden. FP-Verfahren können mit reinen Elementen oder Verbindungen oder mit einer geringen Anzahl an Referenzmaterialien mit genau festgelegten Matrixzusammensetzungen kalibriert werden. Wie bei allen XRF-Kalibrierungen ist zu erwarten, dass sich die Genauigkeit erhöht, wenn die Kalibriersubstanzen in zunehmendem Maße den Proben ähnlicher sind.
- Eine empirische Kalibrierung kann durch die Verwendung von Referenzmaterialien in Kombination mit einem Kalibrieralgorithmus geschaffen werden, der in der Lage ist, Matrix- und spektrale Störungen zu korrigieren. Grundsätzlich ist eine empirische Kalibrierung nur für die bestimmte Matrix gültig, für die sie vorgenommen wurde, während für die Analyse von Mehrfachmatrices Mehrfachkalibrierungen notwendig sind. Für die Zwecke des Screeningverfahrens kann es möglich sein, dieselbe empirische Kalibrierung für Materialien gleichartiger Matrices heranzuziehen. Die Kalibriersubstanzen müssen den gesamten Bereich jedes Elements in der Matrix umfassen. Wenn ein möglicherweise störendes Element nicht in das Kalibriermodell einbezogen ist, kann dessen Vorliegen in einer Prüfprobe einen signifikanten systematischen Fehler hervorrufen. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von Kalibriersubstanzen, d. h. Referenzmaterialien, ist es eine komplexe oder oft unmögliche Aufgabe, alle möglichen Matrices und spektralen Störungen in ein Verfahren einzuschließen und dabei eine optimale Genauigkeit beizubehalten.

Bei beschichteten Materialien und mehrschichtigen Strukturen können ohne vorherige Kenntnis der Schichtstruktur und die Anwendung eines Kalibriermodells, das die Struktur der Prüfprobe erklärt, keine genauen Ergebnisse erhalten werden. Im Fall einer Beschichtung oder einer dünnen Schicht ist besonders darauf zu achten, dass sichergestellt ist, dass das XRF-Spektrometer eine hinreichende Empfindlichkeit besitzt, um die geringen Stoffmengen in der Schicht nachzuweisen. Sollte die Empfindlichkeit des XRF-Spektrometers unzureichend sein, um den gefährlichen Stoff in der Beschichtung direkt zu bestimmen, sollte darauf zurückgegriffen werden, die Beschichtung vom Trägermaterial zu entfernen, um eine für die Analyse ausreichende Menge anzusammeln.

Das Screeningverfahren kann nach einer von zwei Möglichkeiten durchgeführt werden:

- Zerstörungsfrei – durch direkte Analyse der Probe im Lieferzustand.
- Zerstörend – durch Anwendung eines oder mehrerer mechanischer oder chemischer Aufbereitungsschritte der Probe vor der Analyse.

Im letzteren Fall muss der Anwender das in [Abschnitt 5](#) beschriebene Verfahren der Probenvorbereitung anwenden. Dieses Prüfverfahren gibt dem Anwender eine Anleitung zur Auswahl des geeigneten Ansatzes für die Probenvorlage.

### **6.1.1 Kurzbeschreibung**

Um diesen Zweck zu erfüllen, muss dieses Prüfverfahren eine schnelle, eindeutige Identifizierung der interessierenden Elemente ermöglichen. Das Prüfverfahren muss mindestens einen Genauigkeitsgrad besitzen, der manchmal als semiquantitativ beschrieben wird, d. h., die relative Unsicherheit eines Ergebnisses beträgt bei einem festgelegten Vertrauensniveau von 68 % üblicherweise 30 % oder weniger. In Abhängigkeit von ihren Erfordernissen können manche Anwender eine höhere relative Unsicherheit zulassen. Dieses Leistungsniveau ermöglicht dem Anwender die Sortierung von Materialien für zusätzliche Prüfungen. Das Gesamtziel ist es, Angaben für das Risikomanagement zu erhalten.

Dieses Prüfverfahren ist so ausgelegt, dass es sämtlichen XRF-Spektrometern möglich ist, unabhängig von deren Ausführung, Komplexität und Leistungsfähigkeit zur Screeninganalyse beizutragen. Die Möglichkeiten von unterschiedlichen XRF-Spektrometern umfassen jedoch einen so großen Bereich, dass einige hinsichtlich ihrer Selektivität und Empfindlichkeit verhältnismäßig unangemessen sind, während andere mehr als hinreichend sind. Einige Spektrometer ermöglichen über einen breiten Bereich eine bequeme Messung von Probenformen und -größen, während andere Spektrometer, besonders WDXRF-Einheiten für die Forschung, hinsichtlich der Prüfmenge sehr wenig anpassungsfähig sind.

Entsprechend dem vorstehend angegebenen geforderten Leistungsniveau und dem breiten Spektrum an XRF-Spektrometern, die zu brauchbaren Messungen beitragen können, sind die Anforderungen an die Festlegung von Verfahren wesentlich geringer als für ein Hochleistungsprüfverfahren für quantitative Bestimmungen mit niedrigen Schätzwerten für die Unsicherheit.

Dieses Prüfverfahren beruht auf dem Konzept von leistungsbezogenen Verfahren. Geräte, Probenvorbereitung und Kalibrierung sind in dieser Norm in verhältnismäßig allgemeinen Begriffen definiert. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, alle in dem Labor entwickelten Verfahren zu dokumentieren, die das Prüfverfahren einbeziehen. Der Anwender muss für alle Fälle ein schriftlich dargelegtes Verfahren einführen, was in diesem Verfahren mit dem Begriff „Arbeitsanweisung“ bezeichnet wird.

Dieses Verfahren macht ausdrücklich zur Bedingung, dass die Leistungsparameter von Spektrometer und Verfahren vom Anwender zu dokumentieren sind.

### **6.1.2 Warnhinweise**

**WARNHINWEIS 1** Personen, die die in dieser Norm beschriebenen XRF-Prüfverfahren anwenden, müssen mit der Anwendung von XRF-Spektrometern vertraut sein und über praktische Kenntnisse in Bezug auf die Anforderungen an die Verfahrensweise und Probenahme verfügen.

**WARNHINWEIS 2** Röntgenstrahlung ist für den Menschen schädlich. Es muss deshalb streng darauf geachtet werden, dass die Geräte in Übereinstimmung mit den Sicherheitsvorschriften des Herstellers und den vor Ort geltenden Gesundheits- und Arbeitsschutzbestimmungen betrieben werden.

## **6.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien**

### **6.2.1 XRF-Spektrometer**

Ein XRF-Spektrometer besteht aus Röntgenstrahlungsquelle, Einrichtung zur reproduzierbaren Probenpositionierung (Probenhalter), Röntgenstrahlendetektor, Datenprozessor und Steuer- und Regelsystem.

- a) Röntgenstrahlungsquelle – gewöhnlich werden Röntgenröhren oder Radioisotopquellen verwendet.
- b) Röntgenstrahlendetektor (Nachweis-Teilsystem) – Einrichtung, die verwendet wird, um die Energie von einem Röntgenphoton in einen entsprechenden elektrischen Impuls umzuwandeln, dessen Amplitude proportional der Photonenenergie ist.

### **6.2.2 Materialien und Werkzeuge**

Bei der Vorbereitung von Proben für XRF-Messungen verwendete Materialien müssen nachweislich frei von Kontamination sein, besonders von den Analyten dieses Prüfverfahrens. Das heißt, sämtliche Schleifmittel, Lösemittel, Flussmittel usw. dürfen keine nachweisbaren Mengen an Pb, Hg, Cd, Cr und/oder Br enthalten.

Zur Handhabung von Prüfproben eingesetzte Werkzeuge sind so auszuwählen, dass die Kontamination der Prüfproben mit den Analyten dieses Prüfverfahrens sowie mit sonstigen Elementen auf ein Mindestmaß verringert wird. Keiner der für die Reinigung der Werkzeuge dienenden Arbeitsvorgänge darf zum Eintragen von Kontaminanten führen.

### 6.3 Reagenzien

Die Reagenzien dürfen keinerlei nachweisbare Mengen an Pb, Hg, Cd, Cr und/oder Br enthalten.

### 6.4 Probenahme

Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Prüfverfahrens, die Prüfprobe mit dokumentierten Arbeitsanweisungen festzulegen. Der Anwender hat die Wahl, die Prüfprobe auf unterschiedliche Weise festzulegen, entweder mit einem zerstörungsfreien Verfahren, bei dem die zu messende Prüfmenge durch den Flächeninhalt des Betrachtungsfeldes des Spektrometers bestimmt wird, oder mit einem zerstörenden Verfahren, bei dem die zu messende Prüfmenge aus einer größeren Materialmenge entnommen und entweder in diesem Zustand gemessen oder nach einem festgelegten Verfahren zerstört und aufbereitet wird.

#### 6.4.1 Zerstörungsfreies Verfahren

Der Anwender dieses Prüfverfahrens muss:

- a) die durch das Spektrometer betrachtete Fläche ermitteln und die Probe innerhalb dieses Bereichs anordnen, wobei mit Sicherheit nachzuweisen ist, dass fluoreszierende Röntgenstrahlen nur von der festgelegten Prüfmenge und nicht von anderen Materialien nachgewiesen werden; gewöhnlich ist diese Sichtfläche durch die Form und Abgrenzung des Messfensters des Spektrometers umrissen;
- b) alle Anstrengungen unternehmen, um eine wiederholbare Messgeometrie mit wiederholbarem Abstand zwischen dem Spektrometer und der Prüfmenge zu schaffen;
- c) alle praktischen Schritte unternehmen, um eine Prüfmenge mit einer möglichst gleichmäßigen Form hinsichtlich der Ebenheit über die gesamte Fläche, Oberflächenrauheit und bekannten physikalischen Struktur zu bestimmen;
- d) die Schritte dokumentieren, die beim Zerlegen eines größeren Gegenstandes vollzogen wurden, um eine Prüfmenge zu erhalten.

#### 6.4.2 Zerstörendes Verfahren

Folgende Punkte sind bei dem zerstörenden Verfahren zu berücksichtigen:

- a) Der Anwender muss eine dokumentierte Arbeitsanweisung für die Zerkleinerung der Prüfmenge erstellen und einhalten, da diese Angaben für eine korrekte Auswertung der Messergebnisse ausschlaggebend sind.
- b) Bei einer Verfahrensweise, die zu einem Pulver führt, muss ein Material mit einer bekannten oder in einem bestimmten Rahmen gehaltenen Teilchengrößenverteilung erzeugt werden. In Fällen, in denen die Teilchen unterschiedliche Zustandsformen, chemische oder mineralogische Zusammensetzungen aufweisen, ist es entscheidend, die Teilchengrößen hinreichend zu verringern, um differentielle Absorptionseffekte auf ein Mindestmaß zu verringern.
- c) Bei einem Verfahren, das zu einem in einer flüssigen Matrix gelösten Material führt, müssen die Menge und die physikalischen Eigenschaften des zu lösenden Materials überwacht und dokumentiert werden. Die sich ergebende Lösung muss vollständig homogen sein. Für den Umgang mit ungelösten Anteilen müssen Anweisungen vorliegen, um eine ordnungsgemäße Auswertung der Messergebnisse sicherzustellen. Es müssen Anweisungen für eine wiederholbare Positionierung der Prüfmenge einer Lösung im Röntgenspektrometer vorliegen, d. h. in einer Flüssigkeitszelle von festgelegter Bauart und mit festgelegten Maßen.

- d) Bei einem Verfahren, das zu einem in einer festen Matrix verschmolzenen oder gepressten Material führt, müssen die Menge und die physikalischen Eigenschaften des Probenmaterials überwacht und dokumentiert werden. Der sich ergebende Feststoff (Schmelzprobe oder Pressling) muss vollständig homogen sein. Für den Umgang mit unvermischten Anteilen müssen Anweisungen vorliegen, um eine ordnungsgemäße Auswertung der Messergebnisse sicherzustellen.

## **6.5 Durchführung**

### **6.5.1 Allgemeines**

Das Prüfverfahren umfasst die Vorbereitung des Röntgenspektrometers, die Vorbereitung und Anordnung von Prüfmengen und die Kalibrierung. Aufgrund des großen Spektrums an XRF-Geräten und der noch größeren Vielfalt an Labor- und Prüfproben, auf die dieses Verfahren angewendet wird, liegen bestimmte Anweisungen in allgemeiner Form vor. Jedoch eine Grundregel, die ausnahmslos für alle Spektrometer und Analyseverfahren gilt, muss befolgt werden, d. h., die Kalibrierung und alle Probenmessungen müssen unter gleichen Bedingungen und mit den gleichen Probenvorbereitungsverfahren vorgenommen werden.

In Anbetracht der großen Vielfalt an Ausführungen von XRF-Spektrometern und des dazugehörigen Umfangs an Nachweismöglichkeiten ist es wichtig, die Einschränkungen des gewählten Geräts zu verstehen. Mit bestimmten Ausführungen ist möglicherweise kein Nachweis oder keine genaue Bestimmung der Zusammensetzung einer sehr kleinen Fläche oder sehr dünnen Prüfprobe möglich. Demzufolge ist es unbedingt erforderlich, dass die Anwender sorgfältig das Leistungsverhalten des in deren Einrichtung durchgeführten Prüfverfahrens ermitteln und dokumentieren. Ein Ziel ist die Vermeidung von falsch negativen Prüfergebnissen.

### **6.5.2 Vorbereitung des Spektrometers**

Die Vorbereitung des Spektrometers ist wie folgt vorzunehmen:

- a) Das Gerät ist einzuschalten und nach dem Benutzerhandbuch für den Betrieb vorzubereiten. Nach den vom Hersteller oder in Labor-Arbeitsanweisungen festgelegten Richtlinien ist das Gerät stabilisieren zu lassen.
- b) Die Messbedingungen sind auf die zuvor durch den Hersteller oder die vom Labor ermittelten optimalen Bedingungen einzustellen.

**ANMERKUNG** Viele auf dem Markt erhältliche Geräte sind bereits optimiert und für eine bestimmte Anwendung voreingestellt, und deshalb muss dieser Schritt nicht notwendig sein. Andererseits sollte das Labor die optimalen Betriebszustände für jede Kalibrierung ermitteln. Die Auswahl sollte so erfolgen, dass die Empfindlichkeit optimiert und die spektralen Störungen minimiert werden. Die Anregungsbedingungen können sich in Abhängigkeit von Material, Analyt und Röntgenlinienenergie unterscheiden. Eine Auflistung der empfohlenen analytischen Röntgenlinien ist in [Tabelle 7](#) angegeben. Die Einstellungen des Nachweissystems sollten den Kompromiss zwischen Empfindlichkeit und Auflösung optimal gestalten. Gewöhnlich ist im Gerätehandbuch und in der Literatur zur Röntgenspektrometrie eine Anleitung zu finden.

**Tabelle 7 – Empfohlene Röntgenlinien für einzelne Analyte**

| Analyt           | Bevorzugte Linie                     | Sekundäre Linie                      |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Blei (Pb)        | $L_2\text{-}M_4 (L\beta_1)$          | $L_3\text{-}M_{4,5} (L\alpha_{1,2})$ |
| Quecksilber (Hg) | $L_3\text{-}M_{4,5} (L\alpha_{1,2})$ |                                      |
| Cadmium (Cd)     | $K\text{-}L_{2,3} (K\alpha)$         |                                      |
| Chrom (Cr)       | $K\text{-}L_{2,3} (K\alpha)$         |                                      |
| Brom (Br)        | $K\text{-}L_{2,3} (K\alpha)$         | $K\text{-}M_{2,3} (K\beta_{1,3})$    |

ANMERKUNG 1 Möglicherweise ergibt die Wahl anderer Röntgenlinien eine angemessene Leistung. Wenn jedoch die Entscheidung über alternative Analysenlinien gefällt wird, sollte bedacht werden, dass mögliche spektrale Störungen von anderen in der Probe vorhandenen Elementen auftreten können [z. B.  $BrK\alpha$ - bei  $PbL\alpha$ - oder  $AsK\alpha$ - bei  $PbL\alpha$ -Linien; zu weiteren typischen Beispielen siehe D.1b)].

ANMERKUNG 2  $K\text{-}L_{2,3} (K\alpha_{1,2})$  bedeutet, dass hier tatsächlich zwei Übergänge zur K-Schale existieren, d. h. einer von der  $L_2$ -Schale, der  $K\alpha_2$ -Röntgenstrahlen erzeugt, und der andere von der  $L_3$ -Schale, der  $K\alpha_1$ -Röntgenstrahlen erzeugt. Weil jedoch beide Energiebänder sehr dicht beieinander liegen, können energiedispersive Spektrometer zwischen ihnen nicht unterscheiden, und so werden sie als eine kombinierte  $K\alpha_{1,2}$ -Energie analysiert.

### 6.5.3 Prüfmenge

Die Herstellung der Prüfmenge ist in 6.4 beschrieben.

Im Fall einer zerstörenden Probenvorbereitung sind die Masse und Maße der Prüfmenge nach den Anforderungen des Kalibrierverfahrens und der vom Labor zur Sicherstellung einer wiederholbaren Probenahme erstellten Arbeitsanweisung zu ermitteln.

### 6.5.4 Verifizierung der Spektrometerleistung

Die Spektrometerleistung ist wie folgt zu verifizieren:

- a) Die Anwender müssen einen objektiven Beweis für die Leistung des in ihren Einrichtungen durchgeführten Verfahrens liefern. Das ist notwendig, um die Anwender und deren Kunden zu befähigen, die Einschränkungen des Verfahrens zu verstehen und unter Verwendung der Analyseergebnisse Entscheidungen zu treffen. Kritische Aspekte der Verfahrensleistung sind:
  - Spektrometerleistung, einschließlich:
    - Empfindlichkeit für jeden Analyten;
    - spektrale Auflösung;
    - Nachweisgrenze;
    - Nachweis der gemessenen Fläche;
    - Wiederholpräzision der Probenvorbereitung und Messung;
    - Genauigkeit der Kalibrierung, die in 6.8 überprüft wird.

In Anbetracht der Vielzahl an Spektrometern und damit verbundenen Software-Betriebssystemen ist es für die Anwender zulässig, diese Angaben in ihrem eigenen Labor unter Anwendung eigener Verfahren oder als vom Hersteller zur Verfügung gestellte Dienstleistung zu erhalten. Es ist wichtig, dass die Verifizierung des Spektrometers und der Verfahrensleistung zum Zeitpunkt der Verfahrenseinführung erfolgt. Der Beweis für die Aufrechterhaltung der Leistung kann durch die Verwendung von Qualitätsregelkarten oder durch Wiederholung der bei der Einführung erfolgten Messungen und Berechnungen erhalten werden.

- b) Die Spektrometerempfindlichkeit wird als Gütefaktor zum Vergleich von Spektrometern und zur Sicherstellung, dass eine sinnvolle Kalibrierung möglich ist, verwendet.

- c) Die spektrale Auflösung ist wichtig, um sicherzustellen, dass die Analyt- und die störenden Spektrallinien bei der Datenerfassung und der Kalibrierung richtig gehandhabt werden. Für Erörterungszwecke wird die Korrektur von Linienüberlagerungen als Teil der Spektrometerkalibrierung angesehen.
- d) Die Nachweisgrenze LOD muss für jede Reihe von im Prüfverfahren angewendeten Betriebsbedingungen unter Anwendung der nachstehend angeführten Gleichung (1) abgeschätzt werden.

$$\text{LOD} = 3\sigma \quad (1)$$

Dabei ist

LOD die Nachweisgrenze (LOD), angegeben in Konzentrationseinheiten;

$\sigma$  die Standardabweichung der Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen unter Verwendung eines Vergleichsmaterials. Die Standardabweichung wird gewöhnlich unter Verwendung einer kleinen (jedoch mindestens sieben) Anzahl an Bestimmungen abgeschätzt, in diesem Fall wird  $\sigma$  durch das Symbol  $s$  (der Schätzwert der Standardabweichung  $\sigma$ ) ersetzt.

**ANMERKUNG** Die Nachweisgrenze ist ein kritischer Parameter, der dem Anwender mitteilt, ob das Spektrometer unter Bedingungen betrieben wird, die den Nachweis eines Analyten bei Mengen ermöglichen, die hinreichend unterhalb des zulässigen stoffbezogenen Grenzwerts liegen, um für die Entscheidungsfindung von Nutzen zu sein. Die Nachweisgrenze ist eine Funktion des Messvorgangs, bei dem das Material eine bedeutende Rolle spielt. Wenn sich der Messvorgang im Zusammenhang mit einer Änderung des Materials ändert, können sich die Nachweisgrenzen ebenfalls ändern. Für eine optimale Leistung muss die Nachweisgrenze gleich oder kleiner als 30 % der laboreigenen Eingriffsgrenzen sein, die ermittelt wurden, um das höchstzulässige Risiko einer Nichtübereinstimmung zu bestimmen.

- e) Der Nachweis der gemessenen Fläche ist wichtig für die Sicherstellung, dass der Flächeninhalt des Betrachtungsfeldes des mit Zubehör ausgestatteten Spektrometers bekannt ist, von dem Größe, Form und Lage des Röntgenstrahls bestimmt werden. In vielen Fällen bestimmen Größe, Form und Lage des Strahls die Prüfmenge. Das Labor oder der Hersteller müssen eine Einrichtung zur Verfügung stellen, mit der die Größe und Form des Strahls festgelegt und dessen Lage auf der Prüfmenge festgestellt werden.
- f) Wiederholpräzision der Probenvorbereitung und Messung ist ein wichtiger Parameter für den Nachweis, dass das Prüfverfahren unter statistischer Kontrolle ist. Wenn eine zerstörende Probenvorbereitung der Messung vorangeht, sollte die Wiederholpräzision unter Einbeziehung der Probenvorbereitung geprüft werden, andererseits sollte die Wiederholpräzision der Messung an derselben Probe geprüft werden. Die Wiederholpräzision wird als Standardabweichung von mindestens sieben Messungen an einer vorbereiteten Probe unter Anwendung der optimalen Betriebsbedingungen des Spektrometers angegeben. Die Wiederholpräzision muss für jeden Analyten in einer Prüfmenge gemessen werden, die eine Konzentration des Analyten enthält, die mehr als das Fünffache der in 6.5.4 abgeschätzten Nachweisgrenze beträgt.

### 6.5.5 Prüfungen

Die Prüfmenge ist in der für die Messung mit dem RF-Spektrometer richtigen Position anzuordnen. Falls notwendig, ist die geforderte Atmosphäre in der Kammer des Spektrometers herzustellen und stabilisieren zu lassen.

**ANMERKUNG** Üblicherweise erfolgen die Messungen an der Luft. Sollte jedoch die Notwendigkeit bestehen, leichte Elemente, wie z. B. Schwefel, Aluminium usw. zu messen, kann es vorteilhaft sein, unter Vakuum oder in einer Heliumatmosphäre (A.3 b) zu messen.

Die Prüfmenge ist durch das Erfassen einer hinreichenden Anzahl an durch Röntgenstrahlung bedingten Impulsraten zu messen, um eine statistische Unsicherheit des Zählvorgangs zu erreichen, die geringer ist als die festgelegte relative Standardabweichung für die Wiederholpräzision des Messvorgangs (siehe 6.5.4). Die Einstellungen des XRF-Spektrometers für die Analyse der Prüfmenge müssen mit denen identisch sein, die bei den Kalibriermessungen vorlagen.

### 6.5.6 Kalibrierung

Das Analysenverfahren muss unter Berücksichtigung von Matrixeffekten und sonstigen Effekten, die die Bestimmung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung beeinflussen, kalibriert werden. Eine Auflistung dieser Effekte ist in [Anhang D](#) aufgeführt.

Es gibt zwei grundlegende Möglichkeiten der Kalibrierung in der XRF-Spektrometrie.

- Fundamentalparameter-Verfahren unter Verwendung einer Reihe von Kalibriersubstanzen:
  - reine Elemente und reine Verbindungen oder
  - synthetische Gemische, hergestellt aus reinen Stoffen, oder
  - einzelne Referenzmaterialien, die jedes zu analysierende Material darstellen.
- Empirische (herkömmliche) Kalibrierung mit einem Modell, das auf empirisch ermittelten Einflussfaktoren beruht
  - unter Verwendung von empirisch ermittelten Daten aus eine Reihe von den unbekanntem Stoffen ähnlichen Kalibrierstandards oder
  - durch Anwendung eines Fundamentalparameter-Verfahrens.

Bei der Auswahl der in der Betriebssystemsoftware zur Verfügung stehenden Kalibrieroptionen ist nach den Anweisungen im Benutzerhandbuch des Geräts zu verfahren.

In Abhängigkeit vom Messgerät kann möglicherweise vom Anwender verlangt werden, eine Kalibrierung vorzunehmen oder nicht. Im Handel sind Geräte erhältlich, die bereits optimiert, kalibriert und für bestimmte Anwendungen voreingestellt sind. Diese Geräte erfordern keine Kalibrierung durch den Analytiker.

Die Auswahl von Kalibriersubstanzen hängt zum Teil von der Wahl des Kalibriermodells ab. Bei empirischen Optionen müssen die Kalibriersubstanzen hinsichtlich der Matrixzusammensetzung den zu analysierenden Materialien ähnlich sein. In der Reihe von Kalibriersubstanzen müssen die Elementkonzentrationen den in den Prüfproben zu erwartenden Konzentrationsbereich einschließen und sie müssen sich unabhängig voneinander ändern. Wenn die Kalibrierung viele Elemente mit einem großen Spektrum an Konzentrationen umfasst, kann möglicherweise eine hohe Anzahl an Kalibrierproben notwendig sein. Die Mindestanzahl von Kalibriersubstanzen für ein empirisches Verfahren ist  $2(n + 2)$ , dabei ist  $n$  = die Anzahl der Analyten.

Ein Fundamentalparameter-Kalibrierverfahren kann die Anzahl der Kalibrierproben wesentlich verringern. Fundamentalparameter-Software ermöglicht es dem Anwender, die Empfindlichkeit für jedes Element unter Verwendung von reinen Elementen und Verbindungen zu kalibrieren. Als eine Alternative zu reinen Kalibriersubstanzen lässt die Software üblicherweise die Verwendung einer geringen Anzahl an Referenzmaterialien zu, die den Proben ähnlicher sind. Verbesserungen des Verfahrens schließen die Anwendung von Streustrahlung zur Korrektur von bestimmten Matrixeffekten oder Effekten durch die Probenmorphologie ein.

## 6.6 Berechnungen

Wenn dieses Prüfverfahren angewendet wird, müssen gegebenenfalls folgende Berechnungen vorgenommen werden:

- a) In modernen Geräten erfolgen die Berechnungen üblicherweise automatisch durch die Software des Betriebssystems des Spektrometers. Wenn die Berechnungen ohne Hilfsmittel vorzunehmen sind, müssen der Algorithmus und sämtliche Parameter in den Arbeitsanweisungen für das Prüfverfahren festgelegt sein. Das Ergebnis ist für jeden Analyten in der Prüfmenge in Masseprozent unter Anwendung des für den Probentyp bestimmten Kalibriermodells zu berechnen.
- b) Wurde die Prüfmenge durch Verdünnung hergestellt, ist das Ergebnis auf der Grundlage der ursprünglichen Prüfprobe unter Verwendung des entsprechenden Verdünnungsfaktors zu berechnen.

Die Unsicherheit der Ergebnisse ist unter Anwendung eines der folgenden Verfahren abzuschätzen, und das Ergebnis ist mit der höchstzulässigen Konzentration des Analyten im Material zu vergleichen.

- c) Das bevorzugte Verfahren ist die Erstellung eines Unsicherheitsbudgets für jede in das Prüfverfahren eingeführte Kalibrierung. Das Unsicherheitsbudget muss mit dem ISO/IEC Guide 98 übereinstimmen. Der erweiterte Schätzwert für die Unsicherheit ist mit einem 95%-Vertrauensniveau anzugeben.

ANMERKUNG 1 Es ist eine zu starke Vereinfachung, die Unsicherheit als ein Vielfaches der Standardabweichung der Wiederholpräzision von Wiederholungsbestimmungen festzulegen. Unter bestimmten Umständen können XRF-Messungen äußerst genau sein, was zu einer geschätzten Unsicherheit führt, die zu klein ist, um sämtliche Fehlerquellen zu erfassen. Bei diesem Ansatz werden wichtige Beiträge von Kalibriersubstanzen, das für die Anpassung der Kalibrierkurve verwendete Modell und die Möglichkeit des Einbringens eines systematischen Fehlers bei der Probenvorbereitung nicht beachtet. Außerdem fällt die Festlegung eines Unsicherheitsbudgets nicht in den Anwendungsbereich dieser Norm.

- d) Dieses Verfahren lässt deutlich erkennen, dass es möglicherweise praktisch nicht durchführbar oder unmöglich ist, ein angemessenes Unsicherheitsbudget zu erstellen. Deshalb ist als Alternative ein Sicherheitsfaktor zu wählen, der größer oder gleich der erwarteten erweiterten Unsicherheit für jeden Analyten von der Menge ist, die der höchstzulässigen Konzentration entspricht. Für die Zwecke dieses Prüfverfahrens wurde vereinbart, dass es angemessen ist, eine relative Unsicherheit von 30 % bei einem Ergebnis anzunehmen, das von einer Probe erhalten wurde, die in dem zu untersuchenden Material den höchstzulässigen Wert für die Elemente enthält. In der Praxis kann diese Annahme für die Festlegung eines Vertrauensintervalls um den höchstzulässigen Konzentrationswert benutzt werden und gleichzeitig dem Zweck dienen, Entscheidungen hinsichtlich der Notwendigkeit zusätzlicher Prüfungen zu treffen.

ANMERKUNG 2 Die Anwendung eines Sicherheitsfaktors ist eine zu starke Vereinfachung, teilweise aufgrund der Tatsache, dass in den meisten Fällen die relative Unsicherheit eine Funktion der Konzentration ist. Gewöhnlich nimmt die relative Unsicherheit schnell zu, wenn die Analytkonzentration abnimmt. Der Analytiker wird davor gewarnt, den 30%-Sicherheitsfaktor als eine relative Unsicherheit der Ergebnisse von Bestimmungen zu bewerten. Der Analytiker wird auch zur Vorsicht ermahnt, den Sicherheitsfaktor neu zu bewerten, wenn die Nachweisgrenze größer ist als 20 % der höchstzulässigen Konzentration oder wenn die höchstzulässige Konzentration durch die Aufsichtsbehörde herabgesetzt wird.

## **6.7 Bewertung des Verfahrens**

Die detaillierte Übersicht der Ergebnisse für jeden Stoff und jedes mit XRF geprüfte Material ist in den [Tabellen D.3 bis D.7](#) (siehe [Anhang D](#)) aufgeführt. Als Grundlage für Schlussfolgerungen hinsichtlich der Leistungsfähigkeit des Verfahrens sind nur diese Ergebnisse heranzuziehen.

Folgende allgemeine Schlussfolgerungen können basierend auf den in den Tabellen zusammengefassten Ergebnissen und der Analyse von aus dem Ringversuch IIS2 stammenden Daten gezogen werden. Die zusammengefassten Schlussfolgerungen aus der Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens für jeden Stoff und jedes geprüfte Material sind in den folgenden Unterabschnitten angegeben.

- a) Die Auswertung der Ergebnisse und der Leistungsfähigkeit des Verfahrens kann wegen des Mangels an zertifizierten Referenzmaterialien (CRM) für die vollständige Abdeckung der geforderten Konzentrationsbereiche und Materialarten nur bruchstückhaft sein.
- b) Wegen der begrenzten Mengen an verfügbaren CRM haben nicht alle Labors sämtliche Proben geprüft; demzufolge sind die Ergebnisse nicht immer direkt vergleichbar.
- c) Die Proben wurden im „Anlieferungszustand“ analysiert, d. h., es wurde keine Probenvorbereitung einbezogen.
- d) Präzisionsangaben der einzelnen Labors zu Einzelergebnissen zeigten gewöhnlich eine viel geringere relative Standardabweichung (RSD) als 5 %.
- e) Die teilnehmenden Labors wandten unterschiedliche Kalibrierverfahren an, so empirische, die Compton-Normalisierung und Verfahren, die auf grundlegenden Parametern beruhen.
- f) Zwingend erforderlich ist, die Leistungsfähigkeit des Verfahrens während der Ringversuche weiter zu erforschen und zu prüfen.

### 6.7.1 Blei

Die mittlere Unsicherheit der Pb-Bestimmung in Polymeren oberhalb eines Gehalts von 100 mg/kg war besser als  $\pm 13$  % relativ und die Ungenauigkeit war besser als  $\pm 19$  % relativ. Bei einer Pb-Konzentration von 10 mg/kg waren die Unsicherheit  $\pm 30$  % relativ und die Ungenauigkeit  $\pm 70$  % relativ. In Al-Legierungen waren die Unsicherheit kleiner als  $\pm 10$  % relativ und die Ungenauigkeit kleiner als  $\pm 25$  % relativ. Eine Pb-Konzentration von 174 mg/kg in einer Zinnbasislegierung ergab im Bereich von 60 mg/kg bis 380 mg/kg keine beweiskräftigen Ergebnisse. Pb von 30 mg/kg in einer Stahllegierung wurde nicht nachgewiesen.

Die Ergebnisse bei gemahlenden PWBs weisen auf mögliche Inhomogenität des Materials als Quelle großer Ungenauigkeit und Unsicherheit der Ergebnisse hin.

### 6.7.2 Quecksilber

Die mittlere Unsicherheit der Hg-Bestimmung in Polymeren bei oder unter 1 000 mg/kg war besser als  $\pm 10$  % relativ, während die Ungenauigkeit besser war als  $\pm 25$  % relativ. Es wurde kein Legierungswerkstoff auf Hg geprüft.

### 6.7.3 Cadmium

Die mittlere Unsicherheit der Cd-Bestimmung in Polymeren bei oder unter 100 mg/kg war  $\pm 10$  % relativ und die Ungenauigkeit war besser als  $\pm 15$  % relativ. Bei einem Gehalt von 20 mg/kg Cd variierte die Unsicherheit von  $\pm 10$  % bis  $\pm 50$  % relativ und die Ungenauigkeit variierte von 20 % bis 100 % relativ. Ein Gehalt von 3,3 mg/kg Cd in einer Zinnbasislegierung wurde von keinem Messgerät nachgewiesen.

### 6.7.4 Chrom

Die mittlere Unsicherheit der Bestimmung von Gesamt-Chrom in Polymeren bei oder unter 115 mg/kg wurde mit besser als  $\pm 17$  % relativ festgestellt, während die Ungenauigkeit etwa  $\pm 30$  % relativ betrug. Bei einem annähernd gleichen Konzentrationsniveau in Glas war für Gesamt-Chrom die Unsicherheit besser als  $\pm 20$  % relativ und die Ungenauigkeit besser als  $\pm 35$  % relativ. In Al-Legierungen waren bei 1 100 mg/kg Cr die Unsicherheit  $\pm 10$  % relativ und die Ungenauigkeit besser als  $\pm 41$  % relativ. Eine Cr-Konzentration von etwa 100 mg/kg in einer Al-Legierung wurde nicht nachgewiesen.

### 6.7.5 Brom

Beruhend auf CRM war die mittlere Unsicherheit der Bestimmung der Konzentration an Gesamt-Brom in Polymeren bei oder unter 1 000 mg/kg besser als  $\pm 10$  % relativ und die Standardabweichung war besser als  $\pm 13$  % relativ. Bei erhöhten Br-Konzentrationen von 10 % waren die Unsicherheit besser als  $\pm 25$  % relativ und die Ungenauigkeit etwa  $\pm 30$  % relativ. Diese letzteren Ergebnisse reflektieren die Unzulänglichkeit von empirischen Kalibrierungen bei hohen Br-Konzentrationen.

Im Allgemeinen waren die Unsicherheit und Ungenauigkeit von Analysen bei allen fünf Elementen bei Konzentrationen oberhalb 100 mg/kg in Polymeren und Aluminiumlegierungen besser als  $\pm 20$  % relativ.

## 6.8 Qualitätslenkung

### 6.8.1 Genauigkeit der Kalibrierung

Folgende Schritte sind zu unternehmen, um die Genauigkeit der Kalibrierung zu validieren:

- a) Die Genauigkeit jeder Kalibrierung muss durch die Analyse von einem oder mehreren Referenzmaterialien von jedem Material, das im Rahmen der Einführung dieses Prüfverfahrens verwendet wird, validiert werden. Die Analytkonzentrationen in den Referenzmaterialien müssen in einer Größenordnung mit den höchstzulässigen Werten für den Analyten im Material liegen. Idealerweise stehen Referenzmaterialien zur Verfügung, die die höchstzulässigen Werte eingabeln können.

- b) Die Messergebnisse der Referenzmaterialien müssen nach 6.6 berechnet und einschließlich eines Schätzwertes für die Unsicherheit angegeben werden.
- c) Die Ergebnisse und die zertifizierten oder die den Referenzmaterialien zugeordneten Bezugswerte sind einer Prüfung auf systematische Fehler zu unterziehen. Die Prüfung auf systematische Fehler muss die Unsicherheit eines zugeordneten Wertes berücksichtigen.

ANMERKUNG Zu einer Anleitung zu den Prüfungen auf systematische Fehler wird auf eine Einsichtnahme in die Special Publication 829 [6] des National Institute for Standards and Technology oder vergleichbare Dokumente verwiesen.

- d) Wird ein systematischer Fehler nachgewiesen, ist die Kalibrierung zu korrigieren, und die Bestimmungen sind zu wiederholen.

### **6.8.2 Kontrollproben**

Kontrollproben sind folgendermaßen vorzubereiten und anzuwenden:

- a) Für jede Kalibrierung ist eine Menge an stabilem Material als Kontrollprobe zu kennzeichnen. Vorzugsweise muss das ein Feststoff in Form eines Plättchens (Pellet) sein.
- b) Eine Prüfmenge der Kontrollprobe ist vorzubereiten und unter Anwendung jeder der Kalibrierungen, sobald diese validiert wurden, Prüfungen zu unterziehen. Das muss mindestens vier Mal erfolgen. Der Mittelwert und die Standardabweichung sind zu berechnen, und diese Werte sind für die Erstellung einer Qualitätsregelkarte für jeden Analyten in jeder Kalibrierung zu verwenden. Kontrollproben dürfen von den Analytikern hergestellt werden. Einige Gerätehersteller liefern mit ihren Geräten auch Kontrollproben.
- c) In angemessenen Zeitabständen ist eine Prüfmenge der Kontrollprobe herzustellen und unter Anwendung jeder der im Prüfverfahren durchgeführten Kalibrierungen Prüfungen zu unterziehen. Die Ergebnisse sind mit den Grenzwerten der Qualitätsregelkarten zu vergleichen. Wenn die Ergebnisse gegen geltende Regeln für die Kontrolle verstoßen, sind die Prüfverfahren in Hinblick auf Fehler zu durchsuchen, die Probleme zu korrigieren, und es ist eine Prüfung einer neuen Kontrollprobe durchzuführen.

## **6.9 Sonderfälle**

### **6.9.1 Positionierung einer Probe für die Messung**

Das Verfahren für die Positionierung einer Probe für die Messung läuft wie folgt ab:

- a) Wenn die Messung an einem Gerät mit einer Analysenkammer durchzuführen ist, muss in die Probenkammer des Röntgenfluoreszenzspektrometers ein Einsatzteil einschließlich der zu messenden Prüfprobe eingesetzt werden. Die gesamte Probe muss so angebracht werden, dass die interessierende Prüfprobe (Zielstichprobe) exakt in der Messposition angeordnet werden kann. Wenn die Prüfprobe nicht genau in die Kammer passt, muss sie auf die für die Messung geeignete Größe geschnitten werden.
- b) Wenn die Messung mit einem tragbaren XRF-Analysiergerät durchgeführt wird, ist besonders darauf zu achten, dass sichergestellt ist, dass die Messöffnung des Analysiergeräts den zu analysierenden Abschnitt verdeckt.
- c) Bei der Analyse von Prüfproben, die nicht flach oder groß genug sind, um die Messöffnung des Spektrometers zu verdecken (wie z. B. kleine Schrauben), dürfen bestimmte Fundamentalparameter-Verfahren angewendet werden, die dafür ausgelegt sind, die Ergebnisse von unregelmäßig geformten Proben auszugleichen. In einem derartigen Fall muss der Analytiker vor der Messung nach den Empfehlungen des Herstellers eine oder mehrere der Gegenstände in dem geeigneten Halter in die richtige Lage bringen und mit den vom Verfahren zur Verfügung stehenden Software-Werkzeugen einen Schätzwert für die Zusammensetzung ermitteln.
- d) Die Analyse von dünnen Prüfproben wird durch die Abhängigkeit der gemessenen Zählraten von der Analytkonzentration in der Probe und der Probendicke erschwert. Der Analytiker muss Kenntnis über Struktur und Zusammensetzung des Gegenstandes innerhalb des Messbereiches haben.

## 6.9.2 Gleichmäßigkeit der Probe

Die Gleichmäßigkeit aus der Sicht der XRF-Analyse hängt von der physikalischen Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung des geprüften Materials innerhalb des Materialvolumens ab, das während der Prüfung durch das Gerät bestrahlt wird. Eine oder mehrere der folgenden drei Kategorien können bei der Bestimmung der Gleichmäßigkeit der Probe angewendet werden:

a) Proben mit großer Oberfläche (gilt für alle Proben):

Die Beurteilung der Gleichmäßigkeit des geprüften Materials für die XRF-Analyse erfolgt durch Sichtprüfung und mit Hilfe von zusätzlich zur Verfügung stehenden Angaben. Zum Beispiel ist ein Gegenstand, dessen Farbe, Form und äußeres Erscheinungsbild gleichmäßig erscheinen, höchstwahrscheinlich einheitlich und erfordert eventuell vor der Analyse keine mechanische Zerstörung. Typische Beispiele können große, gestreckte Gegenstände aus Kunststoff sein, wie z. B. Kunststoffgehäuse, dicke Bänder, Metalllegierungen usw. Alle zusätzlichen Angaben zu dem geprüften Gegenstand müssen verwendet werden, um dessen Gleichmäßigkeit festzustellen. Zum Beispiel sind viele Kunststoffgehäuse und sogar viel mehr Metallgehäuse mit einem Anstrich versehen. Kunststoffgehäuse können metallisiert sein, häufig auf der Innenseite. In derartigen Fällen muss die Prüfung an unlackierten oder nicht metallisierten Fragmenten durchgeführt werden, was möglicherweise einen bestimmten Grad an Zerlegung, jedoch keine Zerstörung des Gegenstandes erfordert. Metallteile können mit einem anderen Metall überzogen sein, wie z. B. Zink auf Stahl, Cadmium auf Stahl, Chrom auf Stahl und Aluminium. Diese werden durch verhältnismäßig sehr hohe Ablesewerte von Überzugsmetallen angezeigt, möglicherweise mit Ausnahme von Cr, weil Cr-Beschichtungen üblicherweise sehr dünn sind. Wenn das Trägermaterial analysiert werden soll, müssen sämtliche Beschichtungen entfernt werden.

b) Proben mit kleiner Fläche:

Kleine elektronische Einzelteile oder Abschnitte dürfen auch als einheitlich ohne die Notwendigkeit einer Zerlegung behandelt werden, solange für die Analyse ein Gerät verwendet wird, das ausreichend seitliche und Tiefenauflösung bietet, um nur das vorgesehene Material ohne Ausweitung in Nachbarbereiche untersuchen zu können. Die Probe muss einheitlich erscheinen, wie z. B. Kunststoffeinkapselungen, einzelne Lötmetallstellen oder vereinzelte Polymer-/Epoxidharz-Bereiche. Besonders muss darauf geachtet werden, bei der Analyse des Trägermetalls Komplikationen durch Metallüberzüge, Polymerbeschichtungen oder Störungen durch Anstriche zu vermeiden. Alle Beschichtungen müssen mechanisch entfernt werden.

c) Beschichtungen und dünne Proben:

Prüfproben, die zu klein oder sehr dünn sind, können leicht den Bedingungen für Mindestprobendicke oder -masse entgegenstehen, die für den Erhalt von gültigen Ergebnissen erfüllt sein müssen. In derartigen Fällen muss eine Anzahl von Gegenständen derselben Art (zum Beispiel kleine Schrauben) in einen Probenbecher gegeben und erst dann analysiert werden. Auf ähnliche Weise müssen dünne Proben derselben Art zu einem Stapel aufgeschichtet werden, der dick genug ist, um das Kriterium für die Mindestprobendicke zu erfüllen, und entsprechend analysiert werden. Als allgemeine Regel gilt, dass alle Proben das Messfenster/die Messfläche des Spektrometers vollständig verdecken müssen. Die Probe muss bei Polymeren und Leichtmetalllegierungen, wie z. B. Al, Mg oder Ti, mindestens 5 mm, bei Flüssigkeiten mindestens 15 mm und bei allen anderen Legierungen etwa 1 mm dick sein.

Diese Regeln müssen nicht angewendet werden, wenn die Analysen-Software des Geräts eine effektive Korrektur der Ergebnisse bei variabler Dicke, Form und Größe von analysierten Proben zulässt.

Die Isolierung von dünnen Drähten und Flachbandkabeln darf nicht als gleichmäßig behandelt werden und muss erst gemessen werden, nachdem der metallische Leiter entfernt wurde. Andererseits dürfen fast alle Netzleitungen mit einem Durchmesser von mehr als 5 mm mit im Innern befindlichem Kupferdraht hinsichtlich der Analyse der Isolierung als gleichmäßig betrachtet werden. Das Metall kann nach der Abtrennung ebenfalls analysiert werden. Manche Metallbeschichtungen können analysiert werden, wenn der Anwender den Aufbau des Materials kennt und das Spektrometer für die Analyse eines derartig komplexen Schichtsystems kalibriert ist. Bekannt ist zum Beispiel, dass die Beschichtung aus SnAgCu (Zinn-Silber-Kupferlegierung) (metallbeschichtet), Kupfer (metallbeschichtet) und Epoxidharz besteht. Die Zinnlegierung kann analysiert werden, vorausgesetzt, dass das Gerät für diese spezielle Probenart kalibriert ist. Es ist allgemein anerkannt, dass die meisten XRF-Geräte Cr in Umwandlungsschichten nicht mit hinreichender Empfindlichkeit nachweisen, sofern diese nicht mindestens einige hundert Nanometer dick sind. Aufgrund der Unterschiede zwischen den Geräten hinsichtlich der geforderten Probengröße ist der Bediener des Spektrometers zu raten, sich hinsichtlich der Anforderungen an

Mindestgröße/-masse/-dicke der Probe immer nach dem Gerätehandbuch oder dem Hersteller zu richten.

- d) Die aufgeführten numerischen Grenzwerte (siehe [Tabelle D.2](#)) für das Screening eignen sich möglicherweise nicht für die Bestimmung der Einhaltung von Vorschriften aller möglichen Proben, besonders dann, wenn die Probe ein Verbund aus unterschiedlichen Produktmaterialien ist. Das kann besonders bei Proben der Fall sein, die bis zum „homogenisierten“ Zustand gemischt wurden, oder bei kleinen Mengen an homogenem Material, wie z. B. dünne Beschichtungen. In diesem Verfahren geht es um die Homogenität im Interesse einer genauen XRF-Analyse und nicht um den Versuch einer „rechtlich zulässigen“ Bestimmung von Anforderungen an die Probenahme.
- e) Zusammenfassung:  
Der geprüfte Gegenstand kann als gleichmäßig und zerstörungsfrei zu analysieren angesehen werden, wenn:
- er nicht mit einem Anstrich oder Metallüberzug versehen ist und bei der Sichtprüfung durchgängig von derselben Farbe und Beschaffenheit zu sein scheint;
  - keine anderweitigen Kenntnisse über Ungleichmäßigkeit hinsichtlich konstruktivem Aufbau oder Ausführung vorliegen;
  - die obere Schicht einer dünnen Beschichtung nur getrennt vom Trägermaterial in einer bekannten Matrix analysiert werden kann und das Gerät für diese bekannte Matrix kalibriert ist.
- f) Bei der Anwendung eines beliebigen XRF-Geräts ist zu empfehlen, den Gegenstand in mehr als einer Lage zu prüfen, wenn es die Ausführung des Gegenstandes zulässt. Sämtliche statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den Messungen können auf eine mögliche Ungleichmäßigkeit hinweisen. In allen Zweifelsfällen in Bezug auf die Gleichmäßigkeit des geprüften Materials ist eine zerstörende Analyse zu empfehlen.

## **7 Bestimmung von Quecksilber in Polymeren, Metallen und Elektronik mit CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES und ICP-MS**

### **7.1 Überblick**

Dieser Abschnitt beschreibt das Prüfverfahren für die Bestimmung von Quecksilber (Hg) in Materialien, die in elektrotechnischen Produkten verwendet werden. Diese Materialien sind Polymere, metallische Werkstoffe und Elektronik (z. B. Leiterplatten, Kaltlichtkathodenleuchten, Quecksilberschalter). Quecksilberhaltige Batterien sind wie in [\[22\]](#) beschrieben zu behandeln. Die Ringsversuchsstudie hat nur die Prüfverfahren für Kunststoffe beurteilt, andere Matrices wurden nicht behandelt.

Der Abschnitt beschreibt die Anwendung von vier Verfahren, nämlich CV-AAS (Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie), CV-AFS (Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie), ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) und ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma), und mehrere Verfahren für die Herstellung der Probenlösung, von der ausgehend Sachverständige das geeignetste Analysenverfahren auswählen können. Aufgrund der Empfindlichkeit und der Einfachheit der Anwendung ist CV-AAS das bevorzugte Verfahren.

Die Analyse mit CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES und ICP-MS ermöglicht die Bestimmung des Zielelements Hg mit hoher Präzision (mit einer Unsicherheit im unteren Prozentbereich) und/oder hoher Empfindlichkeit (bis hinunter zu Konzentrationen im µg/kg-Bereich). Die in diesem Abschnitt beschriebenen Prüfverfahren sollen den höchsten Grad an Genauigkeit und Präzision für Quecksilberkonzentrationen im Bereich von 4 mg/kg bis 1 000 mg/kg bieten. Die Verfahren sind nicht für höhere Konzentrationen beschränkt.

Eine entsprechende Masse einer kalt vermahlenden und homogenisierten Probe wird unter festgelegten Temperatur- oder Druckbedingungen in einer konzentrierten Säurelösung aufgeschlossen. Nach dem Aufschluss muss die Probenlösung bei 4 °C aufbewahrt werden, um die Verdampfung auf ein Mindestmaß zu beschränken. Für eine Langzeitlagerung von Quecksilber wird empfohlen, die Lösungen mit ein bis zwei Tropfen Kaliumpermanganat zu versetzen.

Abschließend wird in der erhaltenen Aufschlusslösung Quecksilber mit CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES oder ICP-MS bestimmt. Bei ICP-OES und ICP-MS darf die Aufschlusslösung ohne weitere Aufbereitung direkt

analysiert werden. Bei der Anwendung von CV-AAS und CV-AFS wird das Quecksilber vor der Analyse bis zum elementaren Zustand reduziert.

Die Proben für die Analyse sind vor dem chemischen Aufschluss einer mechanischen Probenvorbereitung zu unterziehen. Um die Mindestanforderungen an eine korrekte Analyse zu erfüllen, müssen die maximale Teilchengröße und der Mindestumfang der Probe im Prüfbericht angegeben werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit liegen nach den Aufschlussverfahren feste Rückstände vor. Es ist sicherzustellen, dass in diesen Rückständen keine Zielelemente enthalten sind. Die vorliegende Norm empfiehlt dringend die Anwendung eines beheizbaren Aufschlussgeräts, das nicht nur mit Gefäßen und Rückflusskühlern ausgestattet ist, sondern auch mit Absorptionsgefäßen, oder ein Aufschlussystem mit Mikrowelle. Diese hochentwickelte Einrichtung vermeidet Verluste von stark flüchtigem Quecksilber. Wenn der Anwender dennoch die Eignung eines einfacheren Verfahrens sicherstellen kann, darf Letzteres angewendet werden. Jede Abweichung von den beschriebenen Verfahren ist zu bewerten und im Prüfbericht zu dokumentieren.

Dieses Verfahren wird für die Anwendung durch Chemielaboranten und/oder Facharbeiter, die unter der strengen Aufsicht von hinsichtlich der Anforderungen an die Probenvorbereitung bei anorganischen Analysen erfahrenen Chemikern arbeiten, und durch unabhängig arbeitende Chemiker empfohlen.

Folgende Punkte sind zu beachten:

- Viele Quecksilberverbindungen sind hochgiftig, wenn sie verschluckt, inhaliert oder über die Haut aufgenommen werden. Äußerste Vorsicht ist bei der Handhabung von konzentrierten quecksilberhaltigen Reagenzien geboten. Aufgrund des Risikos von Quecksilber in einigen Laborumgebungen müssen die gesamte Laborausstattung und Werkzeuge für die Probenahme in einer reinen, quecksilberfreien Umgebung gelagert werden.
- Sämtliche Arbeitsgänge vor der instrumentellen Analyse müssen in einem Abzugsschrank erfolgen.
- Um unter den Prüfbedingungen Verflüchtigung zu vermeiden, muss ein Kühler benutzt werden.
- Bei der Anwendung eines Mikrowellengeräts ist dieses streng nach der Betriebsanweisung zu betreiben.

## 7.2 Ausrüstung, Geräte und Materialien

Im Allgemeinen ist, unabhängig von der Art der zu prüfenden Probe, die Zusammenstellung und Lagerung der Glasgeräte ein kritischer Teil der Quecksilberanalyse. Aufgrund der Empfindlichkeit der beschriebenen Analyseverfahren für Quecksilber muss jeder einzelne Schritt der Probenahme mit großer Sorgfalt erfolgen. Sämtliche Geräte für die Probenahme, Lagerung und Handhabung müssen quecksilberfrei sein. Sämtliche Glasgeräte sind bei Raumtemperatur für 24 Stunden in 50%ige (*m/m*) Salpetersäure (7.3 c)) einzutauchen und anschließend gründlich mit Wasser (7.3 a)) zu spülen.

Folgende Einzelposten kommen zur Anwendung:

- a) Analysenwaage zum Wägen mit einer Genauigkeit von 0,000 1 g.  
Für den Nassaufschluss wie in 7.4.2 beschrieben.
- b) Beheizbares Aufschlussgerät, ausgestattet mit Gefäßen, Rückflusskühlern und Absorptionsgefäßen (für den Aufschluss von Metallen und Elektronik).
- c) Glasfaserfilter, 0,45 µm Porenweite.  
Für den Aufschluss mit Mikrowellengerät wie in 7.4.3 beschrieben.
- d) Mikrowellensystem für die Probenvorbereitung, ausgestattet mit einem Probenhalter und Hochdruckgefäßen aus modifiziertem Polytetrafluorethylen/Tetrafluorethylen (PTFE/TFM) oder modifiziertem Perfluoralkoxylalkan/Tetrafluorethylen (PFA/TFM) (für den Aufschluss von metallischen Werkstoffen mit wesentlichen Mengen an Silicium (Si), Zirkonium (Zr), Hafnium (Hf), Titan (Ti), Tantal (Ta), Niob (Nb) oder Wolfram (W) und für Kunststoffe).
- e) Glas-Mikrofaserfilter (Borosilikatglas), Porenweite: 0,45 µm, und ein geeigneter Filterbecher.
- f) Messkolben, z. B. 25 ml, 250 ml usw. (Geräte aus PTFE/PFA oder Glasgeräte). Gegebenenfalls dürfen als Alternative zu Messkolben andere Arten von volumetrischen Messgeräten mit annehmbarer Präzision und Genauigkeit benutzt werden.
- g) Pipetten, z. B. 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml usw. (Geräte aus PTFE/PFA oder Glasgeräte).

- h) Mikropipetten, z. B. 200 µl, 500 µl, 1 000 µl usw.
- i) Behälter aus Kunststoff für die Standard- und Aufschlusslösungen.
- j) Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometer (CV-AAS).
- k) Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometer CV-AFS.
- l) Spektrometer für die optische Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).
- m) Spektrometer für die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).
- n) Argon-Gas mit einer Reinheit von mehr als 99,99 % (V/V).

### **7.3 Reagenzien**

- a) Wasser: Qualität 1, wie in ISO 3696 festgelegt, ist zu verwenden zur Herstellung und Verdünnung sämtlicher Probenlösungen.
- b) Salpetersäure (konzentrierte Salpetersäure):  $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$ , 65%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- c) Salpetersäure, 50%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- d) Salpetersäure, 0,5 mol/l, hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- e) Salpetersäure, 1%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- f) Salpetersäure, 1,5%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- g) Salpetersäure, 5%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- h) Fluoroborsäure:  $\text{HBF}_4$ , 50%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse (für Mikrowellenaufschluss).
- i) Wasserstoffperoxid:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- j) Quecksilber-Standardlösung mit 1 000 mg/ml, hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- k) Kaliumtetrahydridoborat (Kaliumborhydrid):  $\text{KBH}_4$ , hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- l) Kaliumpermanganat:  $\text{KMnO}_4$ , 5%ige Lösung (m/V), hochrein, für die Metallspurenanalyse. 5 g Kaliumpermanganat sind in 100 ml Wasser (7.3 a)) zu lösen.
- m) Natriumtetrahydridoborat (Natriumborhydrid):  $\text{NaBH}_4$ , hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- n) Natriumhydroxid,  $\text{NaOH}$ , hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- o) Lösung des internen Standards, hochrein, für die Metallspurenanalyse:
  - Für ICP-OES und ICP-MS werden Elemente für den internen Standard verwendet, die keine Auswirkungen auf das Zielelement haben. Diese Elemente des internen Standards müssen auch in der Probenlösung in vernachlässigbaren Mengen vorliegen. Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi und Y können als Elemente des internen Standards verwendet werden.
  - Für die Verwendung bei der ICP-OES ist Sc oder Y zu empfehlen. Die empfohlene Konzentration beträgt 1 000 mg/ml.
  - Für die Verwendung bei der ICP-MS ist Rh zu empfehlen. Die empfohlene Konzentration beträgt 1 000 µg/ml.
- p) Reduktionsmittel für CV-AAS: 3 % (m/V)  $\text{NaBH}_4$  in 1%iger (m/V)  $\text{NaOH}$ .

In einen 1-l-Messkolben sind 800 ml Wasser (7.3 a)) zu geben, anschließend sind 10,0 g Natriumhydroxid (7.3 n)) hinzuzufügen. Dann sind 30,0 g Natriumtetrahydridoborat-Pulver (7.3 m)) hinzuzufügen, und es ist bis zum vollständigen Lösen zu rühren; das Volumen ist mit Wasser (7.3 a)) bis zur Marke aufzufüllen, dann ist zu filtrieren. Die Lösung ist täglich anzusetzen.

**ANMERKUNG 1** Es wird eine Reduktionsmittellösung empfohlen, die Natriumtetrahydridoborat in Natriumhydroxidlösung enthält. Falls das verfügbare Quecksilberhydridsystem mit diesem Reduktionsmittel nicht verträglich ist, kann stattdessen Zinn(II)-chlorid verwendet werden. Dabei sollten die Anweisungen des Benutzerhandbuchs für das Gerät befolgt werden.

- q) Reduktionsmittel für CV-AFS: 1 %  $\text{KBH}_4$  in 0,05%iger (*m/V*) NaOH.

In einen 1-l-Messkolben sind 800 ml Wasser (7.3 a) zu geben, anschließend sind 0,50 g Natriumhydroxid (7.3 n) hinzuzufügen. Dann sind 10,0 g Kaliumtetrahydridoborat (7.3 k) hinzuzufügen, und es ist bis zum vollständigen Lösen zu rühren; das Volumen ist mit Wasser (7.3 a) bis zur Marke aufzufüllen, dann ist zu filtrieren. Die Lösung ist täglich anzusetzen.

ANMERKUNG 2 Es wird eine Reduktionsmittellösung empfohlen, die Kaliumtetrahydridoborat in Natriumhydroxidlösung enthält. Falls das verfügbare Quecksilberhydridsystem mit diesem Reduktionsmittel nicht verträglich ist, kann stattdessen Zinn(II)-chlorid verwendet werden. Dabei sollten die Anweisungen des Benutzerhandbuchs für das Gerät befolgt werden.

## 7.4 Probenvorbereitung

### 7.4.1 Prüfmenge

Die unterschiedlichen Analysenverfahren, die nach dieser Norm als Alternative angewendet werden können, erfordern unterschiedliche Probenmengen, um die geforderte Genauigkeit von Ergebnissen zu erzielen.

Im Falle von Elektronikprodukten muss die Probe zunächst in geeigneter Weise mechanisch zerkleinert werden (z. B. Grob- oder Feinvermahlen, Schreddern), bevor die chemische Auflösung des Pulvers beginnen kann. Um sicherzustellen, dass bei diesem ersten Schritt eine repräsentative Probe entnommen wird, ist eine bestimmte Korngröße als Funktion der Probenausgangsmenge erforderlich (siehe Abschnitt 5).

Kaltlichtkathodenlampen (CCFL) und Proben, die flüssiges Quecksilber enthalten, sind zu gefrieren und anschließend zu zerkleinern, bevor sie wie in diesem Abschnitt beschrieben gehandhabt werden können. Es wird empfohlen, dabei die Anweisungen von California EPA SOP Nr. 914-S [21] einzuhalten.

Bei der Bestimmung von Quecksilber in einseitig gesockelten Fluoreszenzlampen [Kompaktleuchtstofflampen (Energiesparlampen)] sind die in Anhang E von 2002/747/EC [20] gegebenen Anweisungen zu befolgen.

Bei (längeren) zweiseitig gesockelten Leuchtstofflampen ist das Einfrieren der kompletten Lampe nahezu unmöglich. Für diesen Fall ist in JEL303-2004, 4.1.3.1 ff. [19] ein Verfahren angegeben.

Die daraus entstehenden konzentrierten Lösungen können direkt zum Messen mit ICP-OES und ICP-MS verwendet werden, d. h. die Aufschlusslösung kann direkt ohne weitere Probenaufbereitung analysiert werden. Bei der Anwendung von CV-AAS und CV-AFS wird das Quecksilber vor der Analyse bis zum elementaren Zustand reduziert.

### 7.4.2 Nassaufschluss (Aufschluss von Elektronik)

Der Nassaufschluss wird für den Aufschluss von metallischen Werkstoffen und Elektronik empfohlen, mit Ausnahme von metallischen Werkstoffen, die wesentliche Mengen an Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb oder W enthalten. Für diese Materialien und für Kunststoffe wird der in 7.4.3 beschriebene Mikrowellenaufschluss empfohlen.

- a) Eine Probe von etwa 1 g ist in das Reaktionsgefäß einzuwägen, und 30 ml konzentrierte  $\text{HNO}_3$  (7.3 b) sind hinzuzufügen. (Wenn die zur Verfügung stehende Probenmenge 500 mg oder weniger beträgt, ist nach den Anweisungen in 7.4.3 zu verfahren.)

Das Gefäß ist mit einem Rückflusskühler und einem Absorptionsgefäß (oben auf dem Rückflusskühler, siehe Bild E.1 in Anhang E) mit 10 ml Salpetersäure mit einer Konzentration von 0,5 mol/l auszustatten, dann ist ein Temperaturprogramm zu starten, um die Probe für 1 h bei Raumtemperatur und für 2 h bei 90 °C aufzuschließen.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ist der Inhalt des Absorptionsröhrchens in das Reaktionsgefäß zu geben und die erhaltene Lösung in einen 250-ml-Messkolben zu überführen, der bis zur Marke mit 5%iger (*m/m*) Salpetersäure (7.3 g) aufzufüllen ist (sofern die Probe vollständig aufgeschlossen wurde).

- b) Bei Messungen mit ICP-OES und ICP-MS dürfen die erhaltenen Probenlösungen mit Wasser (7.3 a) auf die für Messungen geeigneten Konzentrationsniveaus verdünnt werden. Vor dem Auffüllen bis zur Marke sind bei einem Volumen von 250 ml 250 µl interner Standard (7.3 o) hinzuzufügen.

- c) Wenn die Probe nicht vollständig aufgeschlossen wurde (z. B. Leiterplatten), ist die Probe über einen Filter (7.2 c) zu filtrieren, und der feste Rückstand ist viermal mit 15 ml 5%iger (*m/m*) Salpetersäure (7.3 g) zu waschen. Die erhaltene Lösung ist in einen 250-ml-Messkolben zu überführen und bis zur Marke mit 5%iger (*m/m*) Salpetersäure (7.3 g) aufzufüllen.
- d) Eventuell vorhandene Probenrückstände sind durch Zentrifugieren oder Filtrieren abzutrennen. Die Rückstände sind durch geeignete Messungen (z. B. XRF) zu überprüfen, um das Nichtvorhandensein von Zielelementen zu bestätigen.

### **7.4.3 Mikrowellenaufschluss**

Ein Mikrowellenaufschluss wird für folgende Materialien empfohlen:

- Metalle, die signifikante Mengen an Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb oder W enthalten;
- Polymere (Kunststoffe).
- in Fällen, in denen die verfügbare Probenmenge weniger als 0,5 g beträgt.

ANMERKUNG 1 Es wird dringend empfohlen, in einem Aufschlussvorgang die gleichen Probenmengen und die gleiche Probenart einzuwägen.

ANMERKUNG 2 Hg darf in derselben Lösung mit Pb und Cd bestimmt werden, die mit einem in den Abschnitten 8 bis 10 beschriebenen geschlossenen System für den Säureaufschluss erhalten wurde.

- a) Etwa 100 mg des Materials sind in ein Gefäß aus PTFE-TFM oder PFA-TFM einzuwägen. 5 ml konzentrierte Salpetersäure (7.3 b), 1,5 ml 50%ige (*m/m*) HBF<sub>4</sub>-Lösung (7.3 h), 1,5 ml 30%iges (*m/m*) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7.3 i) und 1 ml Wasser (7.3 a) sind hinzuzufügen. Das Gefäß ist zu schließen, und die Probe ist dann in dem Mikrowellengerät nach einem im Voraus festgelegten Aufschlussprogramm aufzuschließen. Ein Beispiel für ein geeignetes Mikrowellenprogramm ist Anhang E zu entnehmen.
- b) Nach dem Abkühlen des Gefäßes auf Raumtemperatur (erforderliche Dauer: etwa 1 h) ist es zu öffnen, und die Lösung ist über ein Glas-Mikrofaserfilter (7.2 e) in einen 25-ml-Kolben zu filtrieren; das Filter ist zu waschen und der Kolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufzufüllen.
- c) Eventuell vorhandene Probenrückstände sind sie durch Zentrifugieren oder Filtrieren abzutrennen. Die Rückstände sind durch geeignete Messungen (z. B. XRF) zu überprüfen, um das Nichtvorhandensein von Zielelementen zu bestätigen.

ANMERKUNG 3 Wenn kein HBF<sub>4</sub> in hinreichender Reinheit zur Verfügung steht, darf als Alternative HF verwendet werden.

### **7.4.4 Herstellen der Labor-Blindwertprobe**

Die Verfahrensweise ist identisch mit der Probenvorbereitung und ist gleichzeitig, jedoch ohne die Probe, durchzuführen.

## **7.5 Prüfverfahren**

### **7.5.1 Herstellen von Kalibrierstandards**

Alle Analysen erfordern die Erstellung einer Kalibrierkurve zum Abdecken des entsprechenden Konzentrationsbereichs. Kalibrierstandards sind durch Verdünnen der Metall-Stammlösung (7.3 j) mit 1,5%iger (*m/m*) Salpetersäure (7.3 f) herzustellen. Werden Verfahren mit internen Standards (ICP-OES und ICP-MS) angewendet, sind für die Lösungen interner Standards (7.3 o) die entsprechenden Mengen an Lösung hinzuzufügen.

Es sind eine Blindprobe aus 1,5%iger (*m/m*) Salpetersäure (7.3 f) und mindestens drei Kalibrierstandards in abgestuften Mengen im entsprechenden Bereich des linearen Teils der Kalibrierkurve herzustellen.

Die Standards sind in quecksilberfreien Kunststoffbehältern aufzubewahren. Gewöhnlich ist die Standardlösung (7.3 j)) mindestens ein Jahr stabil, während andere Standardlösungen täglich hergestellt werden müssen.

Die Stabilität von Quecksilber-Standardlösungen kann ernsthaft durch Adsorption an den Wänden des Vorratsgefäßes beeinträchtigt werden. Deshalb ist es ratsam, Quecksilber-Standardlösungen durch die Zugabe von einigen Tropfen 5%iger (*m/m*)  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (7.3 l)) zu stabilisieren.

ANMERKUNG Anstelle von Kaliumpermanganat darf auch eine 1%ige (*m/V*) Goldlösung (Au) verwendet werden.

### 7.5.2 Erstellen der Kalibrierkurve

Die Spektrometer sind für die quantitative Bestimmung mit einer Blindprobe und mindestens drei Kalibrierstandards vorzubereiten.

#### a) CV-AAS

- Die Ablesewerte für die Extinktion des Zielelements Hg sind zu ermitteln. Die erhaltene Kalibrierkurve zeigt den Zusammenhang zwischen der Extinktion von Hg und dessen Konzentration.
- Die empfohlene Wellenlänge und Beispiele von geeigneten Messgeräteparametern sind in [Anhang E](#) aufgelistet.

#### b) CV-AFS

- Die Ablesewerte der Fluoreszenzintensität des Zielelements Hg sind zu ermitteln. Die erhaltene Kalibrierkurve zeigt den Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität von Hg und dessen Konzentration.
- Die empfohlene Wellenlänge und Beispiele von geeigneten Messgeräteparametern sind in [Anhang E](#) aufgelistet.

#### c) ICP-OES

- Die Ablesewerte der Emissionsintensität des Zielelements Hg und jene des internen Standards sind zu ermitteln. Die erhaltene Kalibrierkurve zeigt den Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Emissionsintensitäten von Hg und denen des internen Standards zur Konzentration an Hg.
- Die empfohlene Wellenlänge für Hg und Beispiele von geeigneten Messgeräteparametern sind in [Anhang E](#) aufgelistet.

#### d) ICP-MS

- Die Ablesewerte für die Masse/Ladungsintensität (*m/z*) des Zielelements Hg und jene des internen Standards sind zu ermitteln. Die erhaltene Kalibrierkurve zeigt den Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der *m/z* von Hg und dem des internen Standards und der Konzentration an Hg.
- Die empfohlenen *m/z*-Verhältnisse für Hg und Beispiele von geeigneten Messgeräteparametern sind in [Anhang E](#) aufgelistet.

Für die Erstkalibrierung ist eine geradlinige Regressionskurve mit einer Korrelation ( $R^2$ ) von mindestens  $< 0,998$  anzuwenden. Falls das Ergebnis des Standards für die ständige Überwachung der Kalibrierung (z. B. Standardsubstanz, Kalibrierstandard usw.) vom erwarteten Wert um mehr als 20 % abweicht, müssen die Kalibrierung und alle Proben in der Reihe erneut gemessen werden.

### 7.5.3 Messung der Probe

Nach dem Erstellen der Kalibrierkurve sind die Lösungen von Laborblindwertprobe und Probenlösung zu messen. Liegt die Konzentration der Probe oberhalb des Konzentrationsbereichs der Kalibrierkurve, muss die Lösung mit 1%iger (*m/m*) Salpetersäure (7.3 e)) bis zum Erreichen des Konzentrationsbereichs der Kalibrierkurve verdünnt und die Messung erneut durchgeführt werden.

Die Messpräzision ist in regelmäßigen Abständen (z. B. nach jeweils 10 Proben) mit einer Standardsubstanz, Kalibrierlösung usw. zu überprüfen. Gegebenenfalls ist die Kalibrierkurve erneut zu erstellen.

ANMERKUNG Wenn die Probenlösung auf den Konzentrationsbereich der Kalibrierkurve verdünnt wird, sollte sichergestellt sein, dass die Konzentration des internen Standards in der Lösung der verdünnten Probe auf die der Standardlösung eingestellt ist.

#### 7.5.4 Berechnung

Die in 7.5.3 gemessene Konzentration ist die Konzentration an Hg in der Probenlösung. Die Konzentration an Hg in der Probe ist nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad (2)$$

Dabei ist

- $c$  die Konzentration von Hg von der Probe, in  $\mu\text{g/l}$ ;
- $A_1$  die Konzentration von Hg von der Probenlösung, in  $\text{mg/l}$ ;
- $A_2$  die Konzentration von Hg von der Laborblindwertprobe, in  $\text{mg/l}$ ;
- $V$  das Gesamtvolumen der Probenlösung, in ml, das von der
  - Art des durchgeführten Aufschlusses (250 ml für Nassaufschluss, 25 ml für Mikrowellenaufschluss),
  - Art der betreffenden Reihe durchgeführter Verdünnungen abhängt;
- $m$  die Einwaage der Probe, in g.

#### 7.6 Auswertung des Verfahrens

An einem Ringversuch (IIS2) nahmen von IEC TC111 WG3 ausgewählte ehrenamtliche Labors teil, um festzustellen, ob die vorgesehenen Verfahren nachvollziehbare (und zuverlässige) Ergebnisse erbringen. Um daraus das Fazit zu ziehen, wurden vier zertifizierte Referenzmaterialien an verschiedene Labors übergeben, um die Hg-Werte zu ermitteln. Das Verhältnis zwischen den zugeordneten (oder zertifizierten) Werten und den ermittelten Werten lag zwischen 90 % und 97 %. Detaillierte Werte sind in Tabelle 8 aufgeführt. Bemerkungen zu den Nachweisgrenzen und den Bestimmungsgrenzen sind [Abschnitt 4](#) zu entnehmen.

**Tabelle 8 – Beim IIS2-Ringversuch erhaltene mittlere Ergebnisse und Wiederfindungsraten von Quecksilber**

| Nummer   | Probenbeschreibung                             | Zertifizierter Hg-Wert<br>mg/kg | Mittleres Ergebnis an Hg<br>mg/kg | Standardabweichung<br>mg/kg | Wiederfindungsrate<br>% | Bereich der Wiederfindungsrate<br>% | Anzahl der verwendeten Datensätze                       |
|----------|--|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|---|
| IIS2-C10 | EC 680<br>(Polyethylen)                        | 25,3                            | 24,6                              | 3,7                         | 97                      | 83 – 119                            | 5<br>Jeweils drei Replikate                             |
| IIS2-C11 | EC 681<br>(Polyethylen)                        | 4,5                             | 4,4                               | 0,4                         | 97                      | 84 – 106                            | 5<br>Jeweils drei Replikate; ein eliminiertes Ausreißer |
| IIS2-C12 | NMIJ CRM 8112-a<br>Acrylnitril-Butadien-Styrol | 100                             | 90                                | 6                           | 90                      | 83 – 99                             | 9<br>Jeweils drei Replikate; drei eliminierte Ausreißer |
| IIS2-C13 | NMIJ CRM 8113-a<br>Acrylnitril-Butadien-Styrol | 941,5                           | 893,0                             | 53                          | 95                      | 89 – 103                            | 9<br>Jeweils drei Replikate; drei eliminierte Ausreißer |

ANMERKUNG Ein Datensatz wurde als Ausreißer festgelegt, wenn die Wiederfindungsrate des erhaltenen Datensatzes geringer war als 50 % oder höher als 200 %.

## 8 Bestimmung von Blei und Cadmium in Polymeren mit ICP-OES, ICP-MS und AAS

### 8.1 Überblick

Dieser Abschnitt legt das Verfahren für die Bestimmung von elementarem Blei (Pb) und elementarem Cadmium (Cd) in Polymeren aus elektrotechnischen Geräten fest. Das Dokument beschreibt die Anwendung von drei Verfahren (ICP-OES, ICP-MS und AAS) sowie mehrere Verfahren für die chemische Probenvorbereitung, d. h. die Herstellung der Probenlösung, von der ausgehend Sachverständige die geeignetste Verfahrensweise der Analyse auswählen können.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Prüfverfahren sind zur Erzielung des höchsten Grads an Genauigkeit und Präzision für Konzentrationen der gefährlichen Stoffe vorgesehen, die im Falle von ICP-OES und AAS bei Blei und Cadmium im Bereich von 10 mg/kg und im Falle von ICP-MS bei Blei und Cadmium im Bereich von 0,1 mg/kg liegen. Die Verfahren sind nicht für höhere Konzentrationen begrenzt.

Die Proben werden nach der in [Abschnitt 5](#) beschriebenen Verfahrensweise auf eine für das ausgewählte Verfahren geeignete Größe vorgeschritten und/oder gemahlen. In Abhängigkeit von dem konkreten Verfahren können sich die Probenmengen für die Herstellung der Probenlösung unterscheiden, wie ausführlich in diesem Abschnitt beschrieben. Die Probenlösung kann durch trockenes Veraschen oder durch Probenaufschluss mit Säuren, wie z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure, hergestellt werden. Der Säureaufschluss kann in einem geschlossenen System unter Anwendung eines Mikrowellenaufschlussgefäßes erfolgen. Die Einzelheiten der Aufschlussverfahren unterscheiden sich in Abhängigkeit von dem Vorliegen bestimmter Elemente – die Verfahrensweisen sind in diesem Abschnitt beschrieben. Angaben über das Vorliegen dieser Elemente können aus vorausgegangenen Screening-Untersuchungen erhalten worden sein (siehe [Abschnitt 6](#)). Anschließend werden in den erhaltenen Lösungen die Elemente Pb und Cd mit ICP-OES, ICP-MS oder mit AAS bestimmt.

Im Allgemeinen ermöglicht die Analyse mit ICP-OES, ICP-MS oder AAS die Bestimmung der Zielelemente mit hoher Präzision (mit einer Unsicherheit im unteren Prozentbereich) und/oder hoher Empfindlichkeit (bis zu Konzentrationen im µg/kg-Bereich). Es gibt einige Beschränkungen: Das Verfahren ist wegen deren Stabilität nicht auf Materialien anwendbar, die polyfluorierte Polymere enthalten. Wenn im Analysenverfahren Schwefelsäure verwendet werden muss, besteht das Risiko eines Verlustes an Pb, was zu fehlerhaft geringen Werten für diesen Analyten führt. Ausdrücklich empfohlen wird die Anwendung von zweckmäßigen, technisch hochentwickelten Einrichtungen, wie z. B. eines Mikrowellen-Aufschlussystems. Wenn jedoch Fachleute deren Eignung bestätigen können, dürfen auch einfachere Alternativen zur Anwendung kommen, z. B. die Zugabe von Borsäure anstelle des Einsatzes eines gegen Fluorwasserstoffsäure beständigen Probenzuführsystems. Häufig auftretende spektrale Störungen sind in [Tabelle F.1](#) angeführt.

Einschränkungen und Risiken bestehen infolge des Schrittes der Probenauflösung, z. B. kann eine Ausfällung des Zielelements oder anderer Elemente auftreten; in diesem Fall müssen die Rückstände getrennt überprüft oder auf andere Verfahrensweise gelöst und dann mit der Probenlösung zusammengeführt werden.

Die Arbeit nach der vorliegenden Norm setzt die Verwendung von toxischen und gefährlichen Substanzen voraus. Näher beschriebene Warnhinweise sind nachstehend zu entnehmen.

### 8.2 Ausrüstung, Geräte und Materialien

Folgende Einzelposten kommen bei der Analyse zur Anwendung:

- a) ICP-OES: Einrichtung, bestehend aus Probenträger, Plasmafackel, Zerstäuber, Probenzerstäuber, optischer Einheit, Detektor, Steuer- und Regelsystem und Datenausgabeeinheit.
- b) ICP-MS: Einrichtung, bestehend aus Probenträger, Plasmafackel, Zerstäuber, Probenzerstäuber, Interface, Massenanalysator, Steuer- und Regelsystem und Datenausgabeeinheit.
- c) AAS: Atomabsorptionsspektrometer, bestehend aus einem Probenträger, Zerstäuber/Brennersystem mit Luft/Acetylen-Brennerkopf, Strahlungsquelle, Detektor, Datenprozessor und Steuer- und Regelsystem.
- d) Analysenwaage zum Wägen mit einer Genauigkeit von 0,000 1 g.
- e) Ein gegen Fluorwasserstoffsäure beständiges Probenzuführsystem: System, dessen Probenzuführeinheit und Plasmafackel hinsichtlich der Beständigkeit gegen Fluorwasserstoffsäure behandelt wurden.

- f) Argongas: Gas mit einer Reinheit von über 99,99 % (V/V).
- g) Acetylgas: Gas mit einer Reinheit von über 99,99 % (V/V).
- h) Glasgeräte: Sämtliche Glasgeräte sind vor Gebrauch mit einer 10%igen (m/m) Salpetersäurelösung zu reinigen:
  - 1) Kjeldahl-Kolben: 100 ml;
  - 2) Bechergläser: z. B. 100 ml, 200 ml usw.;
  - 3) Messkolben: z. B. 50 ml, 100 ml, 200 ml usw.;Gegebenenfalls dürfen als Alternative zu Messkolben andere Arten von volumetrischen Messgeräten mit annehmbarer Präzision und Genauigkeit benutzt werden.
  - 4) Pipetten: z. B. 1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml usw.;
  - 5) Trichter;
  - 6) Uhrgläser.
- i) Platintiegel: z. B. 50 ml, 150 ml usw.
- j) Porzellantiegel: z. B. 50 ml, 150 ml usw.
- k) Ausrüstungsgegenstände aus PTFE/PFA (Polytetrafluorethylen (PTFE)/Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA): Sämtliche Geräte sind vor Gebrauch mit einer 10%igen (m/m) Salpetersäurelösung zu reinigen.
  - 1) Becher: z. B. 100 ml, 200 ml usw.;
  - 2) Messkolben: 100 ml, 200 ml, 500 ml usw.
- l) Mikropipetten: z. B. 10 µl, 100 µl, 200 µl usw.
- m) Behälter: zur Aufbewahrung von Standard- und Kalibrierstandardlösungen.
- n) Für die gewöhnliche Messung der Elementkonzentration sind Behälter aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) zu verwenden. Für die Bestimmung im Ultra-Spuren-Bereich müssen die Behälter aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) oder fluoriertem Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP) hergestellt sein. In jedem Fall muss der Anwender die Eignung der ausgewählten Behälter nachweisen.
- o) Elektrische Heizplatte oder ein beheiztes Sandbad.
- p) Muffelofen, der auf einer Temperatur von  $(550 \pm 25)$  °C gehalten werden kann.
- q) Bunsenbrenner oder ein gleichartiger Gasbrenner.
- r) Mikrowellen-Aufschlusssystem, ausgestattet mit einem Probenträger aus modifiziertem Polytetrafluorethylen/Tetrafluorethylen (PTFE/TFM) oder modifiziertem Perfluoralkoxylalkan/Tetrafluorethylen (PFA/TFM) oder anderen Gefäßen aus Fluorkohlenstoff-Materialien.

**ANMERKUNG** Je nach Modell und Hersteller der in den einzelnen Laboratorien verwendeten Mikrowelleneinrichtungen gibt es eine Vielzahl an Empfehlungen für den Arbeits- und Gesundheitsschutz. Vom Analytiker wird verlangt, hinsichtlich der richtigen und sicheren Bedienung der Mikrowelleneinrichtung und Handhabung der Gefäße das betreffende Bedienungshandbuch und Literatur zu Rate zu ziehen sowie den Hersteller zu konsultieren.

- s) PTFE-Mikrowellenaufschlussgefäß: z. B. 100 ml usw.
- t) Hitzebeständige Wärmedämmplatte.
- u) Papierfilter.

### **8.3 Reagenzien**

Zur Bestimmung von Elementen in Spurenkonzentrationen muss das Reagens von angemessener Reinheit sein. Die Konzentration des Analyten oder von störenden Substanzen in den Reagenzien und Wasser muss im Vergleich zur geringsten, nachzuweisenden Konzentration vernachlässigbar sein.

Sämtliche Reagenzien für die Analyse mit ICP-MS, einschließlich verwendeter Säuren oder Chemikalien, müssen hochrein sein: Die Gesamtkonzentration an Spurenmetallen muss geringer sein als  $1 \times 10^{-6}$  % (m/m).

- a) Wasser: Qualität 1 wie in ISO 3696 festgelegt, zu verwenden zur Herstellung und Verdünnung sämtlicher Probenlösungen.
- b) Schwefelsäure:  $\rho$  (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1,84 g/ml, 95%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- c) Salpetersäure:  $\rho$  (HNO<sub>3</sub>) = 1,40 g/ml, 65%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- d) Salpetersäure: 10%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- e) Wasserstoffperoxid:  $\rho$  (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 1,10 g/ml, 30%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- f) Salzsäure:  $\rho$  (HCl) = 1,19 g/ml, 37%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- g) Fluorwasserstoffsäure:  $\rho$  (HF) = 1,18 g/ml, 40%ig (m/m), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- h) Borsäure: (HBO<sub>3</sub>), 5%ig (m/m) (50 mg/ml), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- i) Zertifizierte Blei-Standardlösung, 1 000 µg/l.
- j) Zertifizierte Cadmium-Standardlösung, 1 000 µg/l.
- k) Zertifizierte Lösung des internen Standards.
  - Zu verwenden sind Elemente des internen Standards, die in Verbindung mit dem Zielelement nicht stören. Außerdem muss sich das Vorhandensein der Elemente dieses internen Standards in der Probenlösung auf vernachlässigbarem Konzentrationsniveau bewegen. Als interner Standard können Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi und Y verwendet werden.
  - Für die Verwendung bei ICP-OES wird Sc oder Y empfohlen, für die Verwendung mit ICP-MS wird Rh empfohlen. Die verwendete Konzentration sollte 1 000 µg/l betragen.

ANMERKUNG 1 Die Toxizität jedes dieser in diesem Verfahren unter b) bis j) aufgeführten Reagenzien wurde nicht genau bestimmt; dennoch sollte jede chemische Verbindung als potentiell gesundheitsgefährdend eingestuft werden. Von diesem Standpunkt ausgehend wird empfohlen, sich diesen Chemikalien nur auf dem niedrigsten Konzentrationsniveau auszusetzen, das unbedingt benötigt wird.

ANMERKUNG 2 Mit den Herstellungsverfahren ist die Verwendung starker Säuren verbunden, die korrodierend wirken und Verätzungen hervorrufen. Beim Umgang mit Säuren sollten Laborkleidung, Handschuhe und Schutzbrille getragen werden.

ANMERKUNG 3 Salpetersäure entwickelt giftige Dämpfe. Der Aufschluss ist immer unter einem Abzug vorzunehmen und desgleichen die Zugabe von Säure zu den Proben, weil die Möglichkeit der Freisetzung von giftigen Gasen besteht.

ANMERKUNG 4 Die Abgase des Plasmas sollten mit Hilfe eines wirksamen Abzugssystems abgesaugt werden.

ANMERKUNG 5 Besondere Arbeitsschutzmaßnahmen sollten für den Fall getroffen werden, dass Fluorwasserstoffsäure verwendet wird, d. h. Bereitstellung eines Vorrats an HF-Antidotgel (2,5%iges Calciumglukonat in einem wasserlöslichen Gel) für die Erste-Hilfe-Behandlung bei HF-Verätzungen der Haut.

## 8.4 Probenvorbereitung

### 8.4.1 Prüfmenge

Die unterschiedlichen Analysenverfahren, die nach dieser Norm als Alternative angewendet werden können, erfordern unterschiedliche Probenmengen, um die geforderte Genauigkeit von Ergebnissen zu erzielen. Im Allgemeinen ist es ratsam, mit der größten Probenmenge zu beginnen, die für das ausgewählte Verfahren geeignet ist. Einige allgemeine Überlegungen über Beschränkungen und Risiken wurden in 8.1 angeführt.

Für den Säureaufschluss sind 400 mg Probe, die grob oder fein gemahlen oder geschnitten wurde, auf  $\pm 0,1$  mg einzuwägen. Für das trockene Veraschen oder für das geschlossene System für den Säureaufschluss sind 200 mg Probe, die grob oder fein gemahlen oder geschnitten wurde, auf  $\pm 0,1$  mg einzuwägen.

## 8.4.2 Herstellung der Prüflösung

### 8.4.2.1 Verfahren der trockenen Veraschung

Sofern die Probe keine Halogenverbindungen enthält (Informationen stehen möglicherweise aus vorangegangenen Screening-Untersuchungen zur Verfügung), sind folgende Verfahrensschritte auszuführen:

- a) Die Probe ist in einen Tiegel (8.2 j)) einzuwägen, der in das Loch in der hitzebeständigen Wärmedämmplatte (8.2 t)) eingesetzt ist.
- b) Der Tiegel (8.2 j)) ist dann unter einem Abzug zur ordnungsgemäßen Belüftung vorsichtig mit dem Brenner (8.2 q)) zu erhitzen, wobei darauf zu achten ist, dass sich die Probe nicht entzündet.
- c) Sobald sich die Probe bis zu verkohlter Masse zersetzt hat, ist das Erhitzen stufenweise zu verstärken, bis die flüchtigen Zersetzungsprodukte im Wesentlichen herausgetrieben wurden und ein trockener kohlenstoffhaltiger Rückstand verbleibt.
- d) Der Tiegel und dessen Inhalt sind dann in den Muffelofen (8.2 p)) bei  $(550 \pm 25) \text{ }^\circ\text{C}$  [27] zu überführen, wobei die Tür leicht geöffnet bleibt, um für hinreichend Luft für die Oxidation von Kohlenstoff zu sorgen.
- e) Das Erhitzen ist so lange fortzusetzen, bis der Kohlenstoff vollständig oxidiert ist und eine reine Asche erhalten wird.
- f) Der Tiegel (8.2 j)) und dessen Inhalt sind dann aus dem Muffelofen (8.2 p)) zu entnehmen und auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen.
- g) Schließlich sind 5 ml Salpetersäure (8.3 c)) hinzuzufügen, und die sich ergebende Lösung ist in einen 50-ml-Messkolben zu überführen, der bis zur Marke mit Wasser (8.3 a)) aufzufüllen ist. Die so erhaltene Lösung ist die konzentrierte Probenlösung. Die konzentrierte Probenlösung ist mit Wasser (8.3 a)) bis auf das für jede Messeinrichtung zweckmäßige Konzentrationsniveau zu verdünnen. Wenn ein interner Standard (8.3 k)) zu verwenden ist, muss dieser vor dem Auffüllen hinzugefügt werden. Bei einem Endvolumen von 50 ml sind vor dem Auffüllen bei der ICP-OES 500 µl interner Standard und bei der ICP-MS 500 nl interner Standard (8.3 k)) (nach einer Verdünnung von 1 : 1 000) hinzuzufügen.

Wenn die Probe wesentliche Mengen an Halogenverbindungen enthält (Informationen stehen möglicherweise aus vorangegangenen Screening-Untersuchungen zur Verfügung), sind folgende Verfahrensschritte auszuführen:

- 1) Die Probe ist in einen Tiegel (8.2 j)) einzuwägen.
- 2) 5 ml bis 15 ml Schwefelsäure (8.3 b)) sind hinzuzufügen, und der Tiegel (8.2 j)) und dessen Inhalt sind langsam auf einer Heizplatte oder einem Sandbad (8.2 o)) zu erhitzen, bis der Kunststoff schmilzt und schwarz wird.
- 3) Nach dem Abkühlen sind dann 5 ml Salpetersäure (8.3 c)) hinzuzufügen, und das Erhitzen ist fortzusetzen, bis der Kunststoff vollständig zersetzt ist und weiße Dämpfe entstehen.
- 4) Nach dem Abkühlen ist der Tiegel (8.2 j)) in einem auf  $(550 \pm 25) \text{ }^\circ\text{C}$  gehaltenen Muffelofen (8.2 p)) unterzubringen, und die Probe ist zu verdampfen, zu trocknen und zu veraschen, bis der Kohlenstoff vollständig verbrannt ist.
- 5) Nach dem Veraschen sind 5 ml Salpetersäure (8.3 c)) hinzuzufügen, und die sich ergebende Lösung ist in einen 50-ml-Messkolben (8.2 h) 3)) zu überführen, der bis zur Marke mit Wasser (8.3 a)) aufzufüllen ist. Die erhaltene Lösung ist die konzentrierte Probenlösung. Die konzentrierte Probenlösung ist mit Wasser (8.3 a)) bis auf das für jede Messeinrichtung zweckmäßige Konzentrationsniveau zu verdünnen. Wenn ein interner Standard zu verwenden ist, muss er vor dem Auffüllen hinzugefügt werden. Bei einem Endvolumen von 50 ml sind vor dem Auffüllen bei der ICP-OES 500 µl und bei der ICP-MS 500 nl interner Standard (8.3 k)) (nach einer Verdünnung von 1:1 000) hinzuzufügen.
- 6) Eventuell vorhandene Probenrückstände sind durch Zentrifugieren oder Filtrieren abzutrennen. Die Rückstände sind durch geeignete Messungen (z. B. XRF) zu überprüfen, um das Nichtvorhandensein von Zielelementen zu bestätigen.

ANMERKUNG Dieses Verfahren gilt nicht für Fluorkohlenwasserstoffe (siehe 8.1).

#### 8.4.2.2 Säureaufschlussverfahren

Dieses Verfahren wird nur zur Bestimmung von Cd angewendet. Es eignet sich nicht für die Bestimmung von Pb, weil die Verwendung von Schwefelsäure aufgrund der Bildung von Bleisulfat ( $\text{PbSO}_4$ ) zu einem Verlust an Blei in der Probe führen kann.

- a) Die Probe ist in einen Kolben (8.2 h) 1)) einzuwägen. 5 ml Schwefelsäure (8.3 b)) und 1 ml Salpetersäure (8.3 c)) sind hinzuzufügen, und der Kolben ist dann zu erhitzen, bis die Probe verascht und weiße Dämpfe entstehen. Das Erhitzen ist zu unterbrechen, Salpetersäure (8.3 c)) ist in kleinen Mengen (etwa 0,5 ml) hinzuzufügen, und das Erhitzen ist fortzusetzen, bis (erneut) weiße Dämpfe entstehen. Das vorstehend beschriebene Erhitzen und Zersetzen mit Salpetersäure (8.3 c)) ist zu wiederholen, bis die Färbung der zersetzten Lösung nach Blassgelb umschlägt.
- b) Die Probe ist dann für einige Minuten abkühlen zu lassen. In kleinen Mengen, gleichzeitig mehrere Milliliter, ist Wasserstoffperoxid (8.3 e)) hinzuzufügen, und die Probe ist erneut bis zum Entstehen weißer Dämpfe zu erhitzen. Nach dem Abkühlen ist die Lösung in einen 100-ml-Messkolben (8.2 h) 3)) zu überführen und dieser ist bis zur Marke mit Wasser (8.3 a)) aufzufüllen. Die erhaltene Lösung ist die konzentrierte Probenlösung. Die konzentrierte Probenlösung ist mit Wasser (8.3 a)) bis auf das für jede Messeinrichtung zweckmäßige Konzentrationsniveau zu verdünnen. Wenn ein interner Standard zu verwenden ist, muss er vor dem Auffüllen hinzugefügt werden. Bei einem Endvolumen von 100 ml sind vor dem Auffüllen bei der ICP-OES 1 000  $\mu\text{l}$  und bei der ICP-MS 1 000 nl interner Standard (8.3 k)) (nach einer Verdünnung von 1 : 1 000) hinzuzufügen.
- c) Wenn ein allgemeiner Aufschluss unangemessen ist oder die Probe signifikante Mengen an Silicium, Titan usw. enthält (Informationen stehen möglicherweise aus vorangegangenen Screening-Untersuchungen zur Verfügung), sind folgende Verfahrensschritte auszuführen:
  - Die Probe ist in einen Kolben einzuwägen. 5 ml Schwefelsäure und 1 ml Salpetersäure sind hinzuzufügen, und der Kolben ist dann zu erhitzen, bis die Probe verascht und weiße Dämpfe entstehen. Das Erhitzen ist zu unterbrechen, Salpetersäure (8.3 c)) ist in kleinen Mengen (etwa 0,5 ml) hinzuzufügen, und das Erhitzen ist fortzusetzen, bis (erneut) weiße Dämpfe entstehen. Das vorstehend beschriebene Erhitzen und Zersetzen mit Salpetersäure (8.3 c)) ist zu wiederholen, bis die Färbung der zersetzten Lösung nach Blassgelb umschlägt.
  - Die Probe ist dann für einige Minuten abkühlen zu lassen. In kleinen Mengen, gleichzeitig mehrere Milliliter, ist Wasserstoffperoxid hinzuzufügen, und die Probe ist erneut bis zum Entstehen weißer Dämpfe zu erhitzen. Nach dem Abkühlen ist die Lösung in ein Gefäß aus Fluorkohlenstoffpolymer zu überführen. 5 ml Fluorwasserstoffsäure (8.3 g)) sind hinzuzufügen, und das Gefäß ist bis zum Entstehen von weißen Dämpfen zu erhitzen. Falls erforderlich darf Borsäure hinzugegeben werden, um eine Komplexbildung von Fluorid zum Schutz der Plasmafackel aus Quarz zu ermöglichen (falls kein säurebeständiges Probenzuführsystem zur Verfügung steht). Nach dem Abkühlen ist die Lösung in einen 100-ml-Messkolben aus PTFE/PFA (8.2 k) 2)) zu überführen, und dieser ist bis zur Marke mit Wasser (8.3 a)) aufzufüllen. Die erhaltene Lösung ist die konzentrierte Probenlösung. Die konzentrierte Probenlösung ist mit Wasser (8.3 a)) bis auf das für jede Messeinrichtung zweckmäßige Konzentrationsniveau zu verdünnen. Wenn ein interner Standard zu verwenden ist, muss dieser vor dem Auffüllen hinzugefügt werden. Bei einem Endvolumen von 100 ml sind vor dem Auffüllen bei der ICP-OES 1 000  $\mu\text{l}$  und bei der ICP-MS 1 000 nl interner Standard (8.3 k)) (nach einer Verdünnung von 1 : 1 000) hinzuzufügen.
- d) Eventuell vorhandene Probenrückstände sind durch Zentrifugieren oder Filtrieren abzutrennen. Die Rückstände sind durch geeignete Messungen (z. B. XRF) zu überprüfen, um das Nichtvorhandensein von Zielelementen zu bestätigen.

#### 8.4.2.3 Geschlossenes System für den Säureaufschluss

Wenn ein geschlossenes System angewendet wird, sind folgende Verfahrensschritte auszuführen:

- a) Die Probe ist in ein Mikrowellenaufschlussgefäß einzuwägen. 5 ml Salpetersäure (8.3 c)) sind hinzuzufügen. In kleinen oder katalytischen Mengen (wie z. B. 0,1 ml bis 1 ml) darf Wasserstoffperoxid (8.3 e)) hinzugefügt werden, um die vollständige Oxidation von organischen Substanzen zu unterstützen. Das Gefäß ist mit einem Deckel zu verschließen und in ein Mikrowellenaufschlussgerät (8.2 r)) zu stellen. Die Probe ist nach einem zuvor festgelegten Aufschlussprogramm im Mikrowellengerät aufzuschließen. Die Probe ist abkühlen zu lassen und in einen 50-ml-Messkolben (8.2 h.3)) zu überführen, der dann bis zur Marke mit Wasser (8.3 a)) aufzufüllen ist. Die erhaltene Lösung ist die konzentrierte Probenlösung. Die

konzentrierte Probenlösung ist mit Wasser (8.3 a)) bis auf das für jede Messeinrichtung zweckmäßige Konzentrationsniveau zu verdünnen. Wenn ein interner Standard zu verwenden ist, muss er vor dem Auffüllen hinzugefügt werden. Bei einem Endvolumen von 50 ml sind vor dem Auffüllen bei der ICP-OES 500 µl und bei der ICP-MS 500 nl interner Standard (8.3 k)) (nach einer Verdünnung von 1 : 1 000) hinzuzufügen.

ANMERKUNG 1 Die Zugabe von Wasserstoffperoxid sollte nur dann erfolgen, wenn die reaktiven Bestandteile der Probe bekannt sind. Wasserstoffperoxid kann mit leicht oxidierbaren Materialien schnell und heftig reagieren und sollte nicht hinzugefügt werden, wenn die Probe möglicherweise große Mengen an leicht oxidierbaren organischen Bestandteilen enthält.

- b) Wenn ein Aufschluss ungeeignet ist oder die Probe signifikante Mengen an Silicium, Titan usw. enthält (Informationen stehen möglicherweise aus vorangegangenen Screening-Untersuchungen zur Verfügung), sind folgende Verfahrensschritte auszuführen:
- Die Probe ist in ein Mikrowellenaufschlussgefäß einzuwägen. 5 ml Salpetersäure (8.3 c)) und 1 ml Fluorwasserstoffsäure (8.3 g)) sind hinzuzufügen. In kleinen oder katalytischen Mengen (wie z. B. 0,1 ml bis 1 ml) darf Wasserstoffperoxid (8.3 e)) hinzugefügt werden, um die vollständige Oxidation von organischen Substanzen zu unterstützen. Das Gefäß ist mit einem Deckel zu verschließen und in ein Mikrowellenaufschlussgerät (8.2 r)) zu stellen. Die Probe ist nach einem zuvor festgelegten Aufschlussprogramm im Mikrowellengerät aufzuschließen. Falls erforderlich darf Borsäure hinzugegeben werden, um eine Komplexbildung von Fluorid zum Schutz der Plasmafackel aus Quarz zu ermöglichen (falls kein säurebeständiges Probenzuführsystem zur Verfügung steht). Nach dem Abkühlen ist die Lösung in einen 50-ml-Messkolben aus PTFE/PFA (8.2 k) 2)) zu überführen, und dieser ist bis zur Marke mit Wasser (8.3 a)) aufzufüllen. Die erhaltene Lösung ist die konzentrierte Probenlösung. Die konzentrierte Probenlösung ist mit Wasser (8.3 a)) bis auf das für jede Messeinrichtung zweckmäßige Konzentrationsniveau zu verdünnen. Wenn ein interner Standard zu verwenden ist, muss er vor dem Auffüllen hinzugefügt werden. Bei einem Endvolumen von 50 ml sind vor dem Auffüllen bei der ICP-OES 500 µl und bei der ICP-MS 500 nl interner Standard (8.3 k)) (nach einer Verdünnung von 1 : 1 000) hinzuzufügen.

ANMERKUNG 2 Die Zugabe von Wasserstoffperoxid sollte nur dann erfolgen, wenn die reaktiven Bestandteile der Probe bekannt sind. Wasserstoffperoxid kann mit leicht oxidierbaren Materialien schnell und heftig reagieren und sollte nicht hinzugefügt werden, wenn die Probe möglicherweise große Mengen an leicht oxidierbaren organischen Bestandteilen enthält.

- c) Eventuell vorhandene Probenrückstände sind durch Zentrifugieren oder Filtrieren abzutrennen. Die Rückstände sind durch geeignete Messungen (z. B. XRF) zu überprüfen, um das Nichtvorhandensein von Zielelementen zu bestätigen.

### **8.4.3 Herstellung der Laborblindwertprobe**

Die Verfahrensweise ist identisch mit der Probenvorbereitung und ist gleichzeitig, jedoch ohne die Probe, durchzuführen.

## **8.5 Durchführung der Prüfung**

Normalerweise muss davon ausgegangen werden, dass die Zusammensetzung der Probe unbekannt ist; in diesem Fall wird die Anwendung des Verfahrens mit internem Standard (Intensitätsvergleichsverfahren) empfohlen. Bei Bedarf kann auch das Standardadditionsverfahren angewendet werden. Wenn keine störenden Matrixelemente vorliegen oder die Zusammensetzung der Probe bekannt ist, kann das Kalibrierkurvenverfahren angewendet werden.

ANMERKUNG In allen Fällen sollte auch die Säure an die Konzentration der Probe angepasst werden.

### **8.5.1 Herstellung der Kalibrierlösung**

Nach dem stufenweisen Verdünnen jeder Element-Standardlösung sind die verdünnten Standardlösungen, die von jedem Element 0 µg bis 100 µg enthalten, in 100-ml-Messkolben (8.2 h) 3)) zu überführen. Anschließend sind alle Reagenzien und, beim Verfahren mit internem Standard, die entsprechenden Mengen an Lösung für die Lösungen des internen Standards (8.3 k)) hinzuzufügen, um Reagenzkonzentrationen zu erhal-

ten, die jeweils mit der in der Probenlösung vorliegenden Konzentration identisch ist. Die entstandene Lösung ist die gemischte Kalibrierstandardlösung.

### 8.5.2 Erstellen der Kalibrierkurve

Die Spektrometer sind für die quantitative Bestimmung vorzubereiten. Eine der nach 8.5.1 hergestellten Lösungen ist in das Argonplasma oder in eine Acetylen-Luft-Flamme zu zerstäuben. Falls die Probenlösung Fluorwasserstoffsäure enthält, muss ein gegen Fluorwasserstoff beständiges Probenzuführsystem verwendet werden.

#### a) ICP-OES

- Die Ablesewerte für die Emissionsintensität der Zielelemente (und, falls erforderlich, der Elemente des internen Standards) sind zu ermitteln. Beim Kalibrierkurvenverfahren ist die Kurve, die den Zusammenhang zwischen der Emissionsintensität der Zielelemente und deren Konzentrationen zeigt, als Kalibrierkurve dargestellt. Bei dem Verfahren des internen Standards ist die Kurve, die den Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis und der Konzentration der Zielelemente unter Bezugnahme auf die Elemente des internen Standards zeigt, als Kalibrierkurve darzustellen.
- Empfohlene Wellenlängen und störende Elemente sind in [Tabelle F.1](#) aufgeführt.

#### b) ICP-MS

- Die Ablesewerte für die Masse/Ladung ( $m/z$ ) der Zielelemente (und, falls erforderlich, der Elemente des internen Standards) sind zu ermitteln. Beim Kalibrierkurvenverfahren ist die Kurve, die den Zusammenhang zwischen den Intensitäten von  $m/z$  der Zielelemente und deren Konzentration zeigt, als Kalibrierkurve dargestellt. Bei dem Verfahren des internen Standards ist die Kurve, die den Zusammenhang zwischen Intensitätsverhältnis und Konzentration der Zielelemente hinsichtlich der Kurve der Elemente des internen Standards zeigt, als Kalibrierkurve darzustellen.
- Das Masse-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ -Verhältnis) lässt sich auf den in [Tabelle F.2](#) angeführten Daten basierend festlegen.

#### c) AAS

- Die Ablesewerte für die Extinktion der Zielelemente sind zu ermitteln. Beim Kalibrierkurvenverfahren ist die Kurve, die den Zusammenhang zwischen der Extinktion der Zielelemente und der Konzentration zeigt, als Kalibrierkurve darzustellen.
- Beim Verfahren der Standardaddition sind die Standards zur Probenlösung hinzuzufügen, und die unbekannte Konzentration ist durch Extrapolation der Additionskurve bei null Extinktion zu bestimmen.
- Die Wellenlängen sind hinsichtlich der typischen Messwellenlängen für Elemente auszuwählen, die in [Tabelle F.3](#) aufgeführt sind. Im Falle von Störungen durch Begleitsubstanzen sollte das Verfahren der Standardaddition angewendet werden.

Für die Erstkalibrierung ist eine geradlinige Regressionskurve mit einer Korrelation ( $R^2$ ) von mindestens  $< 0,998$  anzuwenden. Falls das Ergebnis des Standards für die ständige Überwachung der Kalibrierung (z. B. Standardsubstanz, Kalibrierstandard usw.) vom erwarteten Wert um mehr als 20 % abweicht, müssen die Kalibrierung und alle Proben in der Reihe erneut gemessen werden.

### 8.5.3 Messung der Probe

Nach dem Erstellen der Kalibrierkurve sind die Lösungen von Laborblindwertprobe und Probe zu messen. Liegt die Konzentration der Probe oberhalb des Konzentrationsbereichs der Kalibrierkurve, muss die Lösung bis zum Erreichen des Konzentrationsbereichs der Kalibrierkurve verdünnt werden, wobei ein angemessenes Ansäuern der Kalibrierstandards sicherzustellen ist, und die Messung ist erneut durchzuführen.

Die Messpräzision ist in regelmäßigen Abständen (z. B. nach jeweils 10 Proben) mit einer Standardsubstanz, Kalibrierlösung usw. zu überprüfen. Gegebenenfalls ist die Kalibrierkurve erneut zu erstellen.

Falls das Ergebnis des Kalibrierstandards von dem erwarteten Wert um mehr als 20 % abweicht, müssen die Kalibrierung und alle Proben in der Reihe erneut gemessen werden.

**ANMERKUNG** Wenn die Probenlösung auf den Konzentrationsbereich der Kalibrierkurve verdünnt wird, muss sichergestellt sein, dass die Konzentration des internen Standards in der Lösung der verdünnten Probe auf die der Standardlösung eingestellt wird.

#### **8.5.4 Berechnung**

Die in 8.5.3 gemessene Konzentration ist die Konzentration jedes Elements in der Probenlösung. Die Konzentration jedes Elements in der Probe ist nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad (3)$$

Dabei ist

- $c$  die Konzentration an Pb oder Cd in der Probe, in  $\mu\text{g/l}$ ;
- $A_1$  die Konzentration an Pb oder Cd in der Probenlösung, in  $\text{mg/l}$ ;
- $A_2$  die Konzentration an Pb oder Cd in der Laborblindwertprobe, in  $\text{mg/l}$ ;
- $V$  das Gesamtvolumen der Probenlösung, in ml, das von der betreffenden Reihe an durchgeführten Verdünnungen abhängt;
- $m$  die Einwaage der Probe, in g.

#### **8.6 Auswertung des Verfahrens**

Wie in 4.5 ausführlich beschrieben, sind die Nachweisgrenzen des Messgeräts im Allgemeinen ziemlich gering (manchmal sehr gering), sie repräsentieren jedoch nicht die tatsächlichen LODs einer Verfahrensweise, die bei der Analyse von realen Proben angewendet wird. Um diese etwas theoretische Herangehensweise (siehe 10.1) zu bewältigen, hat die WG3 des IEC TC111 mehrere internationale Ringversuche (IIS) durchgeführt.

Bei diesen Ringversuchen wurden CRM, zur Verfügung gestellte Proben von bekannter Zusammensetzung, und reale Proben nach den in diesem Abschnitt beschriebenen Analysenverfahren analysiert. Die Ergebnisse lieferten einen Überblick der praktisch erreichbaren LOD und sogar, was weitaus wichtiger ist, der Präzision und Genauigkeit von Analysenverfahren bei analytischen Routinearbeiten.

Bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren haben die IIS erkennen lassen, dass die Präzision und Genauigkeit bei Mengen an Pb und Cd oberhalb 10 mg/kg immer innerhalb von  $\pm 20\%$  lagen, unabhängig vom speziellen Verfahren oder ausgewählten Messgerät.

### **9 Bestimmung von Blei und Cadmium in Metallen mit ICP-OES, ICP-MS und AAS**

#### **9.1 Überblick**

Dieser Abschnitt legt das Verfahren für die Bestimmung von Blei (Pb) und elementarem Cadmium (Cd) in Metallen aus elektrotechnischen Geräten fest. Es werden drei Verfahren beschrieben, nämlich ICP-OES, ICP-MS und AAS. Die Proben werden mit Säuren, wie z. B. Salz- oder Salpetersäure, aufgeschlossen. Blei und Cadmium werden in den so erhaltenen Lösungen entweder mit ICP-OES, ICP-MS oder AAS bestimmt. Die Einzelheiten der Verfahren hängen von der Matrix und dem Vorliegen bestimmter Elemente ab; diese sind ebenfalls beschrieben. Beschrieben sind Verfahren für den Fall unbekannter Proben und von Proben, bei denen Screening-Verfahren bereits die qualitative Zusammensetzung zu erkennen gaben.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Prüfverfahren sind zur Erzielung des höchsten Grads an Genauigkeit und Präzision für Konzentrationen der gefährlichen Stoffe vorgesehen, die im Falle von ICP-OES und AAS bei Blei und Cadmium im Bereich von 10 mg/kg und im Falle von ICP-MS bei Blei und Cadmium im Bereich von 0,1 mg/kg liegen. Die Verfahren sind für höhere Konzentrationen nicht begrenzt.

Einschränkungen und Risiken bestehen infolge des Schrittes der Auflösung der Probe. Erstens, es kann die Ausfällung des Zielelements oder anderer Elemente vorkommen [Risiko der (induzierten) Mitfällung]; in diesem Fall müssen die Reste getrennt überprüft oder auf andere Weise gelöst und dann mit der Probenlösung zusammengeführt werden. Zweitens, es kann bei kräftigen chemischen Reaktionen zu einer Verdampfung der Probenlösung kommen, besonders dann, wenn Uhrgläser zur Bedeckung des Reaktionsvolumens verwendet werden. Ausdrücklich empfohlen wird die Anwendung von zweckmäßigen, technisch hochentwickelten Einrichtungen, wie z. B. eines Mikrowellen-Aufschlussystems. Wenn Fachleute deren Eignung bestätigen können, dürfen einfache Alternativen zur Anwendung kommen. Detaillierte Angaben sind dem Text dieses Abschnitts zu entnehmen.

Die Arbeit nach der vorliegenden Norm setzt die Verwendung von toxischen und gefährlichen Substanzen voraus. Näher beschriebene Warnhinweise sind dem nachstehenden Abschnitt zu entnehmen.

## 9.2 Ausrüstung, Geräte und Materialien

- a) ICP-OES: Einrichtung, bestehend aus Probenträger, Plasmafackel, Zerstäuberkammer, Probenzerstäuber, optischer Einheit, Detektor, Steuer- und Regelsystem und Datenausgabereinheit.
- b) ICP-MS: Einrichtung, bestehend aus Probenträger, Plasmafackel, Zerstäuberkammer, Probenzerstäuber, Interface, Massenanalysator, Steuer- und Regelsystem und Datenausgabereinheit.
- c) AAS: Atomabsorptionsspektrometer, bestehend aus einem Probenträger, Probenzerstäuber/Brennersystem mit Luft/Acetylen-Brennerkopf, Strahlungsquelle, Detektor, Datenprozessor und Steuer- und Regelsystem.
- d) Analysenwaage zum Wägen mit einer Genauigkeit von 0,000 1 g.
- e) Glasgeräte: Sämtliche Glasgeräte sind vor Gebrauch mit einer 10%igen (*m/m*) Salpetersäurelösung zu reinigen.
  - 1) Bechergläser: z. B. 100 ml, 200 ml, 500 ml usw.;
  - 2) Messkolben: z. B. 50 ml, 100 ml, 200 ml, 500 ml usw.;
  - 3) Pipetten: z. B. 1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml usw.;
  - 4) Uhrglas.
- f) Mikropipetten: z. B. 200 µl, 500 µl, 1 000 µl usw.
- g) Ausrüstungsgegenstände aus PTFE/PFA (Polytetrafluorethylen (PTFE)/Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA)). Sämtliche Geräte sind vor Gebrauch mit einer 10%igen (*m/m*) Salpetersäurelösung zu reinigen.
  - 1) Becher: z. B. 100 ml, 200 ml, 500 ml usw.;
  - 2) Deckel für Becher;
  - 3) Messkolben: 100 ml, 200 ml, 500 ml usw.
- h) Messkolben aus Polyethylen hoher Dichte: 100 ml, 200 ml, 500 ml usw. Gegebenenfalls dürfen als Alternative zu Messkolben andere Arten von volumetrischen Messgeräten mit annehmbarer Präzision und Genauigkeit benutzt werden.
- i) Behälter: Zur Aufbewahrung von Standard- und Kalibrierstandardlösungen.  
Behälter aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) oder PFA-Flaschen.
- j) Elektrische Heizplatte oder ein beheiztes Sandbad.
- k) Ein gegen Fluorwasserstoffsäure beständiges Probenträgersystem: Probenzuführsystem, dessen Probeneinsatz und Plasmafackel hinsichtlich der Beständigkeit gegen Fluorwasserstoffsäure behandelt wurden.
- l) Argongas: Gas mit einer Reinheit von über 99,99 % (*V/V*).
- m) Acetylgas: Gas mit einer Reinheit von über 99,99 % (*V/V*).
- n) Papierfilter.

### 9.3 Reagenzien

Zur Bestimmung von Elementen in Spurenkonzentrationen muss das Reagens von angemessener Reinheit sein. Die Konzentration des Analyten oder störender Substanzen in den Reagenzien und Wasser muss im Vergleich zur geringsten, nachzuweisenden Konzentration vernachlässigbar sein.

Sämtliche Reagenzien für die Analyse mit ICP-MS, einschließlich verwendeter Säuren oder Chemikalien, müssen hochrein sein: Die Gesamtkonzentration an Spurenmetallen muss geringer sein als  $1 \times 10^{-6} \% (m/m)$ .

- a) Wasser: Qualität 1 wie in ISO 3696 festgelegt, zu verwenden zur Herstellung und Verdünnung sämtlicher Probenlösungen.
- b) Salpetersäure:  $\rho (\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$ , 65%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- c) Salpetersäure: Verdünnung (1 : 2): 1 Volumen konzentrierte Salpetersäure (9.3 b)) ist mit 2 Volumen Wasser (9.3 a)) zu verdünnen.
- d) Fluoroborsäure:  $\text{HBF}_4$ , 50%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- e) Wasserstoffperoxid:  $\rho (\text{H}_2\text{O}_2) = 1,10 \text{ g/ml}$ , 30%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- f) Perchlorsäure:  $\rho (\text{HClO}_4) = 1,67 \text{ g/ml}$ , 70%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- g) Phosphorsäure:  $\rho (\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,69 \text{ g/ml}$ , mehr als 85%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- h) Schwefelsäure:  $\rho (\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$ , 95%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- i) Schwefelsäure: Verdünnung (1 : 2): 1 Volumen konzentrierte Schwefelsäure (9.3 h)) ist mit 2 Volumen Wasser (9.3 a)) zu verdünnen.
- j) Fluorwasserstoffsäure:  $\rho (\text{HF}) = 1,18 \text{ g/ml}$ , 40%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- k) Salzsäure:  $\rho (\text{HCl}) = 1,16 \text{ g/ml}$ , 37%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- l) Bromwasserstoffsäure:  $\rho (\text{HBr}) = 1,48 \text{ g/ml}$  47%ig (*m/m*) bis 49%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- m) Borsäure ( $\text{HBO}_3$ ), 50 mg/ml, 5%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- n) Säuregemisch 1 [zwei Teile Salzsäure (9.3 k)), ein Teil Salpetersäure (9.3 b)) und zwei Teile Wasser (9.3 a))].
- o) Säuregemisch 2 [ein Teil Salpetersäure (9.3 b)) und drei Teile Fluorwasserstoffsäure (9.3 j))].
- p) Säuregemisch 3 [drei Teile Salzsäure (9.3 k)) und ein Teil Salpetersäure (9.3 b))]
- q) Blei-Standardlösung, 1 000 mg/l.
- r) Cadmium-Standardlösung, 1 000 mg/l.
- s) Lösung des internen Standards.

Zu verwenden sind Elemente des inneren Standards, die in Verbindung mit dem Zielelement nicht stören. Außerdem muss sich das Vorhandensein der Elemente dieses inneren Standards in der Probenlösung auf vernachlässigbarem Konzentrationsniveau bewegen. Als innerer Standard können die Elemente Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi und Y verwendet werden.

**ANMERKUNG 1** Die Toxizität jedes dieser im Verfahren verwendeten Reagenzien ist nicht genau bestimmt; jede chemische Verbindung muss als potentiell gesundheitsgefährdend eingestuft werden. Von dieser Tatsache ausgehend wird empfohlen, sich diesen Chemikalien nur auf dem niedrigsten Konzentrationsniveau auszusetzen, das unbedingt benötigt wird.

**ANMERKUNG 2** Mit den Herstellungsverfahren ist die Verwendung starker Säuren verbunden, die korrodierend wirken und Verätzungen hervorrufen. Beim Umgang mit Säuren sollten Laborkleidung, Handschuhe und Schutzbrille getragen werden.

**ANMERKUNG 3** Salpetersäure entwickelt giftige Dämpfe. Der Aufschluss ist immer unter einem Abzug vorzunehmen und desgleichen die Zugabe von Säure zu den Proben, weil die Möglichkeit der Freisetzung von giftigen Gasen besteht.

ANMERKUNG 4 Die Abgase des Plasmas sollten mit Hilfe eines wirksamen Abzugssystems abgesaugt werden.

ANMERKUNG 5 Besondere Arbeitsschutzmaßnahmen sollten für den Fall getroffen werden, dass Fluorwasserstoffsäure oder Perchlorsäure (erfordert wegen des Explosionsrisikos einen besonderen Abzug) verwendet wird, d. h. Bereitstellung eines Vorrats an HF-Antidotgel (2,5%iges Calciumglukonat in einem wasserlöslichen Gel) für die Erste-Hilfe-Behandlung bei HF-Verätzungen der Haut.

## 9.4 Probenvorbereitung

### 9.4.1 Prüfmenge

1 g der Probe ist auf  $\pm 0,1$  mg einzuwägen und in einem Becherglas oder, bei Verwendung von Fluorwasserstoffsäure (9.3 j)), in einem PTFE/PFA-Becher (9.2 g 1)) unterzubringen.

### 9.4.2 Herstellung der Probenlösung

Die hier beschriebene Herstellung einer Probenlösung erfasst notwendigerweise nicht alle Metalle und deren Verbindungen. Im Allgemeinen wird die Herstellung von Lösungen mit Salzsäure, Salpetersäure oder deren Gemisch empfohlen. Zu Proben, die mit diesen Säuren schwer aufzulösen sind, muss gegebenenfalls Perchlorsäure, Schwefelsäure usw. hinzugefügt werden. Zu berücksichtigen ist, dass die Verwendung von Schwefelsäure bei der Bestimmung von Blei aufgrund des Risikos von gewissen Verlusten des Zielanalyten kritisch ist. Die Proben müssen sich beim Erwärmen auf hohe Temperaturen vollständig auflösen, ohne dass ein Rückstand verbleibt. Eine Probe darf auch mit Phosphorsäure aufgelöst werden.

Beim Auflösen von Metallen oder besonders von deren Gemischen mit starken Säuren besteht immer ein Risiko von Ausfällungen (z. B. Pb und Ba mit Schwefelsäure, Ag mit Salzsäure, Al kann Oxide/Oxidhydrate u. ä. bilden). Sogar dann, wenn diese Elemente bei der Gesetzgebung oftmals keine Rolle spielen, besteht das Risiko von Verlusten des Zielanalyten durch Mitfällung. Für die Zwecke dieses Abschnitts muss sichergestellt sein, dass in der Probenlösung keines der Zielelemente verloren geht. So müssen sämtliche Rückstände entweder nach unterschiedlichen Verfahren überprüft werden, ob sie Zielelemente enthalten oder ob die Rückstände nach dem sauren Aufschluss mittels weiterer Aufschlussverfahren vollständig aufgelöst werden müssen (wie beispielsweise mittels Alkalischemelze oder Anwendung eines Autoklaven). Die auf diese Weise behandelten Rückstände werden dann für die Messung mit der Lösung des Säureaufschlusses vereinigt.

#### a) Herkömmliche Probenaufschlussverfahren

Ein Becherglas (9.2 e 1)) mit der Probe ist mit einem Uhrglas (9.2 e 4)) zu bedecken. 20 ml vom Säuregemisch 1 (9.3 n)) sind hinzuzufügen, und das Becherglas ist so lange zu erwärmen, bis sich die Probe aufgelöst hat. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur sind die Unterseite des Uhrglases und die Innenwand des Becherglases mit Wasser (9.3 a)) abzuspülen, und anschließend ist das Uhrglas zu entfernen. Die Lösung ist in einen 100-ml-Messkolben (9.2 e 2)) zu überführen und das Volumen bis zur Marke mit Wasser (9.3 a)) aufzufüllen. Die entstandene Lösung ist die konzentrierte Probenlösung. Die konzentrierte Probenlösung ist mit Wasser (9.3 a)) auf das für jede Messeinrichtung zweckmäßige Konzentrationsniveau zu verdünnen. Falls erforderlich, ist eine Lösung des inneren Standards (9.3 s)) zuzugeben, die z. B. Rhodium enthält, bevor der Messkolben (9.2 e 2)) mit Wasser aufgefüllt wird. Die Art des Elements und dessen Menge hängen vom ausgewählten Analysenverfahren ab. Die entsprechenden Schritte bei der Verdünnung müssen bei der Berechnung der Ergebnisse Berücksichtigung finden. Das Verdünnen und die Zugabe des internen Standards sind im Prüfbericht zu dokumentieren.

#### b) Wenn die Probe Zr, Hf, Ti, Ta, Nb oder W enthält

Ein PTFE/PFA-Becher (9.2 e 1)) mit der Probe ist zu bedecken [9.2 g 2)]. 20 ml vom Säuregemisch 2 (9.3 o)) sind hinzuzufügen, und der Becher (9.2 g 1)) ist so lange zu erwärmen, bis sich die Probe aufgelöst hat. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur sind die Unterseite des Deckels (9.2 g 2)) und die Innenwand des Bechers (9.2 g 1)) mit Wasser (9.3 a)) abzuspülen, und anschließend ist der Deckel (9.2 g 2)) zu entfernen. Die Lösung ist in einen 100-ml-Messkolben (9.2 g 3)) zu überführen und das Volumen bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen. Die entstandene Lösung ist die konzentrierte Probenlösung. Die konzentrierte Probenlösung ist mit Wasser (9.3 a)) auf das für jede Messeinrichtung zweckmäßige Konzentrationsniveau zu verdünnen. Falls erforderlich, ist eine Lösung des inneren Standards (9.3 s)) zuzugeben, die z. B. Rhodium enthält, bevor der Messkolben (9.2 g 3)) mit Wasser

(9.3 a)) aufgefüllt wird. Wenn Fluorwasserstoffsäure (9.3 j)) verwendet wird, darf die Lösung des internen Standards (9.3 s)) keine Elemente der Seltenen Erden enthalten. Die Art des Elements und dessen Menge hängen vom ausgewählten Analysenverfahren ab. Die entsprechenden Schritte bei der Verdünnung müssen bei der Berechnung der Ergebnisse Berücksichtigung finden. Das Verdünnen und die Zugabe des internen Standards sind im Prüfbericht zu dokumentieren.

c) Wenn die Probe Sn enthält

Ein Becherglas (9.2 e) 1)) mit der Probe ist zu bedecken. 10 ml vom Säuregemisch 3 (9.3 p)) sind in kleinen Anteilen hinzuzufügen. Nachdem die kräftige Reaktion abgeklungen ist, ist das Becherglas (9.2 e) 1)) langsam zu erwärmen, bis sich die Probe vollständig aufgelöst hat. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur sind die Unterseite des Deckels und die Innenwand des Becherglases (9.2 e) 1)) mit Wasser (9.3 a)) abzuspülen, und anschließend ist der Deckel zu entfernen. Nun sind 10 ml Schwefelsäure (9.3 h)) hinzuzufügen, und das Becherglas (9.2 e) 1)) so lange zu erwärmen, bis weiße Dämpfe von  $\text{SO}_3$  freigesetzt werden. Nach dem Abkühlen für mehrere Minuten sind 20 ml Bromwasserstoffsäure (9.3 l)) hinzuzufügen, und das Becherglas (9.2 e) 1)) ist erneut so lange zu erwärmen, bis weiße Dämpfe sichtbar werden. Dieser Vorgang ist dreimal zu wiederholen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur sind 10 ml Salpetersäure (9.3 b)) hinzuzufügen, um die Salze zu lösen. Die Lösung ist in einen 100-ml-Messkolben (9.2 e) 2)) zu überführen, dessen Volumen anschließend mit Wasser (9.3 a)) bis zur Marke aufzufüllen ist. Die entstandene Lösung ist die konzentrierte Probenlösung. Die konzentrierte Probenlösung ist mit Wasser (9.3 a)) auf das für jede Messeinrichtung zweckmäßige Konzentrationsniveau zu verdünnen. Falls erforderlich, ist eine Lösung des inneren Standards (9.3 s)) zuzugeben, die z. B. Rhodium enthält, bevor der Messkolben (9.2 g) 3)) mit Wasser (9.3 a)) aufgefüllt wird. Der Art des Elements und dessen Menge hängen vom ausgewählten Analysenverfahren ab. Die entsprechenden Schritte bei der Verdünnung müssen bei der Berechnung der Ergebnisse Berücksichtigung finden. Das Verdünnen und die Zugabe der Lösung des inneren Standards (9.3 s)) sind im Prüfbericht zu dokumentieren.

Alternativ zu dieser Verfahrensweise ist 1 g der Probe durch Zugabe von 40 ml Wasser (9.3 a)), 12 ml konzentrierte Salpetersäure (9.3 b)) und 6 ml frisch hergestellte Fluoroborsäure (9.3 d)) [200 ml 40%ige (m/m) Fluorwasserstoffsäure (9.3 j)) mit 75 g Borsäure (9.3 m))] aufzulösen. Zu verwenden sind ein Becher (9.2 g) 1)) aus PTFE/PFA und ein Messkolben (9.2 g) 3)) aus Polyethylen hoher Dichte oder PTFE/PFA.

d) Eventuell vorhandene Probenrückstände sind durch Zentrifugieren oder Filtrieren abzutrennen. Die Rückstände sind durch geeignete Messungen (z. B. XRF) zu überprüfen, um das Nichtvorhandensein von Zielelementen zu bestätigen.

**ANMERKUNG** Ist in Gegenwart von Silber eine größere Menge an Zinn vorhanden, d. h. bleifreies Lot, sollte die zum Auflösen verwendete Säure Salzsäure sein, wobei anschließend 10 ml Wasserstoffperoxid nacheinander bis zum vollständigen Aufschluss hinzuzufügen sind.

## 9.5 Herstellen der Laborblindwertprobe

Ein mit dem der Vorbereitung der Prüfprobe identisches Verfahren wird gleichzeitig, jedoch ohne die Probe, durchgeführt.

## 9.6 Durchführung der Prüfung

Für die Probenmessung ist das Kalibrierkurvenverfahren anzuwenden. Falls die Probenzusammensetzung eindeutig angegeben werden kann, ist das Kalibrierverfahren (Verfahren zur Matrixangleichung) anzuwenden. Ist deren Zusammensetzung unbekannt, ist das Verfahren mit internem Standard anzuwenden (Intensitätsvergleichsverfahren) (für AAS ungeeignet). Bei Bedarf darf auch das Standardadditionsverfahren angewendet werden.

**ANMERKUNG 1** Vorgeschlagen wird, bei hohen Matrixkonzentrationen das Verfahren zur Matrixangleichung anzuwenden. In allen Fällen sollte auch die Säure an die Probenkonzentration angepasst werden.

**ANMERKUNG 2** Falls sich der Matrixeffekt nicht korrigieren lässt, sollten die Matrixelemente mittels Abtrennverfahren, wie z. B. Lösemittelextraktion, Ionenaustausch usw., eliminiert werden.

### 9.6.1 Herstellen des Kalibrierstandards

Für die Herstellung des Kalibrierstandards werden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet.

- a) Kalibrierverfahren (Verfahren zur Matrixangleichung)
  - Nach dem stufenweisen Verdünnen jeder Element-Standardlösung sind die verdünnten Standardlösungen, die von jedem Element 0 µg bis 100 µg enthalten, in einen 100-ml-Messkolben (9.2 e) 2)) zu überführen. Beim Verfahren zur Matrixangleichung ist eine enge Matrixangleichung der Standardlösung erforderlich. In diesem Fall müssen die Matrixelemente entweder bekannt sein (z. B. aus früher dokumentierten Spektralanalysen) oder mit Hilfe früher vorgenommener Bewertungen von Screening-Analysen mittels XRF ermittelt worden sein. Jedes Reagens und die Matrix(elemente) sind hinzuzufügen, um Kalibrier-Mischstandards herzustellen, die denen der Probenlösung äquivalent sind.
  - Wird Fluorwasserstoffsäure verwendet, sind ein PTFE-/PFA-Becher (9.2 g) 1)) und Messkolben (9.2 g) 3)) aus Polyethylen hoher Dichte oder aus PTFE/PFA zu verwenden.
- b) Verfahren mit internem Standard
  - Um Konzentrationen zu erzielen, die denen der Probenlösung äquivalent sind, sind Reagenzien und Elemente des internen Standards hinzuzufügen, um Lösungen von Kalibrier-Mischstandards herzustellen.
  - Wird Fluorwasserstoffsäure verwendet, sind ein PTFE-/PFA-Becher und Messkolben aus Polyethylen hoher Dichte oder aus PTFE/PFA zu verwenden.

### 9.6.2 Messung des Kalibrierstandards

Die Messung der Kalibrierstandards hängt von der benutzten Messeinrichtung ab.

- a) ICP-OES
  - Ein Teil der nach der Beschreibung in 9.6.1 hergestellten Kalibrierlösungen ist unter optimierten Bedingungen in das Argon-Plasma des ICP-OES-Geräts einzuführen, um die Intensitäten der Atomspektrallinien von jedem Zielelement zu messen. Bei dem Kalibrierverfahren (Verfahren zur Matrixangleichung) ist die Kurve, die den Zusammenhang zwischen den Intensitäten der Atomspektrallinien und der Konzentration zeigt, als Kalibrierkurve darzustellen. Bei dem Verfahren des internen Standards ist die Kurve, die den Zusammenhang zwischen den Intensitäten der Atomspektrallinien und der Konzentration des Zielelements unter Bezugnahme auf das Element des internen Standards zeigt, als Kalibrierkurve darzustellen.
  - Enthält die Lösung Fluorwasserstoffsäure, dann muss ein gegen diese Säure beständiges Probenzuführsystem einschließlich Plasmafackel verwendet werden.
  - Die empfohlene Wellenlänge ist aus den Spektrallinien von jedem Element auszuwählen. Die Wellenlänge muss hinsichtlich der typischen Messwellenlängen für Elemente ausgewählt werden, die in [Tabelle G.1](#) aufgeführt sind. Zur Nachweisgrenze, Messpräzision usw. sind gründliche Untersuchungen durchzuführen. Im Falle von Störungen durch Begleitsubstanzen ist entweder eine Wellenlänge, die im Kalibrierbereich nicht stört, auszuwählen, oder es sind nach einem geeigneten Verfahren Einstellungen am Interferenzvolumen vorzunehmen.
- b) ICP-MS
  - Das ICP-Massenspektrometer ist für die quantitative Bestimmung vorzubereiten. Ein Anteil der nach 9.6.1 hergestellten Lösung ist durch das Probenzuführsystem in das Argonplasma zu zerstäuben. Wenn die Lösung Fluorwasserstoffsäure enthält, muss ein gegen diese Säure beständiges Probenzuführsystem verwendet werden. Die Ablesewerte für  $m/z$  der Zielelemente und für das Element des internen Standards sind zu ermitteln, und das Verhältnis des Ablesewertes für das Zielelement und des Ablesewertes für das Element des internen Standards sind zu berechnen. Die Masse-Ladungs-Verhältnisse lassen sich auf den in [Tabelle G.2](#) aufgeführten Massezahlen basierend festlegen.
- c) AAS
  - Anteile der nach 9.6.1 hergestellten Kalibrierlösungen sind unter optimierten Bedingungen in die Acetylen-Luft-Flamme des Atomabsorptionsspektrometers zu zerstäuben, um die Absorption der Wellenlänge von jedem Element zu bestimmen. Bei dem Kalibrierverfahren (Verfahren zur Matrix-

angleichung) ist die Kurve, die den Zusammenhang zwischen der Absorption der Wellenlänge und der Konzentration zeigt, als Kalibrierkurve darzustellen.

- Die Wellenlängen müssen hinsichtlich der typischen Messwellenlängen für Elemente ausgewählt werden, die in [Tabelle G.3](#) aufgeführt sind. Im Falle von Störungen durch Begleitsubstanzen ist entweder eine Wellenlänge, die im Kalibrierbereich nicht stört, auszuwählen, oder es sind nach einem geeigneten Verfahren Einstellungen am Interferenzvolumen vorzunehmen.

Für die Erstkalibrierung ist eine geradlinige Regressionskurve mit einer Korrelation ( $R^2$ ) von mindestens  $< 0,998$  anzuwenden. Falls das Ergebnis des Standards für die ständige Überwachung der Kalibrierung (z. B. Standardsubstanz, Kalibrierstandard usw.) vom erwarteten Wert um mehr als 20 % abweicht, müssen die Kalibrierung und alle Proben in der Reihe erneut gemessen werden.

### 9.6.3 Messung der Probe

Nachdem die Kalibrierkurve aufgetragen ist, sind die Lösungen von Kalibrierblindprobe und Probe zu messen. Liegt die Konzentration der Probe oberhalb des Konzentrationsbereichs der Kalibrierkurve, muss die Lösung bis zum Erreichen des Konzentrationsbereichs der Kalibrierkurve verdünnt werden, wobei ein angemessenes Ansäuern der Kalibrierstandards sicherzustellen und die Messung erneut vorzunehmen ist.

Die Messpräzision ist in regelmäßigen Abständen (z. B. nach jeweils 10 Proben) mit Standardsubstanz, Kalibrierlösung usw. zu überprüfen. Gegebenenfalls ist die Kalibrierkurve erneut darzustellen.

**ANMERKUNG** Wenn die Probenlösung auf den Konzentrationsbereich der Kalibrierkurve verdünnt wird, sollte sichergestellt sein, dass die Konzentration des internen Standards in der Lösung der verdünnten Probe auf die der Standardlösung eingestellt ist.

### 9.6.4 Berechnung

Um die Nettospektralintensität jedes Zielelements zu bestimmen, sind die von jeder Probe nach 9.6.3 erhaltenen Ablesewerte des Spektrometers und die nach der Beschreibung in 9.6.4 dargestellte Kalibrierkurve einzusetzen. Der Konzentrationsanteil jedes Elements in der Probe ist nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad (4)$$

Dabei ist

- $c$  die Konzentration an Pb oder Cd in der Probe, in  $\mu\text{g/g}$ ;
- $A_1$  die Konzentration an Pb oder Cd in der Probenlösung, in  $\text{mg/l}$ ;
- $A_2$  die Konzentration an Pb oder Cd in der Laborblindwertprobe, in  $\text{mg/l}$ ;
- $V$  das Gesamtvolumen der Probenlösung, in  $\text{ml}$ , das von der betreffenden Reihe an durchgeführten Verdünnungen abhängt;
- $m$  die Einwaage der Probe, in  $\text{g}$ .

## 9.7 Auswertung des Verfahrens

Wie in [4.5](#) ausführlich beschrieben, sind im Allgemeinen die Nachweisgrenzen des Messgeräts ziemlich gering (manchmal sehr gering), sie repräsentieren jedoch nicht die tatsächlichen LODs einer Verfahrensweise, die bei der Analyse von realen Proben angewendet wird. Um diese etwas theoretische Herangehensweise (siehe [9.1](#)) zu bewältigen, hat die WG3 des IEC TC111 mehrere internationale Ringversuche (IIS) durchgeführt.

Bei diesen Ringversuchen wurden CRM, zur Verfügung gestellte Proben von bekannter Zusammensetzung, und reale Proben nach den in diesem Abschnitt beschriebenen Analysenverfahren analysiert. Die Ergebnisse lieferten einen Überblick der praktisch erreichbaren LOD und sogar, was weitaus wichtiger ist, der Präzision und Genauigkeit von Analysenverfahren bei analytischen Routinearbeiten.

Bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren haben die IIS erkennen lassen, dass die Präzision und Genauigkeit bei Mengen an Pb und Cd oberhalb 10 mg/kg immer innerhalb von  $\pm 20\%$  lagen, unabhängig vom speziellen Verfahren oder ausgewählten Messgerät.

## 10 Bestimmung von Blei und Cadmium in Elektronik mit ICP-OES, ICP-MS und AAS

### 10.1 Überblick

Dieser Abschnitt legt das Verfahren für die Bestimmung von Blei (Pb) und elementarem Cadmium (Cd) in Elektronik (Leiterplatten oder einzelne Bauteile aus elektrotechnischen und elektronischen Geräten) fest. Es werden drei Verfahren (ICP-OES, ICP-MS und AAS) und mehrere Verfahren für die Herstellung der Probenlösung beschrieben. Von der Probenlösung ausgehend können Sachverständige das geeignetste Analysenverfahren auswählen.

Die Proben für die Analyse müssen, wie in [Abschnitt 5](#) beschrieben, als gemahlene Material aus elektronischen Produkten zur Verfügung stehen. Das Pulver ist entweder mit Königswasser oder mikrowellenunterstützt mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HCl}$  aufzuschließen. Das Aufschlussverfahren mit Königswasser ist nach ISO 5961 vorzunehmen. Die Elemente Blei und Cadmium werden anschließend in der erhaltenen Aufschlusslösung gleichzeitig entweder mit ICP-OES oder mit ICP-MS oder jeweils ein Element nach dem anderen mit AAS bestimmt.

**ANMERKUNG** Sollte  $\text{HBF}_4$  nicht in ausreichender Reinheit zur Verfügung stehen, darf stattdessen HF verwendet werden.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Prüfverfahren sind zur Erzielung des höchsten Grads an Genauigkeit und Präzision für Konzentrationen der gefährlichen Stoffe vorgesehen, die im Falle von ICP-OES und AAS bei Blei und Cadmium im Bereich von 10 mg/kg und im Falle von ICP-MS bei Blei und Cadmium im Bereich von 0,1 mg/kg liegen. Die Verfahren sind nicht für höhere Konzentrationen begrenzt.

Die Analyse mit ICP-OES, ICP-MS oder AAS ermöglicht die Bestimmung der Zielelemente mit hoher Präzision (Unsicherheit im unteren Prozentbereich) und/oder hoher Empfindlichkeit. Die Vorteile dieser Verfahren können eingeschränkt sein, wenn die zu analysierenden Proben eine höchst komplizierte Zusammensetzung aufweisen. Die Proben müssen vor dem chemischen Aufschluss mit geeigneten mechanischen Mitteln zerkleinert werden. Von wesentlicher Bedeutung ist die richtige Korngröße als Funktion der Menge an Ausgangsmaterial. Um die Mindestanforderungen an eine korrekte Analyse zu erfüllen, sind die maximale Korngröße und die Mindestmenge an Probenmaterial im vorliegenden Abschnitt angegeben. Es ist höchstwahrscheinlich so, dass nach Abschluss der Aufschlussverfahren feste Rückstände vorhanden sind. Es ist zu überprüfen (z. B. mittels Röntgenfluoreszenzanalyse), ob in den Rückständen keine beträchtlichen Mengen an Zielelementen vorhanden sind. Wenn das jedoch der Fall ist, müssen sie nach unterschiedlichen chemischen Verfahrensweisen aufgelöst und mit der übrigen Probenlösung vereinigt werden. In dieser Norm wird ausdrücklich die Anwendung einer technisch hochentwickelten Einrichtung empfohlen, d. h. für die Aufschlussverfahren ein Mikrowellen-Aufschlussystem. Wenn der Anwender dennoch die Eignung eines einfacheren Verfahrens sicherstellen kann, darf letzteres angewendet werden. Jede Abweichung von den beschriebenen Verfahren ist zu bewerten und im Prüfbericht zu dokumentieren.

Zur Bewertung von Präzision, Genauigkeit und LOD der in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren siehe [10.6](#).

Die Arbeit nach der vorliegenden Norm setzt die Verwendung von toxischen und gefährlichen Substanzen voraus. Genauer beschriebene Warnhinweise sind dem Text zu entnehmen.

### 10.2 Ausrüstung, Geräte und Materialien

Folgende Einzelposten kommen bei der Analyse zur Anwendung:

- a) ICP-OES: Einrichtung, bestehend aus Probenträger, Plasmafackel, Zerstäuber, Probenzerstäuber, optischer Einheit, Detektor, Steuer- und Regelsystem und Datenausgabereinheit.

- b) ICP-MS: Einrichtung, bestehend aus Probenträger, Plasmafackel, Zerstäuberkammer, Probenzerstäuber, Interface, Massenanalysator, Steuer- und Regelsystem und Datenausgabereinheit.
- c) AAS: Atomabsorptionsspektrometer, bestehend aus einem Probenträger, Zerstäuber/Brennersystem mit Luft/Acetylen-Brennerkopf, Strahlungsquelle, Detektor, Datenprozessor und Steuer- und Regelsystem.
- d) Ein gegen Fluorwasserstoffsäure beständiges Probenzuführsystem: System, dessen Probenzuführeinheit und Plasmafackel hinsichtlich der Beständigkeit gegen Fluorwasserstoffsäure behandelt wurden.
- e) Argon-Gas: Gas mit einer Reinheit von mehr als 99,99 % (V/V).
- f) Acetylgas: Gas mit einer Reinheit von über 99,99 % (V/V).
- g) Aufschluss mit Königswasser: Aufschlussapparatur mit Mikroregeleinheit für Zeit und Temperatur, einem Heizblockthermostat, einem Satz Gefäße, jedes Gefäß ausgestattet mit Rückflusskühler und Absorptionsgefäß.
- h) Mikrowellen-Aufschlussystem: Mikrowellensystem für die Probenvorbereitung, ausgestattet mit einem Probenhalter und Hochdruckgefäßen aus modifiziertem Polytetrafluorethylen/Tetrafluorethylen (PTFE/TFM) oder modifiziertem Perfluoralkoxylalkan/Tetrafluorethylen (PFA/TFM) mit einem Fassungsvermögen von 40 ml.

ANMERKUNG Je nach Modell und Hersteller der in den einzelnen Laboratorien verwendeten Mikrowelleneinrichtungen gibt es eine Vielzahl an Empfehlungen für den Arbeits- und Gesundheitsschutz. Vom Analytiker wird verlangt, hinsichtlich der richtigen und sicheren Bedienung der Mikrowelleneinrichtung und Handhabung der Gefäße das betreffende Bedienungshandbuch und Literatur zu Rate zu ziehen sowie den Hersteller zu konsultieren.

- i) Analysenwaage zum Wägen mit einer Genauigkeit von 0,000 1 g.
- j) Glasgeräte: Sämtliche Glasgeräte sind vor Gebrauch mit einer 10%igen (m/m) Salpetersäurelösung (10.3 h) zu reinigen.
  - 1) Bechergläser: z. B. 100 ml, 200 ml, 500 ml usw.;
  - 2) Messkolben: z. B. 50 ml, 100 ml, 200 ml, 500 ml usw.Gegebenenfalls dürfen als Alternative zu Messkolben andere Arten von volumetrischen Messgeräten mit annehmbarer Präzision und Genauigkeit benutzt werden.
  - 3) Pipetten: z. B. 1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml usw.;
  - 4) Messzylinder, z. B. 1 ml, 5 ml, 50 ml usw.;
  - 5) Uhrglas.
- k) Mikropipetten: z. B. 200 µl, 500 µl, 1 000 µl usw.
- l) Behälter aus PTFE/PFA: Sämtliche Geräte sind vor Gebrauch mit einer 10%igen (m/m) Salpetersäurelösung (10.3 h) zu reinigen.
  - 1) Becher: z. B. 100 ml, 200 ml, 500 ml usw.;
  - 2) Messkolben: 100 ml, 200 ml usw..
- m) Behälter: Die Behälter sind zur Aufbewahrung von Standard- und Kalibrierstandardlösung vorgesehen.

Für die gewöhnliche Bestimmung der Elementkonzentration sind Behälter aus Polyethylen mit hoher Dichte zu verwenden. Zur Bestimmung geringster Spuren sind Behälter aus Perfluoralkoxy-(PFA) oder Perfluor-Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP) zu verwenden. In jedem Fall muss der Anwender die Eignung der ausgewählten Behälter bestätigen.
- n) Elektrische Heizplatte oder beheiztes Sandbad.
- o) Mikrowellenaufschlussgefäß: 40 ml, 100 ml usw.
- p) Glas-Mikrofaserfilter (Borosilikatglas), Porenweite 0,45 µm, und ein geeigneter Filterbecher.

### 10.3 Reagenzien

Zur Bestimmung von Elementen in Spurenkonzentrationen muss das Reagens von angemessener Reinheit sein. Die Konzentration des Analyten oder störender Substanzen in den Reagenzien und Wasser sollte im Vergleich zur geringsten nachzuweisenden Konzentration vernachlässigbar sein.

Sämtliche Reagenzien für die Analyse mit ICP-MS, einschließlich der verwendeten Säuren oder Chemikalien, müssen hochrein sein: Die Gesamtkonzentration an Spurenmetallen muss geringer sein als  $1 \times 10^{-6} \%$  (*m/m*).

- a) Wasser: Qualität 1 wie in ISO 3696 festgelegt, zu verwenden zur Herstellung und Verdünnung sämtlicher Probenlösungen.
- b) Salzsäure:  $\rho$  (HCl) = 1,16 g/ml, 37%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- c) Salzsäure: Verdünnung (1 : 2): 1 Volumen konzentrierte Salzsäure (10.3 b)) ist mit 2 Volumen Wasser (10.3 a)) zu verdünnen.
- d) Salzsäure, 5%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- e) Salzsäure, 10%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- f) Salpetersäure:  $\rho$  (HNO<sub>3</sub>) = 1,40 g/ml, 65%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- g) Salpetersäure, 0,5 mol/l, hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- h) Salpetersäure, 10%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- i) Säuregemisch [3 Teile Salzsäure (10.3 b)) und 1 Teil Salpetersäure (10.3 f))].
- j) Fluoroborsäure: HBF<sub>4</sub>, 50%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse.
- k) Wasserstoffperoxid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%ig (*m/m*), hochrein, für die Metallspurenanalyse
- l) Blei-Standardlösung, mit 1 000 mg/kg.
- m) Cadmium-Standardlösung, mit 1 000 mg/kg.
- n) Kupfer-Standardlösung, mit 10 000 mg/kg.
- o) Eisen-Standardlösung, mit 10 000 mg/kg.
- p) Lösung des internen Standards: Zu verwenden sind Elemente des inneren Standards, die in Verbindung mit dem Zielelement nicht stören. Außerdem muss sich das Vorhandensein der Elemente dieses inneren Standards in der Probenlösung auf vernachlässigbarem Konzentrationsniveau bewegen. Zur Anwendung bei dieser besonderen Spektrometrie können als innerer Standard folgende Elemente verwendet werden: Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi und Y.

ANMERKUNG 1 Die Toxizität jedes dieser in diesem Verfahren aufgeführten Reagenzien wurde nicht genau bestimmt, dennoch sollte jede chemische Verbindung als potentiell gesundheitsgefährdend eingestuft werden. Von diesem Standpunkt ausgehend wird empfohlen, sich diesen Chemikalien nur auf dem niedrigsten Konzentrationsniveau auszusetzen, das unbedingt benötigt wird.

ANMERKUNG 2 Mit den Herstellungsverfahren ist die Verwendung starker Säuren verbunden, die korrodierend wirken und Verätzungen hervorrufen. Beim Umgang mit Säuren sollten Laborkleidung, Handschuhe und Schutzbrille getragen werden.

ANMERKUNG 3 Salpetersäure entwickelt giftige Dämpfe. Der Aufschluss ist immer unter einem Abzug vorzunehmen und desgleichen die Zugabe von Säure zu den Proben, weil die Möglichkeit der Freisetzung von giftigen Gasen besteht.

ANMERKUNG 4 Die Abgase des Plasmas sollten mit Hilfe eines wirksamen Abzugssystems abgesaugt werden.

ANMERKUNG 5 Besondere Arbeitsschutzmaßnahmen sollten für den Fall getroffen werden, dass Fluorwasserstoffsäure oder Perchlorsäure (erfordert wegen des Explosionsrisikos einen besonderen Abzug) verwendet wird, d. h. Bereitstellung eines Vorrats an HF-Antidotgel (2,5%iges Calciumglukonat in einem wasserlöslichen Gel) für die Erste-Hilfe-Behandlung bei HF-Verätzungen der Haut.

#### 10.4 Probenvorbereitung

Die Herstellung einer hier beschriebenen Prüfprobenlösung befasst sich notwendigerweise nicht mit der gesamten Elektronik und deren Baugruppen. Im Allgemeinen wird die Herstellung einer derartigen Lösung mit HCl, HNO<sub>3</sub> und deren Gemisch empfohlen. Zu Proben, die mit HCl und HNO<sub>3</sub> schwierig aufzulösen sind, muss gegebenenfalls HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw. zugegeben werden. Zu berücksichtigen ist, dass die Verwendung

von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei der Bestimmung von Blei aufgrund des Risikos von Verlusten des Zielanalyten kritisch ist. Die Proben müssen sich beim Erwärmen auf hohe Temperaturen vollständig auflösen, ohne dass ein Rückstand verbleibt.

Beim Auflösen von Metallen oder besonders von deren Gemischen mit starken Säuren besteht immer ein Risiko von Ausfällungen (z. B. Pb und Ba mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Ag mit HCl, Al kann Oxide/Oxidhydrate u. ä. bilden). Obwohl diese Elemente bei der Gesetzgebung oftmals keine Rolle spielen, besteht das Risiko von Verlusten des Zielanalyten durch Mitfällung. Für die Zwecke dieses Abschnitts muss sichergestellt sein, dass in der Probenlösung keines der Zielelemente verloren geht. So müssen sämtliche Rückstände entweder nach verschiedenen Verfahren überprüft werden, ob sie Zielelemente enthalten oder ob die Rückstände nach dem sauren Aufschluss mittels weiterer Aufschlussverfahren vollständig aufgelöst werden müssen (wie beispielsweise Alkalischmelze oder die Anwendung eines Autoklaven). Die auf diese Weise behandelten ehemaligen Rückstände werden dann für die Messung mit der Lösung des Säureaufschlusses vereinigt.

#### **10.4.1 Prüfmenge**

Die unterschiedlichen Analysenverfahren, die als Alternative zu dieser Norm angewendet werden können, erfordern unterschiedliche Probenmengen, um die geforderte Genauigkeit von Ergebnissen zu erzielen. Im Falle von Elektronikprodukten muss die Probe zunächst in geeigneter Weise mechanisch zerkleinert (z. B. Grob- oder Feinvermahlen, Schreddern) werden, bevor die chemische Auflösung des Pulvers beginnen kann. Um sicherzustellen, dass bei diesem ersten Schritt eine repräsentative Probe entnommen wird, ist eine bestimmte Korngröße als Funktion der Probenausgangsmenge erforderlich (siehe die betreffende Norm für die Herstellung von Proben). Die daraus entstehenden konzentrierten Lösungen können direkt zum Einsatz für ICP-OES und AAS oder in verdünnter Form für die ICP-MS-Analyse verwendet werden.

#### **10.4.2 Aufschluss mit Königswasser**

Ungefähr 2 g der gemahlten Probe (maximale Korngröße: 250  $\mu\text{m}$ ) sind in das Reaktionsgefäß einzuwägen, und es sind 22,5 ml HCl (10.3 b)) und 7,5 ml  $\text{HNO}_3$  (10.3 f)) hinzuzufügen. Das Reaktionsgefäß ist mit einem Rückflusskühler und einem Absorptionsröhrchen mit 10 ml  $\text{HNO}_3$  (10.3 g)) von 0,5 mol/l zu versehen. Dann wird ein Temperaturprogramm zum Aufschluss der Proben gestartet mit 12 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 120 °C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ist der Inhalt des Absorptionsröhrchens in das Reaktionsgefäß zu überführen, die Probe über ein 0,45- $\mu\text{m}$ -Glas-Mikrofaserfilter (10.2 p)) zu filtrieren, und der unlösliche Rückstand ist viermal mit 15 ml 5%iger (m/m) HCl (10.3 d)) zu waschen. Die entstandene Lösung ist in einen 250-ml-Messkolben (10.2 j.2)) zu überführen, und dessen Volumen ist mit 5%iger (m/m) HCl (10.3 d)) bis zur Marke aufzufüllen.

Die entstandene Lösung ist die konzentrierte Probenlösung. Die konzentrierte Probenlösung kann mit Wasser bis zum für jede Messeinrichtung geeigneten Konzentrationsniveau verdünnt werden. Wenn ein interner Standard zu verwenden ist, muss dieser vor dem Verdünnen mit Wasser hinzugefügt werden. Bei einem Endvolumen von 100 ml sind vor dem Auffüllen bei der ICP-OES 1 000  $\mu\text{l}$  interner Standard und für die ICP-MS 1 000 nl interner Standard (nach einer Verdünnung von 1 : 1 000) hinzuzufügen.

Sind möglicherweise Probenrückstände auf dem Filter verblieben, sind sie durch Zentrifugieren oder Filtrieren abzutrennen. Die Rückstände sind durch geeignete Messungen (z. B. XRF) zu überprüfen, um das Nichtvorhandensein von Zielelementen zu bestätigen.

Für den Fall, dass das Labor nicht über die oben empfohlene Einrichtung verfügt, ist es möglich, eine einfachere Herangehensweise anzuwenden, wenn der Anwender die Eignung seines Verfahrens nachweisen kann. Jegliche Abweichung von den beschriebenen Verfahren ist zu bewerten und im Prüfbericht zu dokumentieren. Eine derartige Herangehensweise beruht auf folgendem einfachen Verfahren: Ein Becherglas, in dem sich die Probe befindet, ist mit einem Uhrglas (10.2 j) 5)) zu bedecken. Es ist ein Säuregemisch (10.3 i)) hinzuzufügen und das Becherglas (10.2 j) 1)) ist für 2 h auf 120 °C zu erhitzen und anschließend für 12 h bei Raumtemperatur stehen zu lassen. Die Unterseite des Uhrglases (10.2 j) 5)) und die Innenwand des Becherglases (10.2 j.1)) sind mit Wasser abzuspülen, und das Uhrglas (10.2 j) 5)) ist dann zu entfernen. Nach dem Abkühlen ist die Probe über ein 0,45- $\mu\text{m}$ -Glas-Mikrofaserfilter (10.2 p)) zu filtrieren. Die Rückstände sind mit 5%iger (m/m) HCl (10.3 d)) zu waschen. Die Lösung ist in einen Messkolben (10.2 j) 2)) zu überführen und das Volumen mit Wasser (10.3 a)) aufzufüllen. Die entstandene Lösung ist bei weiteren Messungen einzusetzen.

### 10.4.3 Mikrowellenaufschluss

200 mg der gemahlene Probe (maximale Korngröße: 250 µm) sind in ein Gefäß aus PTFE-TFE, PTFE-PFA oder in ein aus einem anderen Fluorkohlenwasserstoff (10.2 l)) bestehendes Gefäß einzuwägen. Es sind 4 ml HNO<sub>3</sub> (10.3 f)), 2 ml HBF<sub>4</sub> (10.3 j)), 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10.2 k)) und 1 ml Wasser (10.3 a)) hinzuzufügen. Vor dem Verschließen sind die Gefäße für ungefähr 10 s vorsichtig umzuschwenken, damit spontan gebildete Gase entweichen können. Die Probe ist dann in einem Mikrowellenofen (10.2 h)) nach einem zuvor festgelegten Aufschlussprogramm aufzuschließen. Bei diesem ersten Aufschlussschritt (Schritt A) werden organische Bestandteile wie Polyvinylchlorid und außerdem einige metallische Elemente aufgelöst.

ANMERKUNG 1 Sollte HBF<sub>4</sub> nicht in ausreichender Reinheit zur Verfügung stehen, darf stattdessen HF verwendet werden.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (Dauer etwa 1 h) ist das Gefäß zu öffnen und es sind 4 ml HCl (10.3 b)) hinzuzufügen. Nach dem erneuten Verschließen des Gefäßes werden beim zweiten Mikrowellen unterstützten Aufschlussschritt (Schritt B) weitere Elemente durch HCl (10.3 b)) gelöst. Ein Beispiel für ein geeignetes Mikrowellenprogramm ist in [Tabelle H.1](#) angegeben.

Nach erneutem Abkühlen des Gefäßes auf Raumtemperatur (Dauer etwa 1 h) ist es zu öffnen, und die Lösung ist über ein 0,45-µm-Glas-Mikrofaserfilter (10.2 p)) in einen 25-ml-Messkolben (10.2 j,2)) zu filtrieren; das Filter ist mit 5%iger (m/m) HCl (10.3 d)) abzuspülen und das Volumen bis zur Marke aufzufüllen. Sind möglicherweise Probenrückstände auf dem Filter verblieben, sind sie durch Zentrifugieren oder Filtrieren abzutrennen. Die Rückstände sind durch geeignete Messungen (z. B. XRF) zu überprüfen, um das Nichtvorhandensein von Zielelementen zu bestätigen.

Das oben beschriebene Verfahren enthält die Mindestanforderungen an das Mikrowellenaufschlussystem. Es wird dringend empfohlen, die Analyse in einer Untersuchungsreihe zwei- oder dreimal durchzuführen.

ANMERKUNG 2 Es wird dringend empfohlen, nicht mehr als 200 mg an gemahlener Probe in das Aufschlussgefäß einzuwägen. Zu Pulver gemahlene Elektronikmaterial mit Gemischen von HNO<sub>3</sub>, HBF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und HCl kann schnell und heftig unter Bildung von Gasen (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> usw.) reagieren. Das führt zu einer Druckerhöhung im geschlossenen Gefäß. Bei plötzlichem Druckaufbau reagiert das Sicherheitssystem des Mikrowellenofens und öffnet das Gefäß. So können Zielelemente verloren gehen, und im schlimmsten Fall kann eine Explosion stattfinden.

ANMERKUNG 3 Bei Zwei- oder Dreifachbestimmungen in einer Untersuchungsreihe sind stets gleiche Mengen an Probe und die gleiche Art Probe einzuwägen.

Wenn zur Sicherstellung der Repräsentativität der Probe eine Probenmenge von mehr als 200 mg notwendig ist, muss wie folgt vorgegangen werden: Die Probe ist in Anteile von identischer Masse zu unterteilen. Jeder Anteil ist in ein Aufschlussgefäß einzuwägen, der Aufschluss ist nach vorgegebener Verfahrensweise vorzunehmen und die erhaltenen Aufschlusslösungen sind zu vereinigen.

BEISPIEL Für den Aufschluss einer Leiterplatte wird eine Mindestmenge von 1,2 g benötigt. Deshalb sind 6 × 200 mg an gemahlener Probe in sechs Gefäße einzuwägen. Nach dem Abkühlen am Ende des Mikrowellenprogramms, Schritt B, sind die Gefäße zu öffnen, die Lösungen sind durch Filtration über ein 0,45-µm-Glas-Mikrofaserfilter (10.2 p)) in einem 100-ml-Messkolben (10.2 j) 2)) zu vereinigen, das Filter ist mit 5%iger (m/m) HCl (10.3 d)) zu waschen und der Messkolben mit dieser Säure bis zur Marke aufzufüllen.

Sind möglicherweise Probenrückstände auf dem Filter verblieben, sind sie durch geeignete Messungen (z. B. XRF) zu überprüfen, um das Nichtvorhandensein von Zielelementen zu bestätigen.

## 10.5 Prüfverfahren

Zur Probenmessung ist die Kalibrierprobe zu verwenden. Elektronikmaterialien (PCB/Einzelbestandteile) sind für die Analysenverfahren nach vorliegendem Abschnitt Proben mit einer komplizierten Matrix, sogar nach Probenherstellung. Nach dem Aufschluss (Königswasser- oder Mikrowellenaufschluss) haben die Lösungen z. B. hohe Konzentrationen an Kupfer, Eisen usw. Wenn sich die Zusammensetzung der Probe eindeutig angeben lässt, ist für die ICP-OES und AAS das Kalibrierverfahren (Verfahren zur Matrixangleichung) anzu-

wenden. Für die ICP-MS ist die Anwendung des Verfahrens mit internem Standard (Intensitätsvergleichsverfahren) zu empfehlen.

ANMERKUNG 1 Um die Zuverlässigkeit des Prüfverfahrens zu erhöhen, darf das Standardadditionsverfahren angewendet werden.

ANMERKUNG 2 Falls sich der Matrixeffekt nicht korrigieren lässt, sollten die Matrixelemente mit einem Abtrennverfahren, wie z. B. Lösemittelextraktion, Ionenaustausch usw., eliminiert werden.

### 10.5.1 Herstellung einer Kalibrierlösung

Für die Herstellung einer Kalibrierlösung werden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet.

- a) Kalibrierverfahren (Verfahren zur Matrixangleichung)
  - Nach dem stufenweisen Verdünnen jeder Standardelementlösung werden die verdünnten Standardlösungen, die von jedem Element 0 µg bis 100 µg enthalten, in 100-ml-Messkolben überführt (10.2.j) 2). Beim Verfahren zur Matrixangleichung ist eine enge Matrixangleichung der Standardlösung erforderlich. Die Matrixelemente werden mittels vorhergehender Röntgenfluoreszenz-Screening-Analyse ermittelt. Damit das Äquivalent zu dem der Probenlösung erreicht wird, werden Reagens- und Matrixelemente hinzugefügt, um gemischte Kalibrierstandardlösungen herzustellen. Die entstandene Lösung ist die gemischte Kalibrierlösung.
  - Wird  $\text{HBF}_4$  verwendet, müssen Messkolben aus Polyethylen hoher Dichte oder Messkolben aus PTFE/PFA zu verwendet werden (10.2 l) 2)).
- b) Verfahren mit internem Standard
  - Um Konzentrationen zu erzielen, die denen der Probenlösung äquivalent sind, werden Reagenzien und Elemente des internen Standards hinzugefügt, um Lösungen von Kalibrier-Mischstandards herzustellen.
  - Wird  $\text{HBF}_4$  verwendet, muss ein Messkolben aus Polyethylen hoher Dichte oder ein Messkolben aus PTFE/PFA zu verwendet werden (10.2 l) 2)).
- c) ICP-OES, AAS: Der hohe Kupfer- und Eisengehalt erfordert eine enge Matrixangleichung von Standardlösungen und eine entsprechende Linienauswahl. Deshalb sollte die Kalibrierung mit Kalibrierlösungen vorgenommen werden, deren Matrix eingestellt ist. Empfohlene Wellenlängen sind aus der Tabelle H.2 zu entnehmen.
- d) ICP-MS: Hier wird die Anwendung eines geeigneten internen Standards empfohlen. Tabelle H.3 gibt für Messungen zusammen mit potentiellen Störungen das empfohlene  $m/z$ -Verhältnis an.

### 10.5.2 Herstellung von Standards

Die Herstellung von Standards hängt von den angewendeten Geräten ab.

- a) ICP-OES, AAS
  - Vom Königswasseraufschluss erhaltene Lösungen haben eine andere Matrixzusammensetzung als Lösungen vom Mikrowellenaufschluss. Deshalb ist für die Kalibrierung eine unterschiedliche Matrixangleichung notwendig. Für die ICP-OES hergestellte Standards können auch für die AAS-Messungen verwendet werden, so lange sich die Zielelementkonzentrationen von Cd und Pb im linearen Bereich befinden. Als Kalibrierlösungen werden eine Kalibrierblindprobe und vier Kalibrierstandards hergestellt.
  - Standards für den Königswasseraufschluss
    - Kalibrierblindprobe: 100 ml 10%ige ( $m/m$ ) HCl (10.3 e)).
    - Kalibrierstandards 1 bis 3 (jeweils 100 ml): Lösungen, die 1 500 µg/l Fe und 1 500 µg/l Cu, 24 ml HCl (10.3 b)) und die Zielelemente Pb und Cd in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten. 1,0 µg/l Zielelement in Lösung entspricht 125 µg/g Zielelement in Elektronikmaterial.

- Standards für den Mikrowellenaufschluss
  - Kalibrierblindprobe: Gemisch aus 92 ml 10%iger (*m/m*) HCl (10.3 e) und 8 ml HBF<sub>4</sub>, 50%ig (*m/m*) (10.3 j)).
  - Kalibrierstandards 1 bis 3 (jeweils 100 ml): Lösungen, die 1 500 mg/l Fe und 1 500 mg/l Cu, 24 ml 37%ige (*m/m*) HCl (10.3 e), 8 ml HBF<sub>4</sub> (10.3 j) und die Zielelemente Pb und Cd in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten. 1,2 µg/l Zielelement in Lösung entspricht 100 µg/g Zielelement in Elektronikmaterial.

ANMERKUNG Sollte HBF<sub>4</sub> nicht in ausreichender Reinheit zur Verfügung stehen, darf stattdessen HF verwendet werden.

b) ICP-MS

- Als Kalibrierlösungen sind eine Kalibrierblindprobe und drei Kalibrierstandards herzustellen.
- Nach stufenweiser Verdünnung jeder Standardelementlösung sind die Standardlösungen, die von jedem Element 0 µg bis 5 µg enthalten, in 100-ml-Messkolben (10.2 j) 2)) zu überführen. Danach werden jedes Reagens und 1 µg Rhodiumlösung zugegeben, um Reagenzkonzentrationen zu erreichen, die mit denen der Probenlösung identisch sind, und die Kalibrier-Mischstandardlösung ist herzustellen.

### 10.5.3 Kalibrierung

Die Kalibrierung hängt von den angewendeten Geräten ab.

a) ICP-OES und AAS

- Die Lösungen der Kalibrierblindprobe und die Standardlösungen sind mit ICP-OES oder AAS zu messen, und es sind lineare Kalibrierkurven für Blei und Cadmium aufzutragen.

b) ICP-MS

- Das ICP-Massenspektrometer ist für die quantitative Bestimmung vorzubereiten. Eine der nach 10.5.1 hergestellten Lösungen ist durch das Probenzuführsystem in das Argonplasma zu zerstäuben. Die Ablesewerte für *m/z* des Zielelements und Rhodium sind zu bestimmen, und das Verhältnis des Ablesewertes für das Zielelement und des Ablesewertes für Rhodium ist zu berechnen.
- Wenn die Probe HBF<sub>4</sub> oder HF enthält, muss das gegen Fluorwasserstoff beständige Probenzuführsystem verwendet werden.

### 10.5.4 Darstellung der Kalibrierkurve

Die Darstellung der Kalibrierkurve hängt von den angewendeten Geräten ab.

a) ICP-OES

- Ein Anteil der nach 10.5.1 hergestellten Kalibrierlösungen ist unter optimierten Bedingungen in das Argonplasma der ICP-OES einzuführen, um die Intensitäten der Atomspektrallinien jedes Zielelements zu messen. Beim Kalibrierverfahren (Verfahren zur Matrixangleichung) ist die Kurve, die den Zusammenhang zwischen den Intensitäten der Atomspektrallinien und der Konzentration zeigt, als Kalibrierkurve darzustellen. Beim Verfahren des internen Standards ist die Kurve, die den Zusammenhang zwischen den Intensitäten der Atomspektrallinien und der Konzentration des Zielelements unter Bezugnahme auf das Element des internen Standards zeigt, als Kalibrierkurve darzustellen.
- Wenn die Probe Fluorwasserstoffsäure enthält, muss das gegen Fluorwasserstoff beständige Probenzuführsystem einschließlich Plasmafackel verwendet werden.
- Die empfohlene Wellenlänge ist aus den Spektrallinien von jedem Element auszuwählen. Die Wellenlänge muss hinsichtlich der typischen Messwellenlängen für Elemente ausgewählt werden, die in Tabelle H.2 aufgeführt sind. Zur Nachweisgrenze, Messpräzision usw. sind gründliche Untersuchungen durchzuführen. Im Falle von Störungen durch Begleitsubstanzen ist entweder eine Wellenlänge auszuwählen, die im Kalibrierbereich nicht stört, oder es sind nach einem geeigneten Verfahren Einstellungen am Interferenzvolumen vorzunehmen.

b) ICP-MS

- Das ICP-Massenspektrometer ist für die quantitative Bestimmung vorzubereiten. Ein Anteil der nach 10.5.1 hergestellten Lösung ist durch das Probenzuführsystem in das Argonplasma zu zerstäuben. Wenn die Lösung Fluorwasserstoffsäure enthält, muss ein gegen diese Säure beständiges Probenzuführsystem verwendet werden. Die Ablesewerte für  $m/z$  der Zielelemente und für das Element des internen Standards sind zu ermitteln, und das Verhältnis des Ablesewertes für das Zielelement und des Ablesewertes für das Element des internen Standards ist zu berechnen. Die Verhältnisse von Masse zu Ladung lassen sich basierend auf den gemessenen Massezahlen, die in Anhang H aufgeführt sind, festlegen.

c) AAS

- Anteile der nach 10.5.1 hergestellten Kalibrierlösungen sind unter optimierten Bedingungen in die Acetylen-Luft-Flamme des AAS-Spektrometers zu zerstäuben, um die Absorption der Wellenlänge von jedem Zielelement zu bestimmen. Beim Kalibrierverfahren (Verfahren zur Matrixangleichung) ist die Kurve, die den Zusammenhang zwischen der Absorption der Wellenlänge und der Konzentration zeigt, als Kalibrierkurve darzustellen.
- Die Wellenlängen müssen hinsichtlich der typischen Messwellenlängen für Elemente ausgewählt werden, die in Tabelle H.4 aufgeführt sind. Im Falle von Störungen durch Begleitsubstanzen ist entweder eine Wellenlänge auszuwählen, die im Kalibrierbereich nicht stört, oder es sind nach einem geeigneten Verfahren Einstellungen am Interferenzvolumen vorzunehmen.

### 10.5.5 Messung der Probe

Nachdem die Kalibrierkurve aufgetragen wurde, sind die Kalibrierblindprobe und die Probenlösung zu messen. Liegt die Konzentration der Probe oberhalb des Konzentrationsbereichs der Kalibrierkurve, muss die Lösung bis zum Erreichen des Bereichs der Kalibrierkurve verdünnt werden, und die Messung ist erneut vorzunehmen.

Die Messpräzision ist in regelmäßigen Abständen (z. B. nach jeweils 10 Proben) mit Standardsubstanz, Kalibrierlösung usw. zu überprüfen. Gegebenenfalls ist die Kalibrierkurve erneut darzustellen.

Für die Erstkalibrierung ist eine geradlinige Regressionskurve mit einer Korrelation ( $R^2$ ) von mindestens  $< 0,998$  anzuwenden. Falls das Ergebnis des Standards vom erwarteten Wert um mehr als 20 % abweicht, müssen die Kalibrierung und alle Proben in der Reihe erneut gemessen werden.

### 10.5.6 Berechnung

Um die Nettospektralintensität jedes Zielelements zu bestimmen, sind die von jeder Probe nach 10.5.3 erhaltenen Ablesewerte des Spektrometers und die nach der Beschreibung in 10.5.4 dargestellte Kalibrierkurve einzusetzen. Der Konzentrationsanteil jedes Elements in der Probe ist nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad (5)$$

Dabei ist

- $c$  die Konzentration an Pb oder Cd in der Probe, in  $\mu\text{g/g}$ ;
- $A_1$  die Konzentration an Pb oder Cd in der Probenlösung, in  $\text{mg/l}$ ;
- $A_2$  die Konzentration an Pb oder Cd in der Laborblindwertprobe, in  $\text{mg/l}$ ;
- $V$  das Gesamtvolumen der Probenlösung, in  $\text{ml}$ , das von der betreffenden Reihe an durchgeführten Verdünnungen abhängt;
- $m$  die Einwaage der Probe, in  $\text{g}$ .

**ANMERKUNG** Wegen der potentiellen Abweichung bei der analytischen Herangehensweise nach vorliegendem Abschnitt sind individuelle Verdünnungen der Ausgangsprobenlösung möglich. Gleichung (5) stellt nur die allgemeine Verfahrensweise dar. Im Einzelnen ist sicherzustellen, dass sämtliche Verdünnungen bei der Berechnung des Ergebnisses berücksichtigt wurden.

## 10.6 Auswertung des Verfahrens

Wie in 4.5 ausführlich beschrieben, sind die Nachweisgrenzen des Messgeräts im Allgemeinen ziemlich gering (manchmal sehr gering), sie repräsentieren jedoch nicht die tatsächlichen LODs einer Verfahrensweise, die bei der Analyse von realen Proben angewendet wird. Um diese etwas theoretische Herangehensweise (siehe 10.1) zu bewältigen, hat die WG3 des IEC/TC 111 mehrere internationale Ringversuche (IIS) durchgeführt.

Bei diesen Ringversuchen wurden CRM, zur Verfügung gestellte Proben von bekannter Zusammensetzung, und reale Proben nach den in diesem Abschnitt beschriebenen Analysenverfahren analysiert. Die Ergebnisse lieferten einen Überblick der praktisch erreichbaren LOD und sogar, was weitaus wichtiger ist, der Präzision und Genauigkeit von Analysenverfahren bei analytischen Routinearbeiten.

Für die in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren standen nur wenige Proben zur Verfügung. Eine präzise statistische Bewertung von Genauigkeit, Präzision und LOD konnte nicht vorgenommen werden. Die Ringversuche (IIS) haben erkennen lassen, vergleichbar mit den Abschnitten 8 und 9, dass unabhängig vom speziellen Verfahren oder ausgewählten Messgerät  $\pm 20\%$  für Präzision und Genauigkeit bei Mengen an Pb und Cd oberhalb 10 mg/kg eine gute Schätzung sind.

## Anhang A (informativ)

### Bestimmung von PBB und PBDE in Polymeren mit GC-MS

#### A.1 Einführung

Dieser Anhang beschreibt ein massenspektrographisches Prüfverfahren mit Gaschromatographie (GC-MS) für die Bestimmung von mono- bis decabromiertem Biphenylen (PBB) und von mono- bis decabromiertem Diphenylethern (PBDE) (polybromierte Biphenyle und Diphenylether) in Polymeren von elektrotechnischen Produkten mit Gehalten im Bereich von 100 mg/kg bis 2 000 mg/kg bis hin zu 100 000 mg/kg bei DecaBDE.

Dieses Verfahren wurde für HIPS (hochschlagfestes Polystyren), Polycarbonat + Acrylnitril-Butadien-Styren-Blend (PC + ABS) und ABS (Acrylnitril-Butadien-Styren) bewertet. Die Anwendung dieses Verfahrens auf andere Arten oder Konzentrationsbereiche außerhalb der oben festgelegten Spezifizierung wurde nicht bewertet.

PBB- und PBDE-Verbindungen werden unter Anwendung der Soxhlet-Extraktion der Polymere mit Trennung durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) qualitativ und quantitativ unter Anwendung des Einzelionennachweises (SIM) bestimmt.

#### A.2 Ausrüstung, Geräte und Materialien

##### A.2.1 Ausrüstung

Für die Analyse sind folgende Geräte anzuwenden:

- a) Analysenwaage zum Wägen mit einer Genauigkeit von 0,000 1 g.
- b) Messkolben mit einem Fassungsvermögen von 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml.
- c) Soxhlet-Extraktoren:
  - 30-ml-Soxhlet-Extraktoren;
  - 100-ml-Rundkolben;
  - Schliffstopfen NS 29/32;
  - Dimroth-Kühler NS 29/32;
  - Siedesteinchen (z. B. Glasperlen oder Raschig-Ringe).
- d) Extraktionshülse (Zellulose, 30 ml, Innendurchmesser 22 mm, Höhe 80 mm).
- e) Glaswolle (für die Extraktionshülse).
- f) Deaktivierter Injektor-Liner (für GC-MS).
- g) Heizmantel.
- h) Trichter.
- i) Aluminiumfolie.
- j) Korkringe.
- k) Mikroliterspritze oder automatische Pipetten.
- l) Pasteur-Pipette.
- m) 1,5-ml-Probengläschen mit 100- $\mu$ l-Einsatz aus Glas und Schraubverschluss mit einer Dichtung aus Polytetrafluorethylen (Teflondichtung) oder, in Abhängigkeit vom Analysensystem, ein vergleichbares Probengefäß.
- n) Probenschüttler (Minishaker) (auch bekannt als Vortexer oder Vortex-Mischer).

## A.2.2 Geräte

Für die Analyse wird ein Gaschromatograph mit einer Kapillarsäule angewendet, der mit einem massenspektrometrischen Detektor (Elektronenstoßionisierung, EI) gekoppelt ist. Der massenspektrometrische Detektor muss in der Lage sein, einen Einzelionennachweis durchzuführen, und muss über einen oberen Massenbereich von mindestens 800 m/z verfügen. In Bezug auf die Vergleichpräzision wird dringend die Anwendung eines automatischen Probengebers empfohlen.

Eine Säulenlänge von etwa 15 m sorgt für eine hinreichende Trennleistung bei PBB- und PBDE-Verbindungen.

## A.3 Reagenzien

Vor der Verwendung müssen alle Chemikalien auf Verunreinigungen und Blindwerte geprüft werden.

- a) Toluol (GC-Reinheitsgrad oder besser).
- b) Helium [Reinheit besser als 99,999 % (V/V)].
- c) Lösung von technischem BDE 209 mit einem BDE 209-Anteil von  $\approx 96,9$  % und BDE-205  $\approx 1,5$  %.
- d) PBB- und PBDE-Kalibrierstandards (siehe Abschnitt A.10).
- e) Ersatz- und interne Standards:
  - Ersatzstandards werden zur Überwachung der Wiederfindung von Analyten nach [A.5.1](#), [A.5.3](#), [A.6.1](#), [A.6.2](#) und [A.8](#) verwendet, z. B. DBOFB (4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl) (n) oder  $^{13}\text{C}$ -markierte Penta- oder Octa-BDE-Standards.
  - Interne Standards werden für die Korrektur von Einspritzfehlern nach [A.5.1](#), [A.5.4](#), [A.6.2](#) und [A.8](#) verwendet, z. B. CB209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl).

ANMERKUNG 1 Die Standards sind bei Anwendung eines Quadrupolmassenspektrometers brauchbar. Ein hochauflösendes Massenspektrometer erfordert jedoch den Einsatz anderer geeigneter Standardsubstanzen mit einer dem Analyten vergleichbaren Masse und Elutionsdauer. Für massereiche PBDEs werden  $^{13}\text{C}$ -markierte NonaBDE und  $^{13}\text{C}$ -markierte DecaBDE empfohlen.

ANMERKUNG 2 Die vorgeschlagenen Standards eignen sich für die Messung der Konzentrationen von Mono- bis OctaBDE. Wegen ihrer geringen Masse und „hohen“ Flüchtigkeit sind diese Standards möglicherweise für die Messung von DecaBDE- und NonaBDE-Konzentrationen ungeeignet. Weitaus bessere Kalibrierstandards für diese besonderen Analysen wären  $^{13}\text{C}$ -markierte DecaBDE oder einer der  $^{13}\text{C}$ -markierten NonaBDEs. Einige Labors, die nach dem Prinzip Messengeschäft/niedriger Preis arbeiten, mögen diese markierten Materialien für ihren Geschäftsplan als zu teuer empfinden. Ein potentiell kostengünstiger Ersatz ist DecaBB (BB209). BB209 hat eine hohe Masse (943,1 g/mol im Vergleich zu 959,1 g/mol für DecaBDE oder 864,2 g/mol für NonaBDE), die unmittelbar vor den drei NonaBDEs an einer gewöhnlichen DB-5-Säule eluieren. Das Vorhandensein wesentlicher Mengen an DecaBB in der Probe selbst lässt sich bequem durch Beobachtung der Peakfläche dieses Standards und Vergleich mit derjenigen feststellen, die von der hinzugefügten Menge an DecaBB zu erwarten ist. Die Verwendung der vorgeschlagenen markierten Standards oder DecaBB sollte sich auf solche Analysen beschränken, bei denen die allein interessierenden Analyte DecaBDE und/oder NonaBDEs sind. Mit einer zusätzlichen Untersuchung kann es möglich sein, andere Standards herauszufinden, die die hohe Masse haben und Schwerflüchtigkeit aufweisen, die für die quantitative Bestimmung der NonaBDEs und DecaBDE notwendig sind.

## A.4 Allgemeine Anweisungen zur Analyse

Folgende allgemeine Anweisungen sind zu befolgen:

- a) Um Blindwerte zu verringern, ist die Reinheit sämtlicher Glasgeräte (mit Ausnahme der Messkolben) sicherzustellen, und die Glaswolle (A.2.1 e)) ist für mindestens 30 min bei 450 °C zu deaktivieren. Um während der Extraktion und Analyse Zerfall (eine Dechlorierung) von PBDE durch UV-Licht zu vermeiden müssen nach Möglichkeit Glasgeräte aus Braunglas verwendet werden. Wenn kein Braunglas zur Verfügung steht, kann Aluminiumfolie als Lichtschutz verwendet werden.
- b) Wenn die Menge an durch XRF zu bestimmendem Brom beträchtlich über dem 0,1-%-Bereich liegt, ist es notwendig, die Analyse mit einer vorgegebenen Probenmenge vorzunehmen oder die Analyse mit einem Extrakt zu wiederholen, der vor Zugabe des internen Standards entsprechend verdünnt wurde.

## A.5 Probenvorbereitung

Die Proben sind vor der Extraktion auf eine Korngröße von 500 µm zu mahlen. Dringend empfohlen wird kryogenes Mahlen mit flüssigem Stickstoff.

### A.5.1 Stammlösungen

- Ersatzstandard (für die Überwachung der Wiederfindung des Analyten): 50 µg/ml in Toluol (A.3 a) (z. B. DBOFB).
- Interner Standard (für die Korrektur von Einspritzfehlern): 10 µg/ml in Toluol (A.3 a) (z. B. CB209).
- Lösung von polybromiertem Biphenyl (PBB-Lösung): 50 µg/ml in einem organischen Lösemittel.
- Lösung von polybromiertem Diphenylether (PBDE-Lösung): 50 µg/ml in einem organischen Lösemittel.
- Matrix-Aufstocklösung: Mit insgesamt vier kongeneren (artverwandten) Kalibrierstandards in Toluol (A.3 a) oder einem geeigneten Lösemittel (siehe A.5.3), wie in Tabelle A.1 angegeben.

**Tabelle A.1 – Matrix-Aufstocklösung**

| Bromierung       | Anzahl der PBDE-Kongenerere | Anzahl der PBB-Kongenerere |
|------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Mono- bis Penta- | 1                           | 1                          |
| Hexa- bis Deca-  | 1                           | 1                          |

Die Zugabe von 1 ml einer Matrix-Aufstocklösung, die jeden der vier Kongenerere in einer Konzentration von 10 µg/ml enthält, eignet sich für die Zuführung der geforderten 10 µg (siehe A.8.1 b)) in der Matrixaufstockprobe.

### A.5.2 Vorextraktion der Soxhlet-Extraktoren

Zur Reinigung der Soxhlet-Extraktoren (A.2.1 c)) ist mit 70 ml des betreffenden Lösemittels (siehe A.5.3) eine zweistündige Vorextraktion vorzunehmen. Das zum Waschen verwendete Lösemittel ist zu verwerfen.

### A.5.3 Probenextraktion

- Etwa 100 mg ± 10 mg der Probe sind quantitativ in die Extraktionshülsen (A.2.1 d)) zu überführen. Die Masse ist auf 0,1 mg aufzuzeichnen.  
Als Extraktionslösemittel ist Toluol (A.3 a) zu verwenden.
- Die Probe ist über einen Trichter (A.2.1 h)) in die Extraktionshülse (A.2.1 d)) zu überführen. Zum Sicherstellen einer quantitativen Überführung ist der Trichter (A.2.1 h)) mit etwa 10 ml Lösemittel zu spülen.
- 200 µl des Ersatzstandards (A.5.1 a)) (50 µg/ml) sind hinzuzufügen (nach A.5.1).
- Um das Aufschwimmen der Probe zu verhindern, ist die Extraktionshülse (A.2.1 d)) mit Glaswolle (A.2.1 e)) zu verschließen. Etwa 60 ml Lösemittel sind in den 100-ml-Rundkolben (A.2.1 c)) zu geben, die Einrichtung ist zum Ausschluss von Licht mit Aluminiumfolie (A.2.1 i)) abzudecken, und die Probe ist für mindestens 2 Stunden in Zyklen von jeweils 2 min bis 3 min zu extrahieren. Kürzere Extraktionszeiten können sich besonders bei den PBDEs mit höheren Molekularmassen aus geringeren Ausbeuten des Analyten ergeben.
- Der Extrakt ist in einen 100-ml-Messkolben zu überführen und der Rundkolben (A.2.1 c)) mit etwa 5 ml Lösemittel zu spülen.

**ANMERKUNG** Wenn die Lösung infolge der Matrix eine Trübung aufweist, lässt sich diese durch Hinzufügen von 1 ml Methanol verringern. Der Unterschied zwischen der Dichte von Methanol und Toluol (A.3 a) kann in diesem Fall bei der Berechnung vernachlässigt werden.

- Der Messkolben ist mit 100 ml Lösemittel aufzufüllen.

Bei einer löslichen Polymerprobe darf das in A.11 angeführte alternative Extraktionsverfahren angewendet werden.

#### A.5.4 Zugabe des internen Standards (IS)

Von jeder zu analysierenden Probe und Qualität ist ein aliquoter Anteil von 1 ml vorzubereiten und in ein 1-ml-Autosamplerfläschchen zu überführen. 20 µl der Lösung des internen Standards (A.5.1 b) sind in das Probenfläschchen zu überführen und dieses ist zu verschließen. Das Fläschchen ist zum Durchmischen des Inhalts zweimal umzudrehen.

1 µl der Probenlösung ist in das GC-MS-Gerät einzuspritzen und unter Anwendung der in A.7 beschriebenen Parameter zu analysieren.

#### A.6 Kalibrierung

Für die quantitative Analyse muss eine Kalibrierkurve erstellt werden. In äquidistanten Konzentrationsschritten sind mindestens fünf Kalibrierlösungen herzustellen. Die quantitative Bestimmung erfolgt auf der Grundlage der Messung der Peakflächen. Die Anpassung der Kurve mit dem Verfahren der linearen Regression erfordert eine relative Standardabweichung (RSD) von weniger als oder gleich 15 % von der linearen Kalibrierfunktion.

ANMERKUNG Wenn der Grenzwert der RSD von 15 % überschritten wird, führt eine Kurve 2. Grads aus der Sicht der Qualitätssicherung nicht unbedingt zu einer wesentlich besseren Anpassung. Nur statistische Tests, wie z. B. der F-Test, erfüllen diese Anforderungen durch einen Vergleich lineare Funktion/Funktion 2. Grads. Das bedeutet, dass die Kalibrierung linear ist, obwohl der RSD-Wert überschritten ist.

##### A.6.1 Stammlösung aus PBB (1 µg/ml für jedes Kongener), PBDE (1 µg/ml für jedes Kongener) und Ersatzstandard (1 µg/ml)

100 µl von jeder PBB- und jeder PBDE-Stammlösung (A.5.1 d) (50 µg/ml) und 100 µl der Ersatzstandard-Stammlösung (A.5.1 a) (50 µg/ml) sind in einen 5-ml-Messkolben (A.2.1 b) nach A.5.1 zu geben, und dieser ist bis zur Marke mit Lösemittel aufzufüllen.

##### A.6.2 Kalibrierung

Aus den Stammlösungen von PBB (1 µg/ml für jedes Kongener), PBDE (1 µg/ml für jedes Kongener) und Ersatzstandard (0,2 µg/ml) (siehe A.6.1) sind die folgenden Kalibrierlösungen herzustellen. Die in Tabelle A.2 angegebenen Volumina sind mit einer Pipette in einen 1-ml-Messkolben (A.2.1 b) zu geben, und dieser ist mit Lösemittel bis zur Marke aufzufüllen, dann sind 20 µl Lösung des internen Standards (A.5.1 b) von 10 µg/ml hinzuzufügen.

ANMERKUNG Für DecaBDE muss der in Tabelle A.2 vorgeschlagene Kalibrierbereich möglicherweise modifiziert werden. Bei der Erstellung einer Kalibrierkurve für DecaBDE sollte der untere Bereich entsprechend der Empfindlichkeit des Geräts festgelegt werden. Für den oberen Bereich darf eine höhere Konzentration angewendet werden, um die größeren Mengen, die gewöhnlich in Proben vorliegen, zu berücksichtigen.

**Tabelle A.2 – Kalibrierlösungen von PBB und PBDE**

| Nr. | Volumen<br>PBB + PBDE +<br>Ersatzstandard | Volumen<br>Interner Standard | c (PBB)<br>c (PBDE)  | c (Ersatzstandard) |
|-----|---|------------------------------|----------------------|--------------------|
|     | µl<br>(siehe A.6.1)                       | µl<br>(siehe A.5.1)          | ng/ml<br>je Kongener | ng/ml              |
| 1   | 50  | 20                           | 50                   | 50                 |
| 2   | 150                                       | 20                           | 150                  | 150                |
| 3   | 250                                       | 20                           | 250                  | 250                |
| 4   | 350                                       | 20                           | 350                  | 350                |
| 5   | 450                                       | 20                           | 450                  | 450                |

Der interne Standard wird zur Korrektur des Einspritzfehlers verwendet. Deshalb erfolgt die Bewertung des Responsefaktors durch  $A/A_{IS}$ .

Zur Erstellung einer Kalibriergeraden ist der Responsefaktor  $A/A_{IS}$  gegen das Konzentrationsverhältnis  $C/C_{IS}$  aufgetragen.

Eine lineare Regression erfolgt unter Anwendung der Gleichung (A.1):

$$\frac{A}{A_{IS}} = a \times \frac{c}{c_{IS}} + b \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist

- $A$  die Peakfläche von PBB, PBDE oder vom Ersatzstandard in der Kalibrierlösung;
- $A_{IS}$  die Peakfläche des internen Standards;
- $c$  die Konzentration von PBB, PBDE oder Ersatzstandard je Kongener (ng/ml);
- $c_{IS}$  die Konzentration des internen Standards (ng/ml);
- $a$  Anstieg der Kalibrierkurve;
- $b$  Schnittpunkt auf der  $y$ -Achse der Kalibrierkurve.

**ANMERKUNG 1** Es ist üblich, die Konzentration des internen Standards beim Verfahren mit internem Standard auf 1,00 ng/ml festzulegen, wenn Menge und Konzentration des vor der Injektion zur Probe und zu den Kalibrierstandards zugefügten internen Standards gleich sind.

**ANMERKUNG 2** Eine polynomiale Regression (z. B. 2. Grads) darf in dem Fall angewendet werden, wenn sich die Anforderungen an die Kurve der relativen Standardabweichung nicht mit linearer Regression erreichen lassen. Alle Anforderungen der Qualitätslenkung sind noch gültig, wenn die polynomiale Regression angewendet wird.

### **A.6.3 Berechnung der PBB- und PBDE-Konzentration**

Quantitativ sind die Proben mit der Kalibrierkurve zu ermitteln. Gewöhnlich erfolgt mit der Software des Messgeräts die quantitative Bestimmung. Normalerweise wird das Kalibrierniveau des internen Standards beim Messgeräteverfahren für alle fünf Kalibrierniveaus gleich 1 gesetzt; es darf jedoch auch manuell mit der Anpassungsgleichung aus der Kalibrierung erfolgen.

Bei einer linearen Anpassung nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$y = ax + b \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist

- $y$  der Responsefaktor oder das Responseverhältnis ( $A/A_{IS}$ ) für das Kongener in der Probe;
- $a$  der Anstieg der Linie, die am besten mit der nach Gleichung (A.1) erhaltenen Kalibriergeraden übereinstimmt;
- $x$  das instrumentelle Ergebnis ( $c/c_{IS}$ , wobei  $c_{IS}$  gewöhnlich = 1 ist), in ng/ml (die Konzentration des Kongeners im Extrakt);
- $b$  der  $y$ -Schnittpunkt oder die Konzentration, wenn der Responsefaktor gleich null ist, erhalten nach Gleichung (A.1).

Bei einer quadratischen Anpassung nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$y = ax^2 + bx + c \quad (\text{A.3})$$

Dabei ist

- $y$  der Responsefaktor oder das Responseverhältnis ( $A/A_{IS}$ ) für das Kongener in der Probe;
- $a$  und  $b$  Konstanten die der Kurve entsprechen, die am besten zur Kalibriergeraden passt;
- $x$  das instrumentelle Ergebnis, in ng/ml (die Konzentration des Kongeners im Extrakt);
- $c$  der  $y$ -Schnittpunkt oder die Konzentration, wenn der Responsefaktor gleich null ist.

Gleichung (A.1), der Form nach eine lineare Gleichung, kann in die Form der Gleichung (A.4) umgeschrieben werden:

$$c = \left( \frac{A}{A_{IS}} - b \right) \left( \frac{c_{IS}}{a} - b \right) \quad (\text{A.4})$$

Dabei ist

- $A$  die Peakfläche von PBB, PBDE oder vom Ersatzstandard;
- $A_{IS}$  die Peakfläche des internen Standards;
- $c$  die (dazwischen liegende) Konzentration von PBB, PBDE oder Ersatzstandard je Kongener (ng/ml);
- $c_{IS}$  die Konzentration des internen Standards in ng/ml.
- $a$  Anstieg der Kalibrierkurve;
- $b$  Schnittpunkt auf der  $y$ -Achse der Kalibrierkurve.

ANMERKUNG 1 Es ist üblich, die Konzentration des internen Standards beim Verfahren mit internem Standard auf 1,00 ng/ml festzulegen, wenn Menge und Konzentration des vor der Injektion zur Probe und zu den Kalibrierstandards zugefügten internen Standards gleich sind.

ANMERKUNG 2 Eine polynomiale Regression (z. B. 2. Grads) darf in dem Fall angewendet werden, wenn sich die Anforderungen an die Kurve der relativen Standardabweichung nicht mit linearer Regression erreichen lassen. Alle Anforderungen der Qualitätslenkung sind noch gültig, wenn die polynomiale Regression angewendet wird.

Wenn die Konzentration jedes Kongeners in einer Probe nicht in den Bereich ihrer jeweiligen Kalibrierstandards fällt, ist eine Verdünnungsreihe anzusetzen, die die Konzentration des Kongeners in den Mittelpunkt der Kalibriergeraden verschiebt. Die Verdünnung ist zu analysieren und der Verdünnungsfaktor ist einzusetzen, um die Konzentration jener Kongenere quantitativ zu bestimmen, die sich bei der ursprünglichen Analyse nicht innerhalb des Konzentrationsbereichs befanden. Der Verdünnungsfaktor ( $D$ ) kann durch Dividieren des Endvolumens der Verdünnung mit dem Volumen des aliquoten Anteils berechnet werden.

$$D = \frac{V_f}{V_a} \quad (\text{A.5})$$

Dabei ist

- $D$  der Verdünnungsfaktor;
- $V_f$  das Endvolumen, in ml;
- $V_a$  das Volumen des aliquoten Anteils, in ml.

Gleichung (A.4) gibt nicht die Endkonzentration als Volumen des organischen Lösemittels an; die Masse der Probe und das Volumen des Extrakts und jeder Verdünnungsfaktor sind zu berücksichtigen. Ein Umrechnungsfaktor ( $F$ ) für die Einheiten von ng in  $\mu\text{g}$  wird ebenfalls benötigt. Die Endkonzentration an PBB, PBDE oder des Ersatzstandards je Kongener in der Probe lässt sich nach Gleichung (A.6) berechnen:

$$c_{\text{final}} = \left( \frac{A}{A_{\text{IS}}} - b \right) \times \frac{c_{\text{IS}}}{a} \times \frac{V}{m} \times F \quad (\text{A.6})$$

Dabei ist

- $c_{\text{final}}$  die Konzentration an PBB, PBDE oder des Ersatzstandards je Kongener in der Probe, in  $\mu\text{g/g}$ ;  
 $V$  das endgültige Extraktionsvolumen (100 ml);  
 $m$  die Masse der Probe, in g;  
 $F$  der Umrechnungsfaktor für ng in  $\mu\text{g}$  ( $1 \times 10^{-3}$ ).

ANMERKUNG 3 Basierend auf der Erfahrung aus dem Vergleich des Ringsversuchs sollte ein potentieller Blindwert (nach 7.6.1 a)) berücksichtigt werden, wenn die PBDE-Konzentrationen in der Probe berechnet werden.

ANMERKUNG 4 Die oben aufgeführte Berechnung gilt nur für eine Kalibrierung mit linearer Regression. Wenn eine Kalibrierung mit polynomialer Regression angewendet wird, ist eine getrennte Berechnung erforderlich.

Die Ergebnisse stellen die Summe der Konzentrationen jedes PBB (Gesamt-PBBs) und die Summe der Konzentrationen jedes PBDE (Gesamt-PBDEs) dar.

Die Gesamt-PBDEs oder die Gesamt-PBBs können durch Summieren der gemessenen Konzentrationen aller Signale berechnet werden, die die Anforderungen an die Identifizierung als ein PBDE oder PBB erfüllen. Die PBB und PBDE, die in der Summe enthalten sind, müssen alle Signale enthalten, die die Anforderungen an die Identifizierung eines PBB oder PBDE (exakte Masse, entsprechende Verweilzeit, richtiges Ionenverhältnis) erfüllen. Die in der Summe enthaltenen PBB oder PBDE dürfen nicht nur auf jene beschränkt werden, die in den Kalibrierlösungen verwendet werden, weil verantwortliche Institutionen meistens an den Konzentrationen der Gesamt-PBBs oder Gesamt-PBDEs interessiert sind und nicht an bestimmten Isomeren.

Die Kalibrierlösungen können benutzt werden, um einen mittleren Responsefaktor für jeden Bromierungsgrad innerhalb der PBB oder PBDE festzustellen. Die mittleren Responsefaktoren können dann bei der Berechnung der gemessenen Konzentration von nachgewiesenen Kongeneren in der Probe benutzt werden, die bei der Kalibrierung nicht enthalten sind (z. B. vorläufig identifizierte Verbindungen oder „TICS“, siehe auch den Schluss des Abschnitts A.7). Die automatische Integration von Signalen, die die Anforderungen an ein PBB oder PBDE erfüllen, ist eine übliche Funktion von Software, die bei der GC-MS-Analyse benutzt wird; somit ist die Auswertung aller Gesamt-PBBs und -PBDEs keine besonders drückende Belastung.

Die bei der Probenextraktion nach A.5.3 abgetrennten PBDEs werden durch Zugabe des internen Standards (CB 209) (A.5.1 b)) quantitativ in einem aliquoten Anteil des Extrakts bestimmt, indem die Lösung in das GC-MS-Gerät injiziert wird, wobei die Peakfläche(n) und die Peakfläche des CB 209 ausgemessen und die Konzentration des Analyten nach der in A.6.3 aufgeführten Gleichung berechnet wird. Daten über den Ersatzstandard (DBOFB) (A.5.1 a)) werden weder in der Gleichung noch sonst irgendwie verwendet, um die Analytkonzentration(en) zu berechnen.

Es dürfen nur quantifizierbare Werte summiert werden. Es ist sinnlos, Nachweisgrenzen für Konzentrationen von nicht nachgewiesenen oder nicht quantifizierbaren Analyten aufzunehmen, weil diese Werte so gering wären, dass die Angaben bedeutungslos würden. Falls in der Probe keine PBBs oder PBDEs nachgewiesen werden, muss der Gehalt an Gesamt-PBDE (oder Gesamt-PBB) als Funktion der Kongenere mit den höchsten Nachweisgrenzen des Verfahrens, wie in A.8.2 bestimmt, angegeben werden. Wenn beispielsweise die Nachweisgrenze des Verfahrens bei DecaBB 20 mg/kg und bei allen übrigen PBBs 10 mg/kg betrug und keine PBBs in der Probe festgestellt wurden, ist der Gehalt an Gesamt-PBB mit  $< 20$  mg/kg anzugeben.

Wichtig ist, sich daran zu erinnern, dass die gemessene Konzentration von DecaDBE getrennt von den Gesamt-PBDEs angegeben werden muss, weil das kein gefährlicher Stoff ist und die Bestimmung von dessen Konzentration nur für Informationszwecke von Interesse ist.

## A.7 GC-MS

Für die Optimierung eines bestimmten GC-MS-Systems sind möglicherweise unterschiedliche Bedingungen notwendig, um eine wirksame Trennung aller bei der Kalibrierung verwendeten Kongenere zu erreichen und die Anforderungen von QC und an die MDL einzuhalten. Die folgenden Parameter wurden als geeignet befunden und sind als Beispiel angegeben:

a) GC-Säule: unpolar (Phenyl-Acryl-Polymer, das 5 % Phenylmethylpolysiloxan entspricht), Länge 15 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,1 µm. Für die beim Verfahren festgelegten GC-Bedingungen ist eine Hochtemperatursäule (Maximum = 400 °C) zu benutzen.

b) Es können PTV, Cool-On-Column-, Split-/splitlose Injektoren als auch vergleichbare Einspritzsysteme verwendet werden. Folgende Parameter werden empfohlen/sind optional:

- PTV-Programm: 50 °C bis 90 °C (0 min) bei 300 °C/min bis 350 °C (15 min), Modus: splitlos, Spüldauer 1 min, Spülgasdurchflussmenge 50 ml/min.

ANMERKUNG 1 Die Anfangstemperatur muss von der Bedienperson in Abhängigkeit vom Siedepunkt des verwendeten Lösemittels eingestellt werden.

ANMERKUNG 2 Die Anwendung eines Cool-On-Column-Injektors kann auch als ein weiteres Mittel zur Probeneinführung vorgeschlagen werden. Das kann besonders hinsichtlich der Empfindlichkeit von schwereren Kongeneren wie OctaBDE und NonaBDE von Vorteil sein. Wegen der Empfindlichkeit gegenüber Matrixeffekten ist jedoch Vorsicht geboten.

- Programm bei Split-/splitloser Injektion: 280 °C, 1,0 µl splitlos, 0,5 min splitlos, Gesamtdurchfluss = 54,2 ml/min bei 0,5 min.

c) Verdampferrohr (Injektorliner aus Glas): (kegelförmiges) 4-mm-Glasrohr mit (Kegelschliff), einem Boden und mit Glaswolle (deaktiviert) am Boden.

ANMERKUNG 3 Die zusätzliche Deaktivierung eines käuflich erworbenen Injektorliners kann vorgenommen werden. Das ist besonders wichtig, wenn sich die Anforderungen an die Qualitätslenkung „PR-206“ nicht erreichen lassen. Ein Beispiel eines chemischen Deaktivierungsverfahrens ist: Ein käuflich erworbener, werkseitig deaktivierter Injektorliner (Split-/splitlos, Single-Tapered-Liner am Boden mit Glaswolle) ist für 15 min in 5%iges Dimethyldichlorsilan (DMDCS), in Dichlormethan oder Toluol (A.3 a)) einzutauchen. Er ist dann mit einer Pinzette aufzunehmen, ablaufen bzw. abtropfen zu lassen und dreimal in das DMDCS einzutauchen, um sicherzustellen, dass die Glaswolle gründlich benetzt und gespült wurde. Dann den Injektorliner nochmals ablaufen lassen und die restliche Lösung auf einem sauberen Wischer abstreifen. Den Injektorliner für 10 min bis 15 min in Methanol eintauchen und erneut dreimal ablaufen lassen/eintauchen. Anschließend innen und außen mit Methanol aus einer Spritzflasche (Quetschflasche) abspülen, dann nochmals mit Dichlormethan aus einer Spritzflasche abspülen. Anschließend ist der Injektorliner in einem mit Stickstoff gespülten Vakuum-Wärmeschrank unterzubringen und für mindestens 15 min bei 110 °C zu trocknen. Unmittelbar nach dem Trocknen ist er gebrauchsfertig.

d) Trägergas: Helium (A.3 b)), 1,0 ml/min, konstanter Durchfluss.

e) Wärmeschrank: 110 °C für 2 min, mit einem Anstieg von 40 °C/min auf 200 °C, mit einem Anstieg von 10 °C/min auf 260 °C, mit einem Anstieg von 20 °C/min auf 340 °C.

f) Übertragungsleitung: 300 °C, direkt.

g) Temperatur der Ionenquelle: 230 °C.

h) Ionisierungsverfahren: Elektronenstoßionisierung (EI), 70 eV.

i) Verweilzeit: 80 ms.

ANMERKUNG 4 Um die geforderte Datenqualität bei einem PBB- oder PBDE-Peak zu erreichen, wird empfohlen, dass je Sekunde drei bis vier Abtastungen (Scans) der für die quantitative Bestimmung ausgewählten Ionen erzielt werden. Daraus ergibt sich die entsprechende Verweilzeit für jedes zu überwachende Ion ( $m/z$ ). Die Abtastgeschwindigkeit wird in einer Verweilzeit von 80 ms je Ion resultieren. Bedacht werden sollte, dass einige Computerprogramme die Verweilzeit standardmäßig als eine Funktion der Abtastgeschwindigkeit (Scanrate) darstellen. Die Analyse von PBBs und PBDEs erfolgt im SIM-Modus (Einzelionennachweis-Modus) mit den in den Tabellen A.3 und A.4 angegebenen Masse Spuren (für die quantitative Bestimmung wurden die fett gedruckten Werte der Masse Spuren herangezogen). Diese wurden als geeignet befunden und sind als Beispiele angegeben.

**Tabelle A.3 – Referenzmassen für die quantitative Bestimmung von PBBs**

|   | Im Extrakt überwachte Ionen ( <i>m/z</i> ) <sup>a)</sup> |              |   |
|---|--|--------------|---|
| Mono-BB   | <b>231,9<sup>b)</sup></b>                                | 233,9        |   |
| Di-BB   | 309,8  | <b>311,8</b> | <u>313,8<sup>c)</sup></u>                 |
| Tri-BB  | 387,8  | <b>389,8</b> | <u>391,8</u>                              |
| Tetra-BB  | 307,8  | <b>309,8</b> | <u>467,7</u>                              |
| Penta-BB  | 385,7  | <b>387,7</b> | <u>545,6</u>                              |
| Hexa-BB   | 465,6  | <b>467,6</b> | <u>627,5</u>                              |
| Hepta-BB  | 543,6  | <b>545,6</b> | <u>705,4</u>                              |
| Octa-BB   | 623,5  | <b>625,5</b> | <u>627,5</u>                              |
| Nona-BB   | 701,4  | <b>703,4</b> | <u>705,4 (863,4)</u>                      |
| Deca-BB   | 781,3  | <b>783,3</b> | <u>785,3 (943,1; 215,8; 382,6; 384,5)</u> |
| <sup>a)</sup> Klammern ( ): wahlfreie Ionen.<br><sup>b)</sup> Fett: Ionen für die quantitative Bestimmung.<br><sup>c)</sup> Unterstrichen: Ionen für die Identifizierung. |  |              |   |

**Tabelle A.4 – Referenzmassen für die quantitative Bestimmung von PBDE's**

|   | Im Extrakt überwachte Ionen ( <i>m/z</i> ) <sup>a)</sup> |              |  |
|---|--|--------------|--|
| Mono-BDE  | <b>247,9<sup>b)</sup></b>                                | 249,9        |  |
| Di-BDE  | 325,8  | <b>327,8</b> | <u>329,8<sup>c)</sup></u>                |
| Tri-BDE   | 403,8  | <b>405,8</b> | <u>407,8</u>                             |
| Tetra-BDE   | 323,8  | <b>325,8</b> | <u>483,7</u>                             |
| Penta-PDE   | 401,7  | <b>403,7</b> | <u>561,6</u>                             |
| Hexa-BDE  | 481,6  | <b>483,6</b> | <u>643,5</u>                             |
| Hepta-BDE   | 559,6  | <b>561,6</b> | <u>721,4</u>                             |
| Octa-BDE  | 639,5  | <b>641,5</b> | <u>643,5 (801,3)</u>                     |
| Nona-BDE  | 717,4  | <b>719,4</b> | <u>721,4 (879,2)</u>                     |
| Deca-BDE  | 797,3  | <b>799,3</b> | <u>799,3 (231,8, 398,6, 400,5,959,1)</u> |
| <sup>a)</sup> Klammern ( ): wahlfreie Ionen.<br><sup>b)</sup> Fett: Ionen für die quantitative Bestimmung.<br><sup>c)</sup> Unterstrichen: Ionen für die Identifizierung. |  |              |  |

Bei jeder Probe wird auch die Durchführung eines MS-Verfahrens mit einem Gesamtionenstrom (Full-Scan-Massenspektrometrie-Detektion) zur Überprüfung des Vorhandenseins von Peaks/Kongeneren empfohlen, die bei der Kalibrierung (tentativ identifizierte Verbindungen oder „TICS“) nicht vorhanden oder im SIM-Fenster nicht zu sehen sind. Sind sie vorhanden, ist der Peak zu identifizieren und die Verbindungs-kategorie durch Bewertung des Gesamtionenspektrums (z. B. Octabromdiphenyl, Pentabromdiphenylether usw.) zu bestimmen.

## A.8 Qualitätslenkung

Mindestens jährlich (oder jedes Mal, wenn die Messgeräteparameter verändert wurden) muss eine Lösung vom technischen DecaBDE von 5 µg/ml (BDE-209, z. B. Wellington Laboratories Cat.-Nr. TBDE-83R oder eine mit BDE-209 ≈ 96,9 % und BDE-206 ≈ 1,5 % äquivalente Verbindung) mit internem Standard analysiert werden, um zu bestätigen, dass das GC-MS-System und die Parameter für die genaue Bestimmung von NonaBDEs in Gegenwart von BDE-209 geeignet sind, und um nachzuweisen, dass kein Zerfall von Kongeneren aufgetreten ist. Nachdem die Konzentration (in µg/ml) an BDEs 206 und 209 in der Injektionslösung gemessen wurde, ist das prozentuale Verhältnis („PR – 206“) von 206/(206 + 209) wie nachstehend aufgeführt zu berechnen:

$$PR = \frac{c_A}{c_A + c_B} \times 100 \quad (A.7)$$

Dabei ist

PR das prozentuale Verhältnis, „PR-206“

$c_A$  die gemessene Konzentration von BDE-206, in µg/ml;

$c_B$  die gemessene Konzentration von BDE-209, in µg/ml.

**Tabelle A.5 – Berechnungsbeispiel**

| BDE-Kongener | Theoretische Konzentration der Injektion<br>µg/ml | Gemessene Konzentration<br>µg/ml | PR-206<br>%                  |
|--------------|---|----------------------------------|------------------------------|
| BDE-209      | 4,845   | 5,200                            | (0,107 / 5,307) × 100 = 2,01 |
| BDE-206      | 0,076   | 0,107                            |                              |
| Gesamt       |   | 5,307                            |                              |

Ein berechnetes PR-206 bei der Injektion < 4,0 ist zulässig und die Proben dürfen geprüft werden. Ein berechnetes PR-206 bei der Injektion > 4,0 ist unzulässig und die Proben dürfen nicht geprüft werden, bis dieser Zustand korrigiert ist. Effektive Korrekturen umfassen den Austausch des Injektionsliners, Verringerung der Injektionstemperatur, Verringerung der Temperatur des Wärmeschranks oder der Zeiten usw. Neue Untersuchungen hinsichtlich der Nachweisgrenze des Verfahrens (MDL) sind dann erforderlich, wenn die Geräteparameter verändert wurden.

### A.8.1 Qualitätslenkung

- Mit jeder Serie von Proben muss eine Blindwertprobe extrahiert werden. Die Blindwertprobe besteht aus 60 ml Toluol ohne Probe, die das gesamte Extraktionsverfahren nach A.5.3 oder A.5.4 durchlaufen muss.
- Eine Probe je Serie oder eine von jeweils zehn Proben, wenn es die Probenbeladung verlangt, muss mit 10 µg von jedem Kongener in der Matrix-Aufstocklösung (siehe A.5.1 e)) aufgestockt werden. Für die Berechnung muss folgende Gleichung Anwendung finden:

$$R = \frac{c_m - c}{c_s} \times 100 \quad (A.8)$$

Dabei ist

R die Wiederfindungsrate von jedem PBB- oder PBDE-Kongener, in %;

$c_m$  Konzentration von jedem PBB- oder PBDE-Kongener in der Matrixaufstockung, in ng/ml;

$c$  Konzentration von jedem PBB- oder PBDE-Kongener in der Ausgangsprobe, in ng/ml;

$c_s$  Konzentration der PBB- oder PBDE-Aufstocklösung, in ng/ml.

Die prozentuale Wiederfindungsrate für jeden Kongener muss zwischen 50 % und 150 % liegen. Die prozentuale Wiederfindungsrate für jede Matrixaufstockung muss in einem Arbeitsblatt aufgezeichnet und verfolgt werden, um mögliche Matrixeffekte bei der Analyse zu bestimmen.

- c) Nach jedem zehnten Probendurchlauf und am Ende jeder Probenserie ist ein kontinuierlicher Kontrollstandard für die Kalibrierung (CCC) zu analysieren. Ein CCC ist ein nicht extrahierter Kalibrierstandard mit mittlerer Konzentration, der als Probe analysiert wird. Die prozentuale Wiederfindungsrate jedes Kongeners muss zwischen 70 % und 130 % liegen. Wenn die prozentuale Wiederfindungsrate eines beliebigen Kongeners außerhalb dieses Bereichs liegt, sollte der Kontrollstandard innerhalb von 12 h erneut injiziert werden. Wenn die Wiederfindungsrate nach der erneuten Injektion des CCC-Standards noch immer außerhalb des Bereiches liegt, ist die Analyse abzubrechen und eine Wartung des Systems durchzuführen, um die optimalen Betriebsbedingungen wiederherzustellen. Sämtliche vor der letzten erfolgreichen Analyse des CCC-Standards injizierten Proben dürfen angegeben werden, alle Proben nach dem fehlerhaften CCC-Standard müssen jedoch mit einer neuen Kalibrierung nochmals analysiert werden.
- d) Die Wiederfindungsrate des Ersatzstandards muss bei jeder Probe überwacht werden. Die prozentuale Wiederfindungsrate des Ersatzstandards kann wie folgt berechnet werden:

$$SR = \frac{ms}{10 \mu\text{g}} \times 100 \quad (\text{A.9})$$

Dabei ist

SR die Wiederfindungsrate des Ersatzstandards als prozentualer Anteil, in %;

*ms* die Gesamtmasse des Ersatzstandards, in  $\mu\text{g}$ , die in der Lösung der Endprobe bestimmt wurde.

Eine annehmbare Wiederfindungsrate muss zwischen 70 % und 130 % liegen. Wenn die Wiederfindungsrate des Ersatzstandards bei einer beliebige Probe außerhalb dieser Grenzwerte liegt, muss die Probe erneut analysiert werden. Wenn die Wiederfindungsrate des Ersatzstandards nach der erneuten Analyse nicht innerhalb dieser Grenzwerte liegt, muss die Probe erneut extrahiert und analysiert werden.

- e) Aus den Ergebnissen der fünf Kalibrierstandards (nach [A.6.2](#), [Tabelle A.2](#)) ist der mittlere Response (Peakfläche) für den internen Standard zu berechnen. Der Response des internen Standards (IS) für jede Probe (nach [A.5.4](#)) muss während der Analyse überwacht und mit dem Mittelwert verglichen werden. Wenn der IS-Response zu einem beliebigen Zeitpunkt der Analyse weniger als 50 % oder mehr als 150 % vom Mittelwert beträgt, ist die Probe als außer Kontrolle geraten zu betrachten und muss erneut analysiert werden. Wenn der IS-Response dann immer noch außerhalb des Bereiches liegt, sind die Ergebnisse des Extraktduplikats zu überprüfen. Wenn beide außerhalb des Bereiches liegen und einen systematischen Fehler in der gleichen Richtung aufweisen, sind die Daten unter Hinweis auf einen Verdacht auf Matrixeffekte anzugeben.
- f) Bei Proben, die beträchtliche Konzentrationen an DecaBDE (BDE-209) enthalten, wird BDE-206 als beherrschendes NonaBDE vorhanden sein, jedoch nur Spuren Mengen an NonaBDE, BDE-208. Diese qualitativen NonaBDE-Konzentrationen können als ein Hinweis für den einwandfreien Betrieb des GC-MS-Systems dienen. Die Feststellung, dass BDE-206 kein beherrschendes NonaBDE ist, oder die Feststellung, dass BDE-208 in größeren Mengen als in Spuren hinsichtlich der anderen NonaBDEs vorhanden ist, zeigt an, dass Korrekturmaßnahmen nötig sind, um die Messeinrichtung für die genaue Bestimmung von NonaBDEs in Gegenwart von beträchtlichen Konzentrationen an DecaBDE tauglich zu machen.
- g) Empfohlen wird die Durchführung einer Lösemittel-Blindwertprobe zwischen jeder Injektion, um sicher zu sein, dass keine Übertragung von Analyt von Probe zu Probe erfolgt ist. Das ist besonders wichtig, wenn Proben hohe Konzentrationen an DecaBDE und/oder potentiell störenden bromierten Flammschutzmitteln analysiert werden. Das Versäumnis zu bestimmen, ob die Messeinrichtung frei von kontaminierenden Analyten ist, kann zu falsch erhöhten Ergebnissen führen. Ratsam ist, dass das Lösemittel eine kleine Menge an *silylierendem* Agens (BSA, BSTFA) enthält, um die Inertheit des Injektorliners aufrechtzuerhalten.

- h) Die Verweilzeit von Analyten, die eine mit BDE-209 und BDE 206 vergleichbare Identifizierungsmasse haben, muss innerhalb von  $\pm 20$  s der BDE-209- und BDE 206-Standards liegen, die in den Kalibrierlösungen vorliegen, um als BDE-209 und/oder BDE-206 bestätigt zu werden. Peaks, die außerhalb dieses Bereichs eluieren, können nicht als BDE-209 und/oder BDE 206 identifiziert werden. (Proben mit DecaBDE enthalten BDE-206 als die beherrschende NonaBDE-Komponente.) Die Anwendung von Verweilzeiten als Bestätigungskriterium ist eine weithin praktizierte Vorgehensweise.

### A.8.2 Nachweis- und Erfassungsgrenze des Verfahrens

Vor der Durchführung dieser Prüfung und jedes Mal, wenn eine wesentliche Veränderung des Verfahrens oder Auswechslung des Geräts erfolgte, ist eine Untersuchung der Nachweisgrenze des Verfahrens (MDL) durchzuführen. Die MDL ist als die minimale Konzentration einer Substanz festgelegt, die mit 99%igem Vertrauensniveau gemessen und angegeben werden kann, wovon ein qualitativer Nachweis einer Probe in einer bestimmten Matrix bezogen auf den Analyten zulässig ist. Die MDL wird durch Berechnung der Standardabweichung von mindestens sieben Wiederholungsanalysen erhalten. Die Standardabweichung ist dann mit dem Student'schen  $t$ -Wert für die Gesamtanzahl an Wiederholungen ( $n$ ) bei  $(n - 1)$  Freiheitsgraden zu multiplizieren.

ANMERKUNG 1 Sämtliche für die Berechnung einer MDL verwendeten Analysen sollten aufeinanderfolgend sein.

- Etwa 2 g eines geeigneten Polymers aus einer reinen Quelle, von der bekannt ist, dass sie keine bromierten Flammhemmer oder anderen Stoffe enthält, die die Analyse störend beeinflussen können (z. B. Polyethylenmaterial BCR-681 oder anderes), sind zu mahlen.
- 100 mg des gemahlten Polymers sind einzuwägen und in eine neue Extraktionshülse (A.2.1 d) zu geben. Dieser Schritt ist sechsmal zu wiederholen.
- Die Extraktionshülse (A.2.1 d) ist im Soxhlet-Aufsatz der Extraktions-Apparatur einzusetzen.
- Der Inhalt der Extraktionshülse (A.2.1 d) ist mit 5  $\mu$ g von jedem Kalibrier-Kongener, der annähernd der Konzentration des niedrigsten Kalibrierstandards entspricht, aufzustocken.
- Die Extraktion ist nach dem Verfahren zum Extrahieren jeder der Proben (Extraktion nach A.5.3 oder A.5.4) durchzuführen. Die Analyse ist dementsprechend durchzuführen.
- Die prozentuale Wiederfindungsrate jedes Kongeners muss zwischen 70 % und 130 % liegen. Wenn die Wiederfindungsrate ober- oder unterhalb dieser Grenzwerte liegt, muss die Analyse wiederholt werden. Falls die Wiederfindungsrate ein zweites Mal außerhalb dieser Grenzwerte liegt, muss das gesamte Extraktions- und Analysenverfahren wiederholt werden.
- Die berechnete MDL von jedem Kongener muss  $\leq 100$  mg/kg sein. Wenn die berechnete MDL für einen der Kongener oberhalb dieser Grenzwerte liegt, muss das Extraktions- und Analysenverfahren für diesen (diese) Kongener(e) wiederholt werden.
- Die Aufzeichnungsgrenze für jeden Kongener muss mindestens das Dreifache der entsprechenden MDL betragen. Im Gegensatz zur MDL, die sich nur auf den Nachweis bezieht, ist die Aufzeichnungsgrenze eine Konzentration, die für eine bestimmte Verbindung genau quantifiziert werden kann.

ANMERKUNG 2 Wenn die geforderte MDL nicht eingehalten werden kann, kann sich dem Extraktionsverfahren ein Anreicherungs-schritt anschließen. Da sich bei dem Anreicherungs-schritt auch die Polymerkonzentration im Extrakt erhöht, wird für jede Probe auch ein Reinigungsschritt empfohlen. Damit verlängert sich die Lebensdauer der Säule und verringert sich die Häufigkeit der Gerätewartung. Wenn die Anreicherungs- und Reinigungsschritte bei der Analyse angewendet werden, sollten sie auch bei den MDL-Proben angewendet werden.

### A.9 Auswertung des Verfahrens

Die Präzision und Genauigkeit der Verfahren, die Nachweisgrenzen der Verfahren und die Art und Weise der Sicherstellung dieser Qualität von Daten und der Bestimmungsvorgang werden hier aktualisiert, sobald von den von IEC TC 111 WG 3 ausgewählten unabhängigen Laboratorien eine hinreichende Menge an Daten zur Verfügung steht.

## A.10 PBB- und PBDE-Kalibrierstandards

Sämtliche bromierten Arten von mono- bis decabromiertem Biphenyl (PBB) und von mono- bis decabromiertem Diphenylether (PBDE) sind in die Kalibrierung einzubeziehen. Die Verfügbarkeit von Kongener-Standards für bestimmte PBB oder PBDE (z. B. Penta-BDE) unterscheidet sich möglicherweise von Region zu Region. Im Folgenden ist eine Beispielliste von handelsüblichen Kongeneren für die Kalibrierung aufgeführt, die als für diese Analyse geeignet befunden wurden.

**Tabelle A.6 – Beispielliste von handelsüblichen, für diese Analyse für die Kalibrierung geeignet befundenen Kongeneren**

| <b>PBB<sup>a)</sup></b>  | <b>Name der Verbindung</b>  |
|--|---|
| BB-003   | 4-Brombiphenyl  |
| BB-015   | 4,4'-Dibrombiphenyl   |
| BB-029   | 2,4,5-Tribrombiphenyl   |
| BB-049   | 2,2',4,5'-Tetrabrombiphenyl   |
| BB-077   | 3,3',4,4'-Tetrabrombiphenyl   |
| BB-103   | 2,2',4,5',6-Pentabrombiphenyl   |
| BB-153   | 2,2',4,4',5,5'-Hexabrombiphenyl   |
| BB-169   | 3,3',4,4',5,5'-Hexabrombiphenyl   |
| Dow FR-250   | Technische Mischung aus Nonabrombiphenyl, Octabrombiphenyl (80 %) und Heptabrombiphenyl |
| BB-209   | Decabrombiphenyl  |
|  |   |
| <b>PBDE<sup>a)</sup></b>   | <b>Name der Verbindung</b>  |
| BDE-003  | 4-Bromdiphenylether   |
| BDE-015  | 4,4'-Dibromdiphenylether  |
| BDE-033  | 2',3,4-Tribromdiphenylether   |
| BDE-028  | 2,4,4'-Tribromdiphenylether   |
| BDE-047  | 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether  |
| BDE-099  | 2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether  |
| BDE-100  | 2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether  |
| BDE-153  | 2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether  |
| BDE-154  | 2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether  |
| BDE-183  | 2,2',3,4,4',5,6'-Heptabromdiphenylether   |
| BDE-203  | 2,2',3,4,4',5,5',6-Octabromdiphenylether  |
| BDE-206  | 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromdiphenylether   |
| BDE-209  | Decabromdiphenylether   |
| <sup>a)</sup> Für die PBBs und PBDEs wurden die Nummern der Klassifizierung von Ballschmiter und Zell verwendet. |   |

### A.11 Alternative Extraktionsverfahren für lösliche Polymere

Bei einer löslichen Polymerprobe, besonders HIPS, darf das folgende alternative Extraktionsverfahren angewendet werden:

- a) 100 mg Probe sind auf  $\pm 0,1$  mg in ein Probenfläschchen aus Braunglas (Volumen mindestens 2 ml) einzuwägen.  
ANMERKUNG 1 Bei Proben mit möglicherweise sehr niedrigen oder sehr hohen PBB- und/oder PBDE-Konzentrationen dürfen auch andere Probenmengen verwendet werden.
- b) 9,8 ml eines ausgewählten Lösemittels sind in das Probenfläschchen zu überführen, und die Masse des Gemischs ist aufzuzeichnen.  
ANMERKUNG 2 Das Lösemittelvolumen darf für Proben mit möglicherweise sehr niedrigen oder sehr hohen PBB- und/oder PBDE-Konzentrationen auch dementsprechend angepasst werden.
- c) Zu der im Probenfläschchen befindlichen Lösung sind 200  $\mu$ l des DBOFB-Ersatzstandards (A.5.1 a) (50  $\mu$ g/ml) hinzuzufügen, und die neue Masse ist aufzuzeichnen. Die Gesamtmasse von Probe, Lösemittel, Fläschchen und Verschluss ist aufzuzeichnen.
- d) Das Probenfläschchen ist fest zu verschließen. Es ist in ein Ultraschallbad einzusetzen und für 30 min zu beschallen, bis sich die Probe gelöst hat. Um zu verhindern, dass sich der Verschlussdeckel durch Vibrationen löst, darf ein kleines Stück Klebeband benutzt werden. Nachdem sich die Probe gelöst hat, ist das Fläschchen abkühlen zu lassen, und die Masse ist aufzuzeichnen. Zu verifizieren ist, ob die Masse noch dieselbe ist wie oben unter Schritt c) aufgezeichnet.
- e) 1,0 ml der Lösung ist in ein neues braunes Probenfläschchen (Volumen mindestens 12 ml) zu überführen und der aliquote Anteil ist auf  $\pm 0,1$  mg zu wägen.
- f) Für das Polymer ist ein Nichtlösungsmittel (Fällmittel) auszuwählen, das ein gutes Lösemittel für PBB/PBDE ist. 9,0 ml dieses Fällmittels sind in das Fläschchen zu überführen, und die Masse des Fläschchens nebst Inhalt ist auf  $\pm 0,1$  mg aufzuzeichnen.
- g) Das Polymer ist absetzen zu lassen, und anschließend ist das Gemisch durch eine PTFE-Membran mit 0,45  $\mu$ m Porenweite zu filtrieren. Andernfalls ist ein aliquoter Anteil der Lösung von 1,0 ml in einen 10-ml-Messkolben zu überführen und das Aliquot auf  $\pm 0,1$  mg zu wägen. Das Volumen ist bis zur Marke mit frischem Lösemittel aufzufüllen, gut zu durchmischen, und die Endmasse ist aufzuzeichnen.  
ANMERKUNG 3 Z. B. ist eine HIPS-Probe in Toluol (A.3 a) zu lösen und dann ein aliquoter Anteil der Lösung mit 9,0 ml Isooctan zu verdünnen.
- h) Wenn der Schritt der Polymerfällung befolgt wurde, ist eine 10%ige Lösung des Lösemittels im Fällungsmittel herzustellen und ein kalibrierter Messkolben zu verwenden, um die Dichte des Gemischs zu bestimmen. Diese Dichte ist bei späteren Berechnungen einzusetzen.
- i) Nach dem gleichen Verfahren ist eine Blindextraktion und Verdünnung herzustellen.
- j) Die in A.5.4, A.6 und A.7 beschriebenen Analysenverfahren sind einzuhalten. Die PBB- und/oder PBDE-Konzentration in der Probe ist nach A.6.3 zu berechnen.

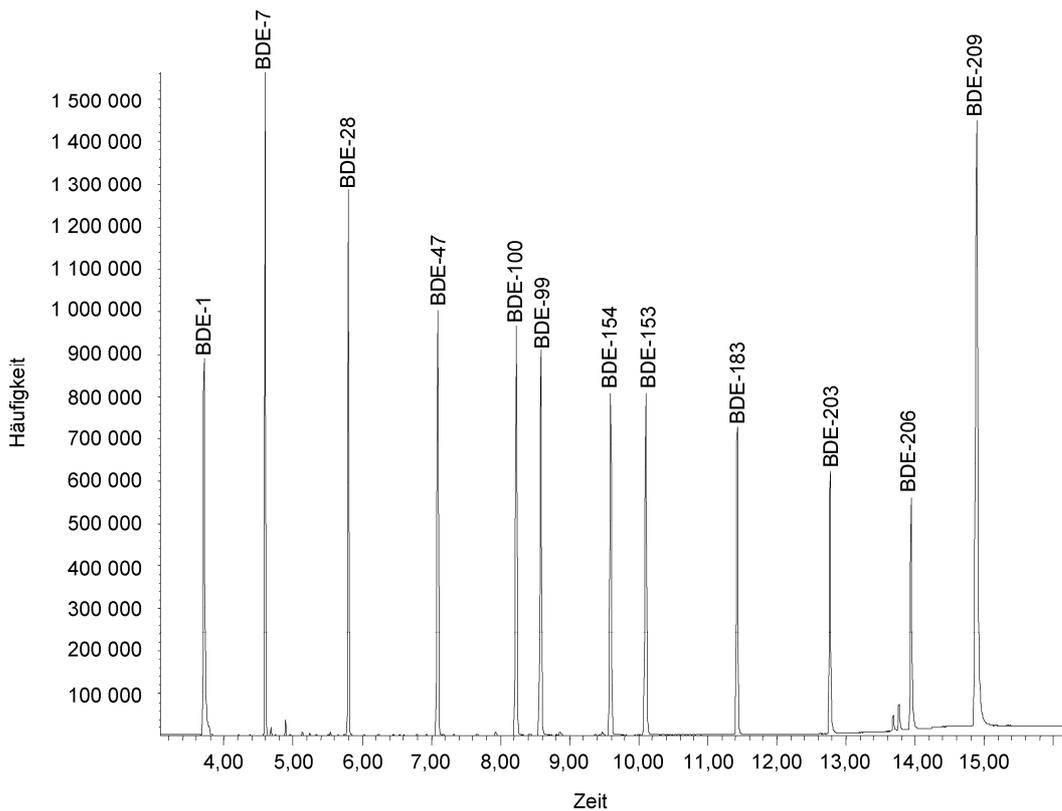
### A.12 Beispiele von Chromatogrammen bei vorgeschlagenen GC-MS-Bedingungen

Tabelle A.7 listet PBB- und PBDE-Kongenere in dem jeweiligen Gemisch auf, das für die in den Bildern A.1 bis A.3 gezeigten Beispiele von Chromatogrammen eingesetzt wurde.

**Tabelle A.7 – PBB- und PBDE-Kongenerere in dem Gemisch**

| PBB-Kongenerere                         | PBDE-Kongenerere                                      |
|---|---|
| B-2 = 3-Brombiphenyl                    | BDE-1 = 2-Bromdiphenylether                           |
| B-10 = 2,6-Dibrombiphenyl               | BDE-7 = 2,4-Dibromdiphenylether                       |
| B-30 = 2,4,6-Tribrombiphenyl            | BDE-28 = 2,4,4'-Tribromdiphenylether                  |
| B-80 = 3,3',5,5'-Tetrabrombiphenyl      | BDE-47 = 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether             |
| B-103 = 2,2',4,5',6-Pentabrombiphenyl   | BDE-99 = 2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether           |
| B-169 = 3,3',4,4',5,5'-Hexabrombiphenyl | BDE-100 = 2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether          |
| B-194 = 2,2',3,3',4,4',5,5'-OctaBB      | BDE-154 = 2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether        |
| B-206 = 2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBB    | BDE-183 = 2,2',3,4,4',5',6-Heptabromdiphenylether     |
| B-209 = Decabrombiphenyl                | BDE-203 = 2,2',3,4,4',5,5',6-Octabromdiphenylether    |
|   | BDE-206 = 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromdiphenylether |
|   | BDE-209 = Decabromdiphenylether                       |

Die folgenden Chromatogramme wurden unter Anwendung der in A.7 beschriebenen GC-Parameter erhalten.



**Bild A.1 – Gesamtionenchromatogramm vom PBDE-Gemisch, BDE-1 bis BDE-206 (5 µg/ml), BDE-209 (50 µg/ml)**

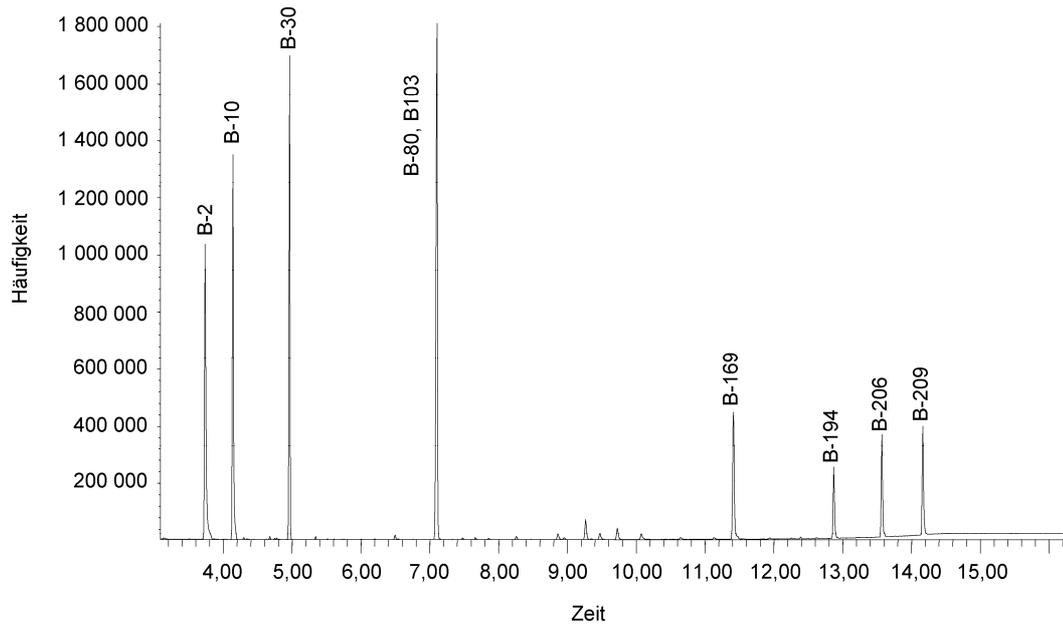


Bild A.2 – Gesamtionenchromatogramm vom PBB-Gemisch (3,5 µg/ml)

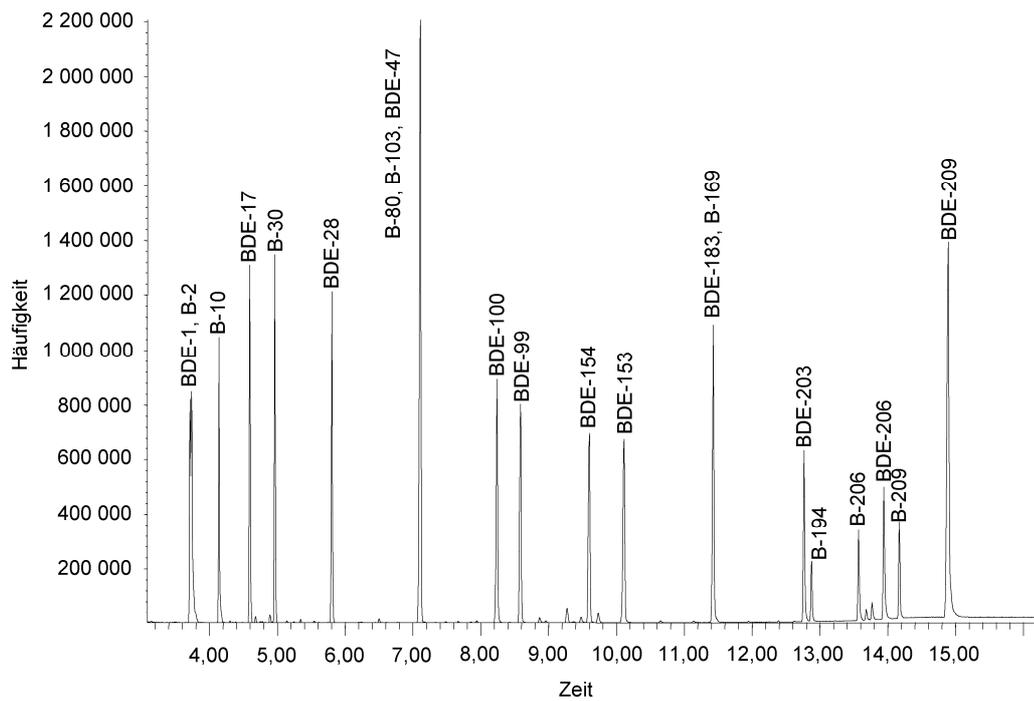


Bild A.3 – Gesamtionenchromatogramm von kombinierten PBB- und PBDE-Gemischen  
(BDE-1 bis BDE-206 – 5 µg/ml, BDE-209 – 5,0 µg/ml, PBB – 3,5 µg/ml)

## Anhang B (informativ)

### Prüfung auf das Vorliegen von sechswertigem Chrom (Cr(VI)) in farblosen und farbigen Korrosionsschutzüberzügen auf Metallen

#### B.1 Überblick

Dieses Verfahren beschreibt Verfahrensweisen für die qualitative Bestimmung des Vorliegens von sechswertigem Chrom (Cr(VI)) in farblosen und farbigen Korrosionsschutzüberzügen auf metallischen Proben. (Cr(VI)) ist für den Menschen giftig. Alle im Verfahren verwendeten Proben und Reagenzien, die möglicherweise Cr(VI) enthalten, müssen unter Einhaltung entsprechender Sicherheitsmaßnahmen gehandhabt werden.

Die Konzentration an (Cr(VI)) in einem Korrosionsschutzüberzug kann sich aufgrund von dessen hoher Reaktivität in Abhängigkeit von der Zeit und den Aufbewahrungsbedingungen extrem ändern. Deshalb bietet dieses Verfahren einen praktischen und wirksamen Ansatz für den qualitativen Nachweis des Vorliegens von Cr(VI) in der Überzugsschicht. Die zu prüfenden Proben müssen bei Umgebungsbedingungen gelagert werden, und das hier beschriebene Analysenverfahren ist innerhalb von 30 Tagen nach dem Aufbringen des Überzugs durchzuführen. Die Umgebungsbedingungen sind mit 45 % RH bis 75 % RH (relative Luftfeuchte) und einer Temperatur von 15 °C bis 35 °C festgelegt. Lassen sich bei einer Probe die Anforderungen an die Lagerungsbedingungen nicht einhalten und die Probe kann nicht innerhalb von 30 Tagen nach dem Aufbringen des Überzugs analysiert werden, oder wenn bei einer Probe unbekannte Lagerungsbedingungen einschließlich Herstellungsdatum vorliegen, kann das nach Befolgung des hier beschriebenen Verfahrens erhaltene Analyseergebnis der Probe nicht verifizieren, ob ursprünglich Cr(VI) in der Überzugsschicht vorhanden war. Die Ergebnisse können nur einen Hinweis auf das Vorhandensein/die Abwesenheit von Cr(VI) innerhalb der Einschränkungen des Verfahrens zum Zeitpunkt der Prüfung geben. Das muss eindeutig im Prüfbericht dokumentiert werden.

Dieses Verfahren besteht aus zwei Hauptverfahrensweisen: der Tüpfelanalyse und dem Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser. Die Tüpfelanalyse darf aufgrund ihrer Einfachheit und bequemen Anwendung zuerst durchgeführt werden. Wenn die Tüpfelanalyse nach Beendigung aller in B.5.1 durchgeführten Verfahren ein negatives Ergebnis zeigt oder sich ein Analytiker hinsichtlich des Ergebnisses der Tüpfelanalyse nicht sicher ist oder eine vom Untergrund ausgehende Farbinterferenz vorliegt, muss zur Verifizierung das Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser durchgeführt werden. Eine Farbinterferenz tritt häufig bei farbigen Korrosionsschutzüberzügen auf und führt zu falschen Prüfergebnissen. Wurde mit der Tüpfelanalyse oder dem Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser das Vorliegen von (Cr(VI)) in einer Probe nachgewiesen, ist anzunehmen, dass in der Überzugsschicht auf der Probe (Cr(VI)) vorhanden ist.

**ANMERKUNG** Die bei diesem Verfahren verwendeten Cr(VI)-Vergleichs-Standardlösungen wurden anhand von zwei von IEC TC 111 WG3 auf internationaler Ebene organisierten Ringversuchen (IIS) ausgewählt. Die Prüfergebnisse sind hinsichtlich des Vorhandenseins von Cr(VI) als positiv und negativ angegeben. Einzelheiten sind B.6 zu entnehmen.

Cr(VI) enthaltende Lösungen oder Abfälle müssen ordnungsgemäß entsorgt werden. Für die Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) kann zum Beispiel Ascorbinsäure oder ein anderes Reduktionsmittel verwendet werden.

#### B.2 Ausrüstung, Geräte und Materialien

Für die Analyse sind folgende Geräte anzuwenden:

- a) Kalibrierte Waage: Analysenwaage zum Wägen mit einer Genauigkeit von 0,1 mg.
- b) Thermometer oder ein anderes Temperaturmessgerät, geeignet zum Messen bis 100 °C.

- c) Kolorimetrisches Messgerät: entweder ein Spektralphotometer für die Anwendung bei 540 nm, eine optische Weglänge von 1 cm oder mehr vorausgesetzt, oder ein Filterphotometer, eine optische Weglänge von 1 cm oder mehr vorausgesetzt, das mit einem Gelb-Grün-Filter ausgestattet ist, dessen maximale optische Durchlässigkeit in der Nähe von 540 nm liegt.
- d) Laborgeräte: sämtliche wiederverwendbaren Laborgeräte [aus Glas, Quarz, Polyethylen, Polytetrafluorethylen (PTFE) usw.] einschließlich der Probenbehälter müssen über Nacht in einem für Laborzwecke geeigneten Reinigungsmittel und Wasser (B.3 g)) eingeweicht, mit Wasser (B.3 g)) gespült und für vier Stunden in einem Gemisch aus verdünnten Säuren ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 9$  Volumenanteile) eingeweicht und anschließend mit Wasser (B.3 g)) gespült werden. Alternative Reinigungsverfahren sind zulässig, vorausgesetzt, dass durch die Analyse von Verfahrensblindproben ein adäquater Reinheitsgrad nachgewiesen werden kann.
- e) Graduierte Messzylinder: Glasgeräte der Klasse A, 100 ml, oder gleichwertige Zylinder von annehmbarer Präzision und Genauigkeit. Alternative Volumenmessgeräte, z. B. automatische Verdüner, mit annehmbarer Präzision und Genauigkeit können verwendet werden.
- f) Sortiment graduierter Pipetten: Glasgeräte der Klasse A oder gleichwertige Geräte von annehmbarer Präzision und Genauigkeit.
- g) Extraktionsgefäß: ein geeignetes Becherglas aus Borosilikatglas oder Quarz mit einer Volumeneinteilung von 250 ml oder ein gleichwertiges Gefäß.
- h) Heizeinrichtung, die in der Lage ist, das Sieden der Extraktionslösung aufrechtzuerhalten.
- i) Filtermembranen (0,45  $\mu\text{m}$ ), vorzugsweise Membranen aus Zellulose oder Polycarbonat.

### B.3 Reagenzien

Für die Analyse sind folgende Reagenzien zu verwenden:

- a) 1,5-Diphenylcarbazid, analysenrein.
- b) Kaliumdichromat-Standardlösung ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (mit einer Konzentration von 400 mg/kg Gesamtchrom): In einem Glasbehälter sind 0,113 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (analysenrein) in Wasser (B.3 g)) zu lösen und mit Wasser (B.3 g)) bis zu einer Gesamtmasse von 100 g aufzufüllen. Der Behälter ist dicht zu verschließen. Die Haltbarkeitsdauer dieser Lösung beträgt etwa ein Jahr.
- c)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Standardlösung (mit einer Konzentration von 1 mg/kg Gesamtchrom): In einen Glasbehälter sind 0,25 g der Lösung von Schritt b) einzuwägen und mit Wasser (B.3 g)) bis zu einer Gesamtmasse von 100 g aufzufüllen. Der Behälter ist dicht zu verschließen. Die Lösung muss innerhalb von 24 h nach Herstellung verbraucht werden.
- d) Aceton, analysenrein.
- e) Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 96%ig (V/V), analysenrein.
- f) Orthophosphorsäurelösung ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 75%ig (m/m), analysenrein.
- g) Wasser: Qualität 1, festgelegt in ISO 3696; es muss frei von Störungen eintragenden Stoffen sein.

### B.4 Probenvorbereitung

Vor der Prüfung muss die Probenoberfläche frei von jeglichen Kontaminanten, Fingerabdrücken und anderen Flecken sein. Wenn die Oberfläche verölt ist, muss dieses Öl vor der Prüfung mit einem sauberen, weichen Laborwischtuch, das mit einem geeigneten Lösemittel getränkt ist, oder durch Abspülen der Oberfläche mit einem geeigneten Lösemittel bei Raumtemperatur (nicht mehr als 35 °C) entfernt werden. Die Proben dürfen keiner Schnelltrocknung bei einer Temperatur von mehr als 35 °C ausgesetzt werden. Eine Behandlung in alkalischen Lösungen darf nicht vorgenommen werden, weil Korrosionsschutzüberzüge von Laugen zerstört werden.

Wenn die Probenoberfläche mit einem Polymer beschichtet ist, darf zum Entfernen der Polymerschicht ein vorsichtiges Abschleifen mit einem feinen Sandpapier erfolgen, wie z. B. mit einem SiC-Schleifpapier mit der Körnung 800, jedoch ohne dabei den Korrosionsschutzüberzug der Probe zu entfernen. Es dürfen andere Verfahren zum Entfernen der Beschichtung angewendet werden, wenn sie nachweislich gleichwertig oder wirksamer sind.

## B.5 Prüfverfahren

### B.5.1 Tüpfelanalyse

Bei der Tüpfelanalyse sind folgende Verfahrensschritte durchzuführen:

- a) 0,4 g 1,5-Diphenylcarbazid (B.3 a)) sind in einem Gemisch aus 20 ml Aceton (B.3 d)) und 20 ml Ethanol [96%ig (V/V)] zu lösen. Nach dem Auflösen sind 20 ml Orthophosphorsäurelösung (B.3 f)) und 20 ml Wasser (B.3 g)) hinzuzufügen. Diese Lösung darf nicht mehr als 8 Stunden vor Gebrauch hergestellt werden.
- b) Bei einer Metallblechprobe sind ein bis fünf Tropfen der Prüflösung (hergestellt nach B.5.1 a)) auf die Probenoberfläche zu geben. Wenn Cr(VI) vorliegt, tritt innerhalb von wenigen Minuten eine rot-violette Färbung auf. Das Prüfergebnis ist als positiv einzuordnen. Andernfalls gilt das Prüfergebnis als negativ. Die Farbänderung oder ein positives Prüfergebnis kann durch Befolgen der in B.5.1 d), 4. und 5. Anstrich, beschriebenen Verfahrensweisen bestätigt werden. Jede viel später auftretende Farbänderung, beispielsweise beim Trocknen, ist zu vernachlässigen.

Bei einer Probe eines Verschlusssteils, z. B. einer kleinen Schraube, ist die Probe in einen kleinen Behälter, wie z. B. ein Reagenzglas, zu geben, ein bis fünf Tropfen der Prüflösung (hergestellt nach 5.1 a)) sind in den Behälter zu geben. Wenn Cr(VI) vorliegt, tritt innerhalb von wenigen Minuten eine rot-violette Färbung auf. Die Färbung der Prüflösung ist leichter zu beobachten, wenn die Probe des Verschlusssteils entnommen und der Behälter gegen einen weißen Untergrund gehalten wird.

- c) Wenn das Prüfergebnis für die Probe positiv ausfällt, ist davon auszugehen, dass in der Überzugsschicht Cr(VI) enthalten ist. Eine weitere Analyse ist nicht erforderlich.
- d) Wenn das Prüfergebnis negativ ist, müssen folgende Schritte durchgeführt werden:
  - Auf der Oberfläche der Metallblechprobe ist ein ungeprüfter Bereich auszuwählen oder es ist eine andere Probe des Verschlusssteils der gleichen Bauart auszuwählen. Mit einem feinen Sandpapier, wie z. B. einem SiC-Schleifpapier mit der Körnung 800, ist vorsichtig zu reiben, um in die möglicherweise reduzierte Chromatoberfläche Kratzer einzubringen, jedoch ohne die gesamte Überzugsschicht der Probe zu entfernen.
  - Auf der frisch gekratzten Oberfläche ist das vorstehend in B.5 b) beschriebene Verfahren zu wiederholen. Wenn das Prüfergebnis positiv ist, ist davon auszugehen, dass in der Überzugsschicht Cr(VI) enthalten ist.
  - Ist das Prüfergebnis wiederum negativ, ist der erste Schritt von B.5.d) mit mehr Kraft zu wiederholen, um tiefere Kratzer in die Überzugsschicht einzubringen, und ist der zweite Schritt von B.5.d) zu wiederholen. Bleiben die Prüfergebnisse bis zum Erreichen des Trägermaterials negativ, ist davon auszugehen, dass der Gehalt an Cr(VI) in der Probe zum Zeitpunkt der Prüfung unterhalb der Nachweisgrenze liegt.
  - Ist die bei der Prüfung entstandene Färbung vom Analytiker schwer zu beurteilen, ist 1 Tropfen  $K_2Cr_2O_7$ -Standardlösung (mit einer Konzentration von 1 mg/kg, hergestellt in B.3 c)) auf ein frisch poliertes, blankes Trägermaterial zu geben und mit 1 Tropfen der Prüflösung (hergestellt im Verfahren B.5.1 a)) zu durchmischen. Andernfalls sind gleiche Mengen an  $K_2Cr_2O_7$ -Standardlösung (mit einer Konzentration von 1 mg/kg, hergestellt in B.3 c)) und Prüflösung (hergestellt im Verfahren B.5.1 a)) in einem kleinen Behälter, wie z. B. einem Reagenzglas, zu durchmischen.
  - Die von der Probe erhaltene Färbung ist mit der von der  $K_2Cr_2O_7$ -Standardlösung erhaltenen Färbung zu vergleichen. Wenn die von der Probe erhaltene Färbung gleich oder kräftiger rot gefärbt ist als die Färbung der Standardlösung, ist das Ergebnis der Tüpfelanalyse von der Probe positiv. Ist die von der Probe erhaltene Lösung klar (farblos), ist das Prüfergebnis negativ. Ist die von der Probe erhaltene Färbung weniger rot als die Färbung der Standardlösung, jedoch nicht farblos, ist mit B.5.2 fortzufahren.
  - Ein positives Ergebnis der Tüpfelanalyse weist auf das Vorliegen von Cr(VI) im Überzug hin. Die nachgewiesene Cr(VI)-Konzentration in der Lösung für die Tüpfelanalyse ist gleich oder höher als 1 mg/kg. Das darf aber nicht als die Cr(VI)-Konzentration in der Überzugsschicht der Probe ausgewiesen werden und darf nicht als Nachweisgrenze (oder Nachweisgrenze des Verfahrens) für diese qualitative Prüfung verwendet werden.

- e) Zu Vergleichszwecken ist das Trägermaterial der Probe auf gleiche Art zu prüfen. Das Trägermaterial der Probe lässt sich erreichen, indem sämtliche Überzugsschichten auf der Probenoberfläche entfernt werden, zum Beispiel durch Schleifen mit Sandpapier oder einer Feile oder durch Ablösen der Überzugsschicht mit Säurelösungen.
- f) Immer, wenn das Ergebnis der Tüpfelanalyse negativ ist oder wenn sich der Analytiker hinsichtlich des Ergebnisses der Tüpfelanalyse nicht sicher ist, muss das in B.5.2 beschriebene Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser angewendet werden, um das Ergebnis zu verifizieren.

### B.5.2 Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser

- a) Die in B.5.1 a) hergestellte Prüflösung kann in diesem Verfahren direkt angewendet werden. In diesem Verfahren kann auch eine alternative Prüflösung mit einer wesentlich längeren Haltbarkeitsdauer verwendet werden. Die alternative Lösung ist folgendermaßen herzustellen: 0,5 g Diphenylcarbazid (B.3 a) sind in 50 ml Aceton (B.3 d) zu lösen. Unter Rühren sind langsam 50 ml Wasser (B.3 g) hinzuzufügen (ein schnelles Durchmischen kann zur Ausfällung von Diphenylcarbazid führen). Zum Erreichen einer maximalen Stabilität ist diese Prüflösung gekühlt in einer Braunglasflasche zu lagern. Die Lösung ist zu verwerfen, sobald sie sich verfärbt.
- b) Die zu prüfende Probe muss einen Flächeninhalt der Oberfläche von  $(50 \pm 5) \text{ cm}^2$  haben. Bei kleinen Teilen, wie z. B. Verschlussteilen, oder Proben mit unregelmäßigen Oberflächenformen ist eine geeignete Anzahl an Proben zu verwenden, um die geforderte Gesamtoberfläche von  $(50 \pm 5) \text{ cm}^2$  zu erhalten.

ANMERKUNG 1 Bei einer Probe mit einer komplizierten Formgebung kann deren Oberfläche nach deren Herstellerspezifikation, falls verfügbar, oder nach deren Maßen und Form abgeschätzt werden. Z. B.: eine Flachkopf-Senkschraube kann als ein Metallzylinder (der Schraubenkörper) angrenzend an einen Konus (der Schraubenkopf) aufgefasst werden.

Der abgeschätzte Flächeninhalt des Schraubenkörpers ist:

$$S_b = 2\pi R_b H_b + 2\pi (R_b)^2 \quad (\text{B.1})$$

Dabei ist

$S_b$  der abgeschätzte Flächeninhalt des Schraubenkörpers;

$R_b$  der Radius des Schraubenkörpers;

$H_b$  die Höhe des Schraubenkörpers.

Der abgeschätzte Flächeninhalt des Schraubenkopfes ist:

$$S_h = \pi (R_c + R_b) H_h + \pi (R_c)^2 \quad (\text{B.2})$$

Dabei ist

$S_h$  der abgeschätzte Flächeninhalt des Schraubenkopfes;

$R_c$  der obere Radius des Schraubenkopfes;

$H_h$  die Höhe des Schraubenkopfes.

Der abgeschätzte Gesamtflächeninhalt der Schraube ist:

$$S_t = S_h + S_b - 2\pi (R_b)^2 \quad (\text{B.3})$$

Dabei ist

$S_t$  der abgeschätzte Gesamtflächeninhalt der Schraube.

ANMERKUNG 2 Es mag bei manchen kleinen Teilen aus elektrotechnischen Produkten schwierig sein, den Gesamtflächeninhalt von  $(50 \pm 5) \text{ cm}^2$  zu erreichen. In diesem Fall darf eine verringerte Gesamtoberfläche angewendet und der Verdünnungsfaktor dementsprechend eingestellt werden. Die Einstellung sollte im Prüfbericht dokumentiert werden.

- c) 50 ml Wasser (B.3 g) sind in einem geeigneten Becherglas (B.2 d) (mit Volumeneinteilung) bis zum Sieden zu erhitzen, und die Probe(n) ist (sind) vollständig in das Becherglas (B.2 d) einzutauchen. Das Becherglas (B.2 d) ist mit einem Uhrengläschen (B.3 d) abzudecken. Das Auslaugen ist für  $(10 \pm 0,5)$  min fortzusetzen, wobei das Wasser am Sieden zu halten ist. Die Probe(n) ist (sind) zu entnehmen, und das Becherglas (B.2 d) und dessen Inhalt sind auf Raumtemperatur abzukühlen. Wenn etwas Wasser verdunstet, ist mit Wasser (B.3 g) wieder auf 50 ml aufzufüllen. Wenn die Lösung milchig ist oder einen Niederschlag aufweist, ist sie durch ein Membranfilter (B.2 i) in ein trockenes Becherglas (B.2 d) zu filtrieren. 1 ml Orthophosphorsäurelösung (B.3 f) ist hinzuzufügen, und alles ist gut zu durchmischen. Die Hälfte der Lösung (etwa 25 ml) ist in ein anderes trockenes Becherglas (B.2 d) zu gießen. 1 ml Prüflösung (B.5.1 a) oder B.5.2 a) ist in eines der beiden Bechergläser (B.2 d) zu geben, die Lösung ist zu durchmischen, und die Färbung ist mit der Lösung in dem anderen Becherglas (B.2 d) zu vergleichen, das als Blindprobe dient. Eine rote Färbung zeigt das Vorliegen von Cr(VI) an.
- d) Ist die bei der Prüfung entstandene Färbung vom Analytiker schwer zu beurteilen, ist ein Anteil der Lösung in eine 1-cm-Absorptionsküvette (B.2 c) zu überführen. Nach einer Reaktionszeit von 2 min ist die Extinktion in dem kolorimetrischen Messgerät (B.2 c) bei 540 nm gegen die Blindwertlösung zu messen. Es sind drei Messungen vorzunehmen, und der Mittelwert ist als endgültige Extinktion der Probe aufzuzeichnen.
- e) 1 ml der  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Standardlösung (mit einer Konzentration von 1 mg/kg, hergestellt nach (B.3 c)) ist mit Wasser (B.3 g) auf 50 ml zu verdünnen. 1 ml Orthophosphorsäurelösung (B.3 f) ist hinzuzufügen und die Lösung ist gut zu durchmischen. 2 ml Prüflösung (B.5.1 a) oder B.5.2 a) sind hinzuzufügen, die Lösung ist zu durchmischen und die Extinktion ist wie vorstehend beschrieben dreimal zu messen. Der Mittelwert der drei Messungen ist als endgültige Extinktion der Standardlösung aufzuzeichnen.
- f) Ist der in B.5.2 d) erhaltene Extinktionswert gleich oder größer als der in B.5.2 e) erhaltene Wert, ist anzunehmen, dass die Probe hinsichtlich Cr(VI) positiv ist. Wenn nicht, ist das Prüfergebn negativ.
- g) Ein positives Ergebnis des Extraktionsverfahrens mit siedendem Wasser weist auf das Vorliegen eines Überzugs mit Cr(VI) hin. Die im Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser nachgewiesene Cr(VI)-Konzentration ist bei einer eingesetzten Probenoberfläche von  $50 \text{ cm}^2$  gleich oder größer als 0,02 mg/kg. Das darf jedoch nicht als die Cr(VI)-Konzentration in der Überzugsschicht der Probe ausgewiesen werden und darf nicht als Nachweisgrenze für diese qualitative Prüfung verwendet werden.

## **B.6 Auswertung des Verfahrens**

Das Prinzip dieses Verfahrens wurde von zwei international durchgeführten Ringversuchen (IIS) bewertet und unterstützt, die von IEC TC 111 WG3 organisiert wurden. Die Studien waren auf den Nachweis des Vorliegens von Cr(VI) in den Korrosionsschutzschichten von metallischen Proben ausgerichtet. Am ersten Ringversuch nahmen vierzehn internationale Labors teil, am zweiten zwölf internationale Labors.

Der Vergleich von Cr(VI)-Standardlösungen bei diesem Verfahren, nämlich 0,5 mg/kg bei der Tüpfelprobe und 0,2 mg/kg beim Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser, wurde anhand von zwei internationalen Ringversuchen entschieden. Bei anderen Cr(VI)-bezogenen Standardverfahren, z. B. EN 15205:2006 [46], sind verschiedene Vergleichs-Standardlösungen zu finden, bei denen ein Schwellenwert von  $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  als qualitativer Vergleich eingesetzt wird, oberhalb dessen eine Probe als Cr(VI)-positiv bewertet wird. Dieser Schwellenwert wurde im Anwendungsbereich der vorliegenden Norm nicht bewertet. Zu beachten ist außerdem, dass bei den verschiedenen Verfahren unterschiedliche Einheiten benutzt werden.

## Anhang C (informativ)

### Bestimmung von sechswertigem Chrom [Cr(VI)] in Polymeren und Elektronik unter Anwendung eines kolorimetrischen Verfahrens

#### C.1 Überblick

Dieses Verfahren beschreibt eine Verfahrensweise zur quantitativen Bestimmung von sechswertigem Chrom, Cr(VI), in Proben von Polymeren und elektronischen Bauelementen. Bei diesem Verfahren werden alkalische Aufschlussverfahren für die Extraktion von Cr(VI) aus Proben angewendet. Untersuchungen haben gezeigt, dass eine alkalische Lösung bei der Extraktion von Cr(VI) aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Proben wirksamer ist als eine saure Lösung. In der alkalischen Extraktionslösung tritt nur eine geringfügige Reduktion von nativem Cr(VI) zu Cr(III) oder Oxidation von nativem Cr(III) zu Cr(VI) auf.

Die alkalische Extraktionslösung ist ein Gemisch aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit einer Konzentration von 0,28 mol/l und NaOH mit einer Konzentration von 0,5 mol/l. Eine interessierende Prüfprobe wird in der Lösung für 3 Stunden bei 90 °C bis 95 °C aufgeschlossen. Die Cr(VI)-Konzentration im Extrakt wird durch dessen Reaktion mit 1,5-Diphenylcarbazid unter sauren Bedingungen bestimmt. Cr(VI) wird in der Reaktion durch Diphenylcarbazid, das zu Diphenylcarbazon oxidiert wird, zu Cr(III) reduziert. Cr(III) und Diphenylcarbazon bilden wiederum in der Reaktion einen rot-violett gefärbten Komplex. Die Komplexlösung wird mit einem Kolorimeter oder einem Spektralphotometer bei 540 nm quantitativ bestimmt.

Um die chemische Aktivität von Cr(VI) zu verzögern, müssen die Proben und Extrakte bis zur Analyse bei Umgebungsbedingungen von 45 % bis 75 % relativer Luftfeuchte und einer Temperatur von 15 °C bis 35 °C aufbewahrt werden. Da die Stabilität von Cr(VI) in Extrakten nicht vollständig geklärt ist, müssen die Analysen möglichst bald im Anschluss an die Extraktion erfolgen.

Bei einem während der Entwicklung dieses Verfahrens organisierten internationalen Ringversuch wurde festgestellt, dass die Cr(VI)-Extraktion von der Probenmatrix massiv beeinträchtigt wird. Die Eignung dieses Verfahrens ist deshalb unterschiedlich und hängt von der jeweiligen Zusammensetzung der Matrix der zu prüfenden Probe ab. Jede Probe muss mit dem in C.4.5.2 beschriebenen Verfahren der Matrixaufstockung beurteilt werden, um festzustellen, ob das Verfahren auf die interessierende Prüfprobe anwendbar ist oder nicht und ob das Analyseergebnis entsprechend der Wiederfindungsrate der Matrixaufstockung revidiert werden muss. Die Ergebnisse von Ringversuchen geben Anlass zur Behauptung, dass dieses Verfahren für bestimmte Probenarten von Polymeren einschließlich Polyvinylchlorid (PVC) und Acrylnitril-Butadien-Styren (ABS), jedoch nicht für ein Ethylen-Vinylacetat/Polyethylen-Copolymer (EVAC//PE) geeignet ist.

Eine praktische Vorgehensweise zur quantitativen Bestimmung von Gesamtchrom einschließlich Cr(VI) in Proben von Polymeren und elektronischen Bauelementen ist die Anwendung von Verfahren mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP), vergleichbar mit den in den [Abschnitten 8 bis 10](#) beschriebenen Verfahren. Cr(VI) lässt sich jedoch mit ICP nicht selektiv nachweisen; in den Proben bestimmt es die Menge an Gesamtchrom in allen chemischen Zustandsformen.

Mögliche Störungen können durch Reduktion von Cr(VI), Oxidation von Cr(III) oder Farbinterferenzen bei der kolorimetrischen Messung verursacht werden. Die störenden Parameter können pH-Wert,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , Mo(VI), und Hg-Salze einschließen, sind jedoch nicht darauf beschränkt.

Alle beim Analysenverfahren verwendeten Lösungen und Reagenzien, die potentiell Cr(VI) enthalten, müssen mit besonderer Vorsicht gehandhabt werden. Lösungen oder Abfälle, die Cr(VI) enthalten, müssen ordnungsgemäß entsorgt werden. Für die Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) kann zum Beispiel Ascorbinsäure oder ein anderes Reduktionsmittel verwendet werden.

## C.2 Ausrüstung, Geräte und Materialien

### C.2.1 Geräte

- a) Einrichtung für die Vakuumfiltration.
- b) Heiz- und Rührgerät, das in der Lage sein muss, die Aufschlusslösung bei Temperaturen zwischen 90 °C bis 95 °C unter ständigem Rühren zu halten. Bei Polymerproben kann ein mit Polytetrafluoräthylen (PTFE) beschichtetes Magnetrührstäbchen verwendet werden. Das ist jedoch nicht bei ferromagnetischen Proben zu empfehlen, weil diese üblicherweise z. B. in metallischen und elektronischen Proben vorkommen. In diesen Fällen ist ein (Labor-)Rührwerk mit Rührstab und Rührflügel aus PTFE zu empfehlen.
- c) Kalibriertes pH-Messgerät für den pH-Bereich von 0 bis 14, mit einer Ablesegenauigkeit von  $\pm 0,03$  pH-Einheiten.
- d) Analysenwaage zum Wägen mit einer Genauigkeit von 0,1 mg.
- e) Thermometer, Thermistor oder ein anderes Temperaturmessgerät, das in der Lage sein muss, bis 100 °C zu messen.
- f) Kolorimetrisches Messgerät: entweder ein Spektralphotometer für die Anwendung bei 540 nm, eine optische Weglänge von 1 cm oder mehr vorausgesetzt, oder ein Filterphotometer, eine optische Weglänge von 1 cm oder mehr vorausgesetzt, das mit einem Gelb-Grün-Filter ausgestattet ist, dessen maximale optische Durchlässigkeit in der Nähe von 540 nm liegt.
- g) Grobmühle mit oder ohne Kühlung mit flüssigem Stickstoff; sie muss Polymerproben und elektronische Bauelemente grob mahlen können.

### C.2.2 Ausrüstung

- a) Laborgeräte: Sämtliche wiederverwendbaren Laborgeräte (aus Glas, Quarz, Polyethylen, PTFE usw.) einschließlich der Probenbehälter müssen über Nacht in einem für Laborzwecke geeigneten Reinigungsmittel und Wasser (C.3 n) eingeweicht, mit Wasser (C.3 n) gespült und für 4 h in einem Gemisch aus verdünnter HNO<sub>3</sub> und HCl (HNO<sub>3</sub> : HCl : H<sub>2</sub>O = 1 : 2 : 9 Volumenanteile) eingeweicht und anschließend mit Wasser (C.3 n) gespült werden. Alternative Reinigungsverfahren sind zulässig, vorausgesetzt, dass durch die Analyse von Verfahrensblindproben ein adäquater Reinheitsgrad nachgewiesen werden kann.
- b) Messkolben und Messzylinder: Glasgeräte der Klasse A, 1 000 ml und 100 ml, mit Stopfen, oder gleichwertige Geräte von annehmbarer Präzision und Genauigkeit. Andernfalls können andere Volumengeräte, z. B. automatische Verdüner, mit annehmbarer Präzision und Genauigkeit verwendet werden.
- c) Sortiment graduierter Pipetten: von annehmbarer Präzision und Genauigkeit.
- d) Aufschlussgefäß: ein geeignetes Becherglas aus Borosilikatglas oder Quarz mit einer Volumeneinteilung von 250 ml oder ein gleichwertiges Gefäß.
- e) Filtermembranen (0,45 µm). Vorzugsweise Membranen aus Zellulose oder Polycarbonat.
- f) C18-Festphasenkartusche.

## C.3 Reagenzien

- a) Salpetersäure:  $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$ , 65%ig (*m/m*), analysenrein oder von spektralanalytischem Reinheitsgrad. Sie ist im Dunkeln bei 20 °C bis 25 °C aufzubewahren. Konzentrierte HNO<sub>3</sub>, die eine gelbliche Färbung aufweist, darf nicht verwendet werden, da das ein Anzeichen für die Photoreduktion von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu NO<sub>2</sub>, einem Reduktionsmittel für Cr(VI) ist.
- b) Natriumcarbonat: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wasserfrei, analysenrein. Es ist in einem dicht verschlossenen Behälter bei 20 °C bis 25 °C aufzubewahren.
- c) Natriumhydroxid: NaOH, analysenrein. Es ist in einem dicht verschlossenen Behälter bei 20 °C bis 25 °C aufzubewahren.
- d) Magnesiumchlorid: MgCl<sub>2</sub> (wasserfrei), analysenrein. Eine Masse von 400 mg MgCl<sub>2</sub> entspricht etwa 100 mg Mg<sup>2+</sup>. Es ist in einem dicht verschlossenen Behälter bei 20 °C bis 25 °C aufzubewahren.

- e) Phosphatpuffer: Zum Herstellen einer Pufferlösung mit einem pH-Wert von 7 sind 87,09 g  $K_2HPO_4$  (analysenrein) und 68,04 g  $KH_2PO_4$  (analysenrein) in 700 ml Wasser (C.3 n)) zu lösen. Die Lösung ist in einen 1-l-Messkolben (C.2.2 a)) zu überführen, und dieser ist bis zur Marke aufzufüllen. Die fertige Lösung enthält 0,5 mol/l  $K_2HPO_4$  und 0,5 mol/l  $KH_2PO_4$ .
- f) Bleichromat:  $PbCrO_4$ , analysenrein. Es ist in einem dicht verschlossenen Behälter bei 20 °C bis 25 °C aufzubewahren. Das ist das Aufstockmittel für die feste Matrix.
- g) Aufschlusslösung:  $(20,0 \pm 0,05)$  g NaOH und  $(30,0 \pm 0,05)$  g  $Na_2CO_3$  sind in einem 1-l-Messkolben in Wasser (C.3 n)) aufzulösen, und dieser ist bis zur Marke aufzufüllen. Die Lösung ist in einer dicht verschlossenen Polyethylenflasche bei 20 °C bis 25 °C aufzubewahren und monatlich frisch herzustellen. Vor dem Gebrauch ist der pH-Wert der Aufschlusslösung zu überprüfen. Der pH-Wert muss mindestens 11,5 betragen; ist das nicht der Fall, ist die Lösung zu verwerfen.
- h) Kaliumdichromat-Stammlösung: 141,4 mg wasserfreies Kaliumdichromat,  $K_2Cr_2O_7$  (analysenrein) sind in Wasser (C.3 n)) zu lösen und in einem Messkolben (C.2.2 a)) auf einen Liter zu verdünnen (1 ml enthält 50 µg Cr).
- i) Kaliumdichromat-Standardlösung: 10 ml Kaliumdichromat-Stammlösung (C.3 h)) sind in einem Messkolben (C.2.2 a)) mit Wasser (C.3 n)) auf 100 ml zu verdünnen (1 ml enthält 5 µg Cr).
- j) Schwefelsäure, 10%ig (V/V): 10 ml destillierte analysenreine oder spektralanalysenreine Schwefelsäure,  $H_2SO_4$ , sind in einem Messkolben (C.2.2 a)) mit Wasser (C.3 n)) auf 100 ml zu verdünnen.
- k) Diphenylcarbazid-Lösung: 250 mg 1,5-Diphenylcarbazid sind in 50 ml Aceton (C.3 o)) zu lösen. Die Lösung ist in einer braunen Flasche aufzubewahren. Vor Gebrauch ist die Lösungen im Hinblick auf Verfärbung zu überprüfen. Sobald sich die Lösung verfärbt, ist sie zu verwerfen, und es ist eine frische Lösung herzustellen.
- l) Kaliumdichromat,  $K_2Cr_2O_7$ , Aufstocklösung (1 000 mg/l Cr(VI)): 2,829 g getrocknetes  $K_2Cr_2O_7$  (bei 105 °C) sind in einem 1-l-Messkolben (C.2.2 a)) in Wasser (C.3 n)) zu lösen, und dieser ist bis zur Marke aufzufüllen. Alternativ kann eine zertifizierte Cr(VI)-Standardlösung mit einer Konzentration von 1 000 mg/l Cr(VI) verwendet werden. Die Lösung ist bei 20 °C bis 25 °C in einem dicht verschlossenen Behälter aufzubewahren und kann dann bis zu sechs Monate verwendet werden.
- m) Kaliumdichromat,  $K_2Cr_2O_7$ , Matrixaufstocklösung (100 mg/l Cr(VI)): 10,0 ml der aus  $K_2Cr_2O_7$  hergestellten Aufstocklösung (C.3 l)) mit einer Konzentration von 1 000 mg/l Cr(VI) (9.5 m)) sind in einen 100-ml-Messkolben (C.2.2 a)) zu geben, und dieser ist bis zur Marke mit Wasser (C.3 n)) aufzufüllen. Die Lösung ist gut zu durchmischen.
- n) Wasser: Qualität 1, festgelegt in ISO 3696; es muss frei von Störungen eintragenden Stoffen sein.
- o) Aceton: analysenrein.

## C.4 Probenvorbereitung

Für die Entnahme und Aufbewahrung der Proben müssen Geräte und Behälter verwendet werden, die keinen nicht rostenden Stahl enthalten.

Vor dem Aufschluss müssen Polymerproben und elektronische Bauelemente zu einem feinen Pulver (C.2.1 g)) vermahlen werden, wobei das Material zu 100 % durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm, z. B. ein ASTM-Normsieb Nr. 60, hindurchgehen muss.

## C.5 Durchführung der Prüfung

### C.5.1 Extraktion

- a) Es sind genau 2,5 g Probe einzuwägen. Die Probe ist in ein sauberes Aufschlussgefäß (C.2.2. d)) zu geben.

ANMERKUNG 1 Bei Proben mit möglicherweise sehr niedrigen oder sehr hohen Cr(VI)-Konzentrationen dürfen auch andere Probenmengen verwendet werden.

- b) Für die Prüfung der Wiederfindungsrate in jeder Matrix ist eine weitere Probe von 2,5 g (oder eine andere gewählte Menge) mit derselben Genauigkeit einzuwägen und in ein zweites sauberes Aufschlussgefäß (C.2.2 d) zu geben. Es ist eine Aufstocklösung (C.3 l) oder (C.3 m) auszuwählen und direkt zur Probe hinzuzufügen.
- c) Zu jeder Probe sind 50 ml Aufschlusslösung (C.3 g) hinzuzufügen, die mit einem Messzylinder (C.2.2 a) abgemessen wurden.
- d) Anschließend sind zu jeder Probe etwa 400 mg  $MgCl_2$ , aufgelöst in 0,5 ml Phosphatpuffer (C.3 e) von 1,0 mol/l, zuzugeben. Die Zugabe von  $MgCl_2$  zur Lösung ist wahlfrei, wenn bei dem angewendeten Analysenverfahren eine Korrektur hinsichtlich einer möglichen verfahrensbedingten Oxidation/Reduktion von Chrom durchgeführt werden kann.

ANMERKUNG 2 Bei Polymerproben, die an die Oberfläche der Aufschlusslösung „aufschwimmen“ können, dürfen zu diesem Zeitpunkt ein bis zwei Tropfen eines Benetzungsmittels (z. B. „Triton X“) hinzugefügt werden, um die Benetzung während des Aufschlusses zu erhöhen. Sämtliche Aufschlussgefäße sind mit Uhrgläschen oder Kunststoffdeckel abzudecken.

- e) Die Proben sind unter ständigem Rühren (C.2.1 b) auf 90 °C bis 95 °C zu erwärmen. Anschließend sind die Proben für mindestens 3 h unter ständigem Rühren bei 90 °C bis 95 °C zu belassen. Nach 3 h ist weiter unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen.
- f) Die Filtration erfolgt über ein 0,45- $\mu$ m-Membranfilter. Das Aufschlussgefäß (C.2.2 d) ist dreimal mit Wasser (C.3 n) zu spülen, wobei die Spülflüssigkeiten auf das Filtrier (C.2.2 e) zu überführen sind. Wenn das Filter bei der Verwendung eines 0,45- $\mu$ m-Membranfilters verstopft, darf zum Vorfiltrieren der Proben großporiges Filterpapier verwendet werden.
- g) Die Innenseite der Saugflasche und die Filterschicht (C.2.2 e) sind mit Wasser (C.3 n) zu spülen, und das Filtrat und die Spülflüssigkeiten sind in ein sauberes 250-ml-Becherglas (C.2.2 a) zu überführen. Die abfiltrierten Feststoffe auf den Filtermembranen (C.2.2 e) sind zur möglichen Verwendung bei der Bewertung von niedrigen Wiederfindungsraten von Matrixaufstockungen mit Cr(VI) aufzubewahren. Die abfiltrierten Feststoffe sind bei  $(4 \pm 2)$  °C zu lagern.
- h) Unter ständigem Rühren und Überwachung des pH-Wertes ist langsam und tropfenweise konzentrierte Salpetersäure (C.3 a) in das 250-ml-Becherglas (C.2.2 a) zu geben. Der pH-Wert der Lösung ist auf  $7,5 \pm 0,5$  einzustellen. Das Rührwerk (C.2.1 b) ist zu entnehmen und abzuspülen, die Spülflüssigkeit ist im Becherglas (C.2.2 a) aufzufangen. Der Inhalt des Becherglases ist quantitativ in einen 100-ml-Messkolben (C.2.2 a) zu überführen, und das Probenvolumen ist mit Wasser (C.3 n) auf 100 ml aufzufüllen. Die Lösung ist gut zu durchmischen. Die aufgeschlossenen Proben sind jetzt fertig für die Analyse.

### **C.5.2 Farbentwicklung und -messung**

- a) 95 ml der zu prüfenden aufgeschlossenen Probenlösung sind in ein sauberes 100-ml-Becherglas (C.2.2 a) zu geben. Langsam ist  $H_2SO_4$ -Lösung (C.3 j) in das Becherglas (C.2.2 a) zu geben, und der pH-Wert der Lösung ist auf  $2,0 \pm 0,5$  einzustellen. Wenn die Lösung klar ist, ist nach C.5.2 d) fortzufahren. Ist die Lösung getrübt, enthält einen flockigen Niederschlag (trübe, flockenartig und nichtkristallin) oder ist gefärbt, ist nach C.5.2 b) vorzugehen.
- b) Ist die Lösung trübe oder enthält einige flockige Niederschläge, ist sie durch ein 0,45- $\mu$ m-Membranfilter (C.2.2 e) oder langsam filtrierendes Filterpapier zu filtrieren. Ist die Probenlösung gefärbt, ist sie durch eine C18-Festphasenkartusche (C.2.2 f) zu filtrieren, bevor Diphenylcarbazidlösung (C.3 k) hinzugefügt wird. Ist die aufgeschlossene Probenlösung nach jedem Filtrationsschritt klar, ist nach C.5.2 d) fortzufahren. Ist die aufgeschlossene Probenlösung nach jedem Filtrationsschritt weiterhin getrübt, ist nach C.5.2 c) fortzufahren.
- c) Jede der aufgeschlossenen Probenlösungen ist quantitativ in einen 100-ml-Messkolben (C.2.2 a) zu überführen und das Volumen bis zur Marke mit Wasser (C.3 n) aufzufüllen. Zum Durchmischen ist mehrere Male umzudrehen. Etwa 5 ml sind aus dem Messkolben zu entnehmen, und es ist ein Extinktionswert aufzuzeichnen, nachdem eine Nulleinstellung des UV-Messgeräts (C.2.1 f) mit dem 0,0- $\mu$ g/ml-Standard vorgenommen wurde. Zu jeder der trüben, aufgeschlossenen Probenlösungen sind 2,0 ml Diphenylcarbazidlösung (C.3 k) hinzuzufügen, alle Probenlösungen sind zu durchmischen, und das Probenvolumen ist jeweils mit Wasser (C.3 n) auf 100 ml aufzufüllen. Zum Durchmischen ist mehrere Male umzudrehen und 5 min bis 10 min zur vollen Farbentwicklung stehen zu lassen. Es ist weiter nach C.5.2 d) zu verfahren.

- d) Die Inhalte der Gefäße sind jeweils quantitativ in einen 100-ml-Messkolben (C.2.2 a)) zu überführen, 2,0 ml Diphenylcarbazidlösung (C.3 k)) sind hinzuzufügen, und das Probenvolumen ist mit Wasser (C.3 n)) auf 100 ml aufzufüllen. Zum Durchmischen ist mehrere Male umzudrehen und 5 min bis 10 min zur vollen Farbentwicklung stehen zu lassen.
- e) Ein geeigneter Anteil der Lösung ist in eine 1-cm-Absorptionsküvette zu überführen, und diese Extinktion ist bei 540 nm mit dem kolorimetrischen Messgerät (C.2.1 f)) zu messen.
- f) Die Ablesewerte der Extinktion der Proben sind durch Subtraktion der Extinktion einer Blindwertprobe, die bei den Verfahren der Farbentwicklung durchgeführt wurde, zu korrigieren. Bei den nach C.5.2 b) filtrierten Lösungen ist die Korrektur der Extinktionswerte durch Subtrahieren des Ablesewertes der Extinktion nach Schritt C.5.2 c) vorzunehmen.
- g) Aus dem korrigierten Extinktionswert ist die vorhandene Cr(VI)-Konzentration durch Vergleich mit der Kalibrierprobe zu bestimmen.

### C.5.3 Erstellung der Kalibrierkurve

- a) Die Cr(VI)-Standardlösung (C.3 i)) ist in abgemessenen Volumen in 10-ml-Messkolben (C.2.2 a)) zu pipettieren, um Cr(VI)-Konzentrationen im Bereich von 0,1 mg/l bis 5,0 mg/l einzustellen, wenn das Volumen aufgefüllt wird. Es sind eine Blindwertprobe und mindestens drei Standardlösungen herzustellen.

ANMERKUNG Es darf ein alternativer Konzentrationsbereich der Standardlösungen angewendet werden, wenn die Cr(VI)-Konzentration in der Probenlösung außerhalb der ursprünglichen Kalibrierprobe liegt. Die Probenlösungen dürfen auch verdünnt werden, wenn sie eine höhere Konzentration aufweisen als die Kalibrierlösung mit der höchsten Konzentration.

- b) Die Farbentwicklung bei den Standardlösungen muss genau so verlaufen wie bei den Verfahren in C.5.2.
- c) Ein geeigneter Anteil der Lösung ist in eine 1-cm-Absorptionsküvette zu überführen, und diese Extinktion ist mit einem kolorimetrischen Messgerät (C.2.1 f)) bei 540 nm zu messen.
- d) Der Ablesewert der Extinktion der Probe ist durch Subtraktion der Extinktion einer Blindprobe zu korrigieren, die während der Farbentwicklung gemessen wurde.
- e) Durch Auftragen der korrigierten Extinktionswerte gegen die Konzentration an Cr(VI) ist eine Kalibrierkurve zu erstellen. Für die Erstellung der Kalibrierkurve kann entweder die lineare Regression oder quadratische Anpassung angewendet werden. Der Korrelationskoeffizient ( $R^2$ ) der Kurve muss größer sein als 0,99, andernfalls muss eine neue Kalibrierkurve erstellt werden.

### C.5.4 Berechnung der Analysenergebnisse

- a) Konzentration an Cr(VI) ( $\mu\text{g/g}$ ) in der Gesamtprobe:

$$C = \frac{A \times D \times F}{S} \quad (\text{C.1})$$

Dabei ist

- $C$  die Cr(VI)-Konzentration, in  $\mu\text{g/g}$ ;
- $A$  die in der aufgeschlossenen Probenlösung beobachtete Konzentration, in  $\mu\text{g/ml}$ ;
- $D$  der Verdünnungsfaktor;
- $F$  das Endvolumen, in ml;
- $S$  die Anfangsmasse der Probe, in g.

- b) Relative prozentuale Abweichung

$$R = \frac{|S - D|}{0,5 \times (S + D)} \times 100 \quad (\text{C.2})$$

Dabei ist

- R* die relative prozentuale Abweichung, in %;
- S* die festgestellte Cr(VI)-Konzentration der ersten Messung der Probe, in µg/g;
- D* die festgestellte Cr(VI)-Konzentration der Wiederholungsmessung der Probe, in µg/g.

ANMERKUNG 1 Eine ähnliche Berechnung, wie in C.5.4 a) aufgeführt, darf ebenfalls angewendet werden, um die Cr(VI)-Konzentration bei der ersten Messung der Probe oder bei den Wiederholungsmessungen zu ermitteln.

c) Wiederfindungsrate des Aufstockmittels

$$SR = \frac{SS - US}{SA} \times 100 \quad (\text{C.3})$$

Dabei ist

- SR* die Wiederfindungsrate des Aufstockmittels, in %;
- SS* die Cr(VI)-Konzentration in der aufgestockten Probe, in µg/g;
- US* die Cr(VI)-Konzentration der nicht aufgestockten Probe, in µg/g;
- SA* die Cr(VI)-Konzentration, eingesetzt in der Aufstocklösung, in µg/g.

ANMERKUNG 2 Eine ähnliche Berechnung, wie in C.5.4 a) aufgeführt, darf ebenfalls angewendet werden, um die Cr(VI)-Konzentration in der aufgestockten Probe oder nicht aufgestockten Probe zu ermitteln.

## C.5.5 Qualitätslenkung

### C.5.5.1 Allgemeines Verfahren

Die Proben sind in Chargen von nicht mehr als 20 Proben zu analysieren, wozu alle Proben wie Blindproben, Wiederholungsproben und Prüfungen zur Wiederfindungsrate des Aufstockmittels zählen. Je Probencharge muss mindestens eine Blindprobe hergestellt und analysiert werden, um zu bestimmen, ob Verunreinigungen oder Memory-Effekte auftreten. Je Charge muss mindestens eine Wiederholungsprobe hergestellt werden. Die Ergebnisse von Wiederholungsproben müssen eine relative prozentuale Abweichung von ≤ 20 % haben oder die Charge muss erneut analysiert werden. Die Kontrollprobe muss eine der folgenden Proben sein:

- a) Entweder ist die Matrixaufstocklösung (C.3 m) einzusetzen, um 50 ml Aufschlusslösung (hergestellt nach C.3 h) aus einem Probenmaterial) aufzustocken oder
- b) es ist das feste Matrixaufstockmittel (C.3 f) einzusetzen, um 50 ml Aufschlusslösung (hergestellt nach C.3 h) aufzustocken. Ein annehmbarer Bereich für die Wiederfindungsrate der Matrixaufstockung muss zwischen 80 % und 120 % liegen, andernfalls muss die Probencharge erneut analysiert werden.

### C.5.5.2 Korrekturverfahren für die Wiederfindungsrate der Matrixaufstockung

Weil dieses Verfahren relativ starken Matrixeffekten unterliegt, ist es notwendig, die Wiederfindungsrate der Matrixaufstockung bei jeder Probe nachzuweisen, die eindeutige Herkunft besitzt. Eindeutiger Ursprung (Quelle) schließt einige der folgenden Fälle ein: unterschiedliche Kundengruppen (selbst bei gleichem Polymer wie vorhergehende Probe); unterschiedliche Fertigungscharge (selbst bei gleichem Polymer wie vorhergehende Probe), unterschiedliches Polymer; unterschiedliche Zusatzstoffe (selbst bei gleichem Polymer wie vorhergehende Probe); alle übrigen Fälle von Veränderungen beim Ursprung der Probe. Die Prüfung der Wiederfindungsrate der Matrixaufstockung beginnt mit der Aufstockung der Probe vor dem Aufschluss, Mitführung der Aufstockung durch den Aufschluss und bis zur Farbentwicklung.

- a) Zu jeder einzelnen Probe muss vor dem Aufschluss eine Matrixaufstockungsprobe analysiert werden. Es ist eine der beiden folgenden Möglichkeiten zu wählen:
  - Die Probe ist mit 1,0 ml Matrixaufstocklösung (C.3 m) oder mindestens dem Zweifachen der Probenkonzentration aufzustocken, je nachdem, welcher Wert größer ist.

- Um die Probenkonzentration zu verdoppeln, ist die Probe durch genaues Einwägen einer minimalen Menge von 1,0 mg PbCrO<sub>4</sub> (C.3 f) oder einer ausreichenden Menge an PbCrO<sub>4</sub> aufzustocken, je nachdem, welcher Wert größer ist.
- b) Die aufgestockte Probe ist durch die Verfahren von Aufschluss und kolorimetrischer Messung, beginnend mit C.4.1, hindurchzubringen.
- c) Der Akzeptanzbereich für die Wiederfindungsrate der Matrixaufstockung muss zwischen 10 % und 125 % betragen oder die Probe muss erneut analysiert werden. Bei einer Wiederfindungsrate < 10 % ist die Menge der Matrixaufstocklösung bei der erneuten Analyse zu verdoppeln. Bei einer Wiederfindungsrate > 125 % ist die Analyse mit der gleichen Menge an Matrixaufstocklösung zu wiederholen. Liegt die Wiederfindungsrate bei der wiederholten Analyse immer noch außerhalb des Bereichs von 10 % bis 125 %, ist das Verfahren für die zu analysierende Probe als nicht anwendbar einzustufen, und das Ergebnis darf nicht angegeben werden.
- d) Wenn die Wiederfindungsrate > 75 % oder < 125 % ist, brauchen das Ergebnis für die Probe und die LOD nicht korrigiert zu werden.
- e) Liegt die Wiederfindungsrate einer Probe zwischen 10 % und 75 %, müssen das Ergebnis und die Nachweisgrenze (LOD) (siehe Abschnitt 6) für die Probe entsprechend der Wiederfindungsrate korrigiert werden, d. h., das Ergebnis ist mit dem Verhältnis 100 %/Wiederfindungsrate der Aufstockung zu multiplizieren. Dann ist die geschätzte LOD für das Verfahren mit dem gleichen Verhältnis zu multiplizieren.
- f) Wenn das wie in C.5.5.2 e) korrigierte Prüfergebnis der Probe größer ist als die in C.5.5.2 e) korrigierte geschätzte LOD, ist das korrigierte Prüfergebnis anzugeben. Andernfalls ist der korrigierte LOD-Wert als Ergebnis für diese Probe anzugeben.

BEISPIEL Bei einer Probe wird eine geschätzte LOD von 2 µg/g Cr(VI) der Probe und eine 50%ige Wiederfindungsrate der Matrixaufstockung angenommen; die korrigierte LOD für diese Prüfprobe ist 2 µg/g × (100 %/50 %) = 4 µg/g. Wenn das Prüfergebnis 100 µg/g beträgt, ist das korrigierte Prüfergebnis 100 µg/g × (100 %/50 %) = 200 µg/g. In diesem Fall ist das aufgezeichnete Ergebnis 200 µg/g.

## C.6 Bestimmung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze des Verfahrens

Abschnitt 4 gibt eine allgemeine Beschreibung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze des Verfahrens. Das folgende experimentelle Verfahren ist durchzuführen, um die Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze für Cr(VI) in Polymeren und elektronischen Bauelementen zu bestimmen.

- a) 2,5 g einer gemahlten (siehe C.4) Polymer- oder Elektronikprobe, von der bekannt ist, dass diese kein Cr(VI) [z. B. VDA-Referenzmaterial vom Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)] oder andere Verbindungen enthält, von denen anzunehmen ist, dass sie bei der Analyse stören können, sind genau einzuwägen und in einem 250-ml-Becherglas (C.2.2 a) unterzubringen. Dieser Schritt ist mindestens fünfmal zu wiederholen.
- b) Der Inhalt jedes dieser Bechergläser (C.2.2 a) ist mit 10 µg Cr(VI) aufzustocken, indem 100 µl Matrixaufstocklösung (siehe C.3 m) verwendet werden.
- c) Zu befolgen ist das in C.5.1 beschriebene Prüfverfahren (ausgenommen C.5.1 b), C.5.2 und C.5.3).
- d) Die Cr(VI)-Konzentration (in µg/g) ist wie in C.5.4 a) angegeben zu berechnen und die prozentuale Wiederfindungsrate des aufgestockten Cr(VI) bei jeder der Proben zu ermitteln.

$$SR = \frac{C \times M}{SA} \times 100 \quad (C.4)$$

Dabei ist

*SR* die Wiederfindungsrate des aufgestockten Cr(VI), in %;

*C* die gemessene Konzentration, in µg/g;

*M* die Masse der Probe, in g;

*SA* die Aufstockmenge (10 µg).

Bei jeder der Proben muss die prozentuale Wiederfindungsrate an Cr(VI) zwischen 70 % und 125 % liegen. Wenn die Wiederfindungsrate bei jeder dieser Wiederholungsanalysen außerhalb dieser Grenzwerte liegt, müssen die gesamte Extraktion und das Analysenverfahren wiederholt werden.

- e) Die Nachweisgrenze des Verfahrens lässt sich durch Berechnen der Standardabweichung  $s$  bei den Wiederholungsanalysen (mindestens sechs Analysen) ermitteln. Die Standardabweichung  $s$  wird dann mit dem Student'schen  $t$ -Wert für die Gesamtzahl der Wiederholungsanalysen ( $n$ ) bei  $n - 1$  Freiheitsgraden multipliziert. Eine Übersicht von Student'schen  $t$ -Werten für 6 bis 10 Wiederholungsanalysen ist Tabelle C.1 zu entnehmen.

BEISPIEL Für 6 Wiederholungsanalysen und  $6 - 1$  Freiheitsgrade wäre der  $t$ -Wert 3,36.

ANMERKUNG Sämtliche Analysen für die Berechnung der MDL sollten aufeinanderfolgend sein.

**Tabelle C.1 – Nachweisgrenze des Verfahrens =  $t \times s_{n-1}$**

| Anzahl an Proben | Student'sche $t$ -Statistik<br>(99 % Vertrauensniveau) |
|------------------|--|
| 6                | 3,36   |
| 7                | 3,14   |
| 8                | 3,00   |
| 9                | 2,90   |
| 10               | 2,82   |

- f) Die Bestimmungsgrenze ist durch Multiplizieren der Nachweisgrenze des Verfahrens mit einem Faktor von 5 zu ermitteln.

Die Nachweisgrenze und die Bestimmungsgrenze des Verfahrens werden von Labor zu Labor unterschiedlich sein. Im Allgemeinen hat es sich erwiesen, dass sich mit dieser Verfahrensweise eine Nachweisgrenze des Verfahrens von  $2 \mu\text{g/g}$  (Bestimmungsgrenze des Verfahrens von  $10 \mu\text{g/g}$ ) erreichen lässt.

## C.7 Auswertung des Verfahrens

Bei einem während der Entwicklung dieses Verfahrens von der WG3 des IEC TC 111 organisierten internationalen Ringversuch (IIS) wurde festgestellt, dass die Cr(VI)-Extraktion von der Probenmatrix massiv beeinträchtigt wird. Die Eignung dieses Verfahrens ist deshalb unterschiedlich und hängt von der jeweiligen Zusammensetzung der Matrix der zu prüfenden Probe ab. Die Ergebnisse des Ringversuchs wiesen eine Vielzahl an Ergebnissen für drei Polymerarten mit Konzentrationsniveaus an Cr(VI) zwischen  $250 \mu\text{g/g}$  und  $1\,100 \mu\text{g/g}$  auf. Ergebnisse für ein PVC-Material ergaben eine Vergleichbarkeit von bis zu 3,9 % relativer Standardabweichung und zwischen sechs Labors eine Wiederfindungsrate für Cr(VI) von etwa 70 %. Bei einem als zertifiziertes Referenzmaterial erhältlichen ABS-Material betrug die Vergleichbarkeit etwa 13 % relative Standardabweichung und die Cr(VI)-Wiederfindungsrate etwa 27 %. Ergebnisse für ein EVAC/PE-Material ergaben keine messbare Wiederfindungsrate.

## Anhang D (informativ)

### Praktische Anwendung des Screenings mit Röntgenfluoreszenzspektrometrie (XRF)

#### D.1 Einleitung

Dieser Anhang enthält allgemeine Angaben zur Unterstützung der praktischen Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens. Manche Hersteller stellen möglicherweise mit dem Messgerät eine umfangreich erklärende Standardarbeitsanweisung (SOP) zur Verfügung. Die Befolgung der in einem derartigen Dokument enthaltenen Empfehlungen sichert dem Anwender die bestmögliche Qualität des Analyseergebnisses.

#### D.2 Matrix und störende Einflüsse

Als allgemeine Orientierungshilfe wird der Anwender dieses Verfahrens darüber in Kenntnis gesetzt, dass Einschränkungen bei Korrekturen hinsichtlich spektraler Störungen und Matrixabweichungen von Material zu Material die Empfindlichkeit, Nachweisgrenze oder Genauigkeit jedes Analyten beträchtlich beeinflussen können. Die folgende Auflistung erfasst die bekanntesten Kernpunkte:

- a) Die Intensität der charakteristischen Strahlung des Elements in der Probe wird vom Prozess der Streuung der Anregungsstrahlung, der zum spektralen Untergrund beiträgt, nachteilig beeinflusst. Außerdem treten zwei Einflussgrößen in Erscheinung:
  - 1) Absorption der Anregungsstrahlung und Fluoreszenzstrahlung durch den Analyten und andere Elemente (Matrix) in der Probe.
  - 2) Sekundärstrahlung (Erhöhung) des Analyten durch andere Elemente in der Probe.
- Polymere: Bei Polymerproben stammt der Matrixeinfluss auf die charakteristische Röntgenintensität von:
  - der Streuung (hauptsächlich inkohärent) der Primärstrahlung, die beträchtlich zum spektralen Untergrund beiträgt;
  - der Absorption der Fluoreszenzstrahlung hauptsächlich durch Cl in PVC durch zusätzliche Elemente wie Ca, Ti, Zn, Sn und solche Elemente wie Br und Sb, die von Flammhemmern stammen;
  - Sekundärstrahlung durch Elemente wie Sb, Sn und Br;
  - manchen leistungsstarken WDXRF-Spektrometern (> 500 W), die die Oberfläche einer Polymerprobe verändern können, wenn sie über einen längeren Zeitraum der Strahlung ausgesetzt wird. In diesem Fall muss immer eine neue Probe verwendet werden.
- Metalle: In Metallproben spielt die Streuung der Primärstrahlung, solange noch vorhanden, keine wichtige Rolle. Der Matrixeffekt wird hauptsächlich durch Absorption und Auswirkungen der Sekundärstrahlung verursacht. Das ist bei jeder Metallmatrix unterschiedlich. Die folgende Auflistung enthält einige typische Elemente in verschiedenen Matrices:
  - Eisenlegierungen: Fe, Cr, Ni, Nb, Mo, W.
  - Aluminiumlegierungen: Al, Mg, Si, Cu, Zn.
  - Kupferlegierungen: Cu, Zn, Sn, Pb, Mn, Ni, Co.
  - Weichlotlegierungen: Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, Bi, Ag.
  - Zinklegierungen: Zn, Al.
  - Edelmetalllegierungen: Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Cu, Zn.
  - Andere Metalle wie Ti und Mg.
- Elektronik: Im Prinzip alle unter Polymere und Metalle beschriebenen Auswirkungen.

- b) Zusätzlich kann die Intensität der charakteristischen Strahlung des Elements in der Probe von Interferenzlinien beeinflusst werden, die von anderen in der Probe enthaltenen Elementen stammen. Bei den Zielelementen kann das bei folgenden typisch sein:
- Cd: Störungen möglich von Br, Pb, Sn, Ag und Sb;
  - Pb: Störungen möglich von Br, As, Bi;
  - Hg: Störungen möglich von Br, Pb, Bi, Au und Ca und Fe, wenn die Proben Ca und Fe in hohen Konzentrationen enthalten;
  - Cr: Störungen möglich von Cl;
  - Br: Störungen möglich von Fe, Pb und Hg. Bei seltenen Gelegenheiten können Störungen von Al möglich sein, wenn die  $BrL_{\alpha}$ -Linie zur Analyse von Br ausgewählt wird.
- c) Einfluss von Matrixeffekten auf die LOD.

**Tabelle D.1 – Effekt der Matrixzusammensetzung auf die Nachweisgrenze einiger überwachter Elemente**

| Element/Analyt | Reines Polymer | Polymer mit $\geq 2\%$ Sb, ohne Br | Polymer mit $\geq 2\%$ Br, ohne Sb |
|----------------|----------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Cadmium        | A              | $\sim A \rightarrow 2A$            | $\geq 2A$                          |
| Blei           | B              | $\sim 2B$                          | $\geq 3B$                          |

ANMERKUNG 1 Wenn A und B die Nachweisgrenzen (LOD) für Cd und Pb in einem reinen Polymer sind, dann sind die Nachweisgrenzen in komplizierteren Matrices als ein Vielfaches von A und B anzugeben, wie in Tabelle D.1 ersichtlich.

ANMERKUNG 2 Die Angaben in Tabelle D.1 sind nur als Orientierungshilfe aufgeführt; die tatsächlichen Nachweisgrenzen für Zielanalyte sind bei jedem angewendeten Messgerät und für die Analysenbedingungen/-parameter spezifisch.

### D.3 Auswertung der Ergebnisse

Für jeden Analyt muss der Analytiker ein Unsicherheitsbudget mit einer Abschätzung der erweiterten Unsicherheit  $U$ , angegeben als ein ausgesuchtes Vertrauensniveau, erstellen. Mit dem Wert für  $U$  und dem maximal zulässigen Niveau  $L$  des Stoffes kann der Analytiker jede Probe einstufen als:

- a) „UNTER dem GRENZWERT“ – Wenn die Ergebnisse  $R_i$  der quantitativen Analyse bei allen Analyten geringer sind als die nach Gleichung (D.1) berechneten Werte  $P_i$ , ist das Ergebnis der Probe „UNTER dem GRENZWERT“.

$$P_i = L_i - U_i \quad (D.1)$$

Dabei stellt „i“ jeden Analyten dar.

- b) „ÜBER dem GRENZWERT“ – Wenn die Ergebnisse  $R_i$  der quantitativen Analyse für einen einzelnen Analyten höher sind als die nach Gleichung (D.2) berechneten Werte  $F_i$ , ist das Ergebnis der Probe „ÜBER dem GRENZWERT“.

$$F_i = L_i + U_i \quad (D.2)$$

ANMERKUNG 1 Im Falle der geltenden Gesetzgebung, die anstelle von Br und Cr PBB/PBDE und Cr(VI) beschränken, sind die XRF-Bestimmungen von Br und Cr die Ausnahmefälle. Wenn die quantitativen Ergebnisse für die Elemente Br und/oder Cr höher sind als der Grenzwert (für Br basierend auf der Stöchiometrie von Br in den meisten Kongeneren von PBB/PBDE), ist die Probe „ergebnislos“ und sogar dann, wenn die quantitativen Ergebnisse für alle übrigen Analyte „unter dem Grenzwert“ liegen.

c) „ERGEBNISLOS“ – Wenn das Ergebnis  $R_i$  der quantitativen Analyse für einen einzelnen Analyten in einer Probe im Bereich zwischen  $P_i$  und  $F_i$  liegt, ist die Prüfung für diese Probe „ergebnislos“.

- Der Wert  $L$  ist festgelegt durch die Beschränkungen, die angewendet werden, um die Akzeptanz des Materials im Produkt zu beurteilen. Wenn die in den maßgebenden Beschränkungen aufgeführten Materialien in elementarer Form vorliegen, muss  $L$  direkt von den maßgebenden Beschränkungen entnommen werden. Liegt das in den maßgebenden Beschränkungen angegebene Material als Verbindung vor, muss der Wert für  $L$  mit dem gravimetrischen Faktor für das mittels XRF in der chemischen Zielverbindung zu bestimmende Element berechnet werden.
- Der oben angegebene Wert für  $U$  bezeichnet einen Schätzwert, der mit der XRF-Bestimmung jedes Analyten zusammenhängt, d. h.,  $U$  ist bei jeder Analytkombination, jedem Probenherstellungsverfahren, jeder Kalibrierung und jedem Spektrometer unterschiedlich. Anleitungen zur Abschätzung der Unsicherheit sind ISO/IEC Guide 98 zu entnehmen.

ANMERKUNG 2 Der Anwender darf einen Wert wählen, um  $U$  auf der Basis eines gewünschten Sicherheitsspielraums zu ersetzen. Es wird jedoch empfohlen, Anstrengungen hinsichtlich der Abschätzung von  $U$  zu unternehmen, um sicherzustellen, dass dieser Wert kleiner als oder gleich dem gewählten Sicherheitsspielraum ist.

d) Beispielschema für die Interpretation von Ergebnissen bei angegebenen Probengrenzwerten sind in Tabelle D.2 angegeben.

- Für die Zwecke dieses Beispiels wurde ein einheitlicher Satz an Grenzwerten von interessierenden Stoffen vorausgesetzt. Die Grenzwerte für Cd sind 100 mg/kg und für Pb, Hg und Cr 1 000 mg/kg. Die Berechnung des Grenzwerts für Br beruht auf der Stöchiometrie von Br in den häufigsten Kongeneren von PBB/PBDE und deren Grenzwert von 1 000 mg/kg. Die „Aktionsschwellenwerte“ des Verfahrens wurden für dieses Screening-Verfahren mit einem Sicherheitsspielraum von 30 % (50 % bei Verbundwerkstoffen) festgelegt.
- Eine „UNTER dem GRENZWERT“(BL)- oder „ÜBER dem GRENZWERT“(OL)-Bestimmung wird auf 30 % (50 % bei Verbundwerkstoffen) weniger als oder mehr als der Grenzwert festgelegt. Die Sicherheitsspielräume wurden auf der Grundlage vieler Erfahrungswerte von Fachwissenschaftlern und Fachleuten in der Industrie vereinbart. Weitere Erläuterungen zu dieser Vorgehensweise zur Abschätzung der Unsicherheit (hier übersetzt als „Sicherheitsspielraum“) sind 6.6 c) zu entnehmen.
- Das Symbol „X“ markiert den Bereich, in dem weitere Untersuchungen notwendig sind.
- Der Ausdruck „ $3\sigma$ “ gibt die Wiederholbarkeit des Analysenprogramms beim Aktionsschwellenwert an, wobei  $\sigma$  als Standardabweichung eines typischen Beispiels mit dem Gehalt der gefährlichen Stoffe in Nähe der interessierenden Grenzwerte ist (siehe Verifizierung der Spektrometerleistung 6.5.4). Die Wiederholbarkeit wird anstelle des gebräuchlicheren „ $2\sigma$ “-95%-Vertrauensniveaus als „ $3\sigma$ “-99,7%-Vertrauensniveau angegeben. Das 99,7%-Vertrauensniveau lässt zu, dass bei dem Verfahren weniger „falsch negative Fehler“ hervorgebracht werden.

ANMERKUNG 3 Die Nachweisgrenze des Messgeräts sollte unter dem „Aktionsschwellenwert“ liegen und nach der Anmerkung in 6.5.4 d) angewendet werden.

**Tabelle D.2 – Screening-Grenzwerte für gefährliche Stoffe in verschiedenen Matrices, in mg/kg**

| Element | Polymere   | Metalle  | Verbundwerkstoffe                                      |
|---------|--|--|--|
| Cd      | $BL \leq (70-3\sigma) < X < (130+3\sigma) \leq OL$     | $BL \leq (70-3\sigma) < X < (130+3\sigma) \leq OL$     | $LOD < X < (150+3\sigma) \leq OL$                      |
| Pb      | $BL \leq (700-3\sigma) < X < (1\ 300+3\sigma) \leq OL$ | $BL \leq (700-3\sigma) < X < (1\ 300+3\sigma) \leq OL$ | $BL \leq (500-3\sigma) < X < (1\ 500+3\sigma) \leq OL$ |
| Hg      | $BL \leq (700-3\sigma) < X < (1\ 300+3\sigma) \leq OL$ | $BL \leq (700-3\sigma) < X < (1\ 300+3\sigma) \leq OL$ | $BL \leq (500-3\sigma) < X < (1\ 500+3\sigma) \leq OL$ |
| Br      | $BL \leq (300-3\sigma) < X$                            |  | $BL \leq (250-3\sigma) < X$                            |
| Cr      | $BL \leq (700-3\sigma) < X$                            | $BL \leq (700-3\sigma) < X$                            | $BL \leq (500-3\sigma) < X$                            |

#### D.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der IIS2 bezogen auf das XRF-Verfahren

An einem Ringversuch (IIS2) nahmen von IEC TC111 WG3 ausgewählte ehrenamtliche Labors teil, um die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens zu bestimmen. Die zur Verfügung gestellten CRM-Forschungsproben (zertifizierte Referenzmaterialien) von bekannter Zusammensetzung und die realen Proben wurden nach den in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren analysiert. Die für diese Prüfungen eingesetzten Messgeräte reichten vom ED-XRF oder WD-XRF über tragbare Tischgeräte bis hin zu in der Hand gehaltenen XRF-Analysatoren. Die Proben wurden unbehandelt analysiert. Bei allen Proben wurde Homogenität vorausgesetzt, obwohl diese Annahme nur bei den CRM-Forschungsproben bestätigt wurde. Besonders bedenklich war die Homogenität von gemahlene Leiterplatten (F20 und F21).

Die [Tabellen D.3 bis D.7](#) bilden eine detaillierte Zusammenfassung der Ergebnisse für jeden geprüften Stoff und jedes Material, die für die Bewertung dieses XRF-Verfahrens gewonnen wurden. Diese Ergebnisse unterstützen die in [6.7](#) formulierten Schlussfolgerungen hinsichtlich der Leistungsfähigkeit des Verfahrens (XRF).

**Tabelle D.3 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und Wiederfindungsraten für Blei**

| Probennummer | Probenbeschreibung                            | Zertifizierter Wert von Pb | Mittelwert von Pb                            | Standardabweichung | Wiederfindungsrate <sup>a)</sup> | Bereich der Wiederfindungsrate | Gesamtanzahl an Datensätzen <sup>b)</sup> | Anzahl der verwendeten Datensätze <sup>b)</sup> |
|--------------|---|----------------------------|--|--------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|---|
|              |   | mg/kg                      | mg/kg  | mg/kg              | %                                | %                              |   |   |
| IIS2-C10     | EC 680 (Polyethylen)                          | 107,9                      | 115  | 20                 | 107                              | 91 – 152                       | 10  | 10  |
| IIS2-C11     | EC 681 (Polyethylen)                          | 13,8                       | 18   | 10                 | 132                              | 92 – 278                       | 10  | 8   |
| IIS2-C12     | NMIJ CRM 8112-a (Acrylnitril-Butadien-Styren) | 108,9                      | 95   | 15                 | 87                               | 66 – 110                       | 13  | 12  |
| IIS2-C13     | NMIJ CRM 8113-a (Acrylnitril-Butadien-Styren) | 1 084                      | 952  | 156                | 88                               | 67 – 106                       | 13  | 12  |
| IIS2-F22     | BCR 126 (Bleikristallglas)                    | 240 000                    | 232 192                                      | 58 270             | 97                               | 62 – 129                       | 5   | 4   |
| IIS2-D14     | NIST SRM 2166 (niedriglegierter Stahl)        | 30                         | ND <sup>c)</sup>                             |                    |                                  |                                | 5   | 0   |
| IIS2-D15     | NIST SRM 855a (Aluminiumgusslegierung)        | 190                        | 187  | 50                 | 98                               | 64 – 122                       | 6   | 3   |
| IIS2-D16     | NIST SRM 87a (Silicium-Aluminium-Legierung)   | 930                        | 1 021  | 269                | 110                              | 73 – 150                       | 11  | 7   |
| IIS2-D18     | MBH CRM 74X CA4 (Zinnbasislegierung)          | 174                        | ND <sup>c)</sup><br>(reichte von 60 bis 377) |                    |                                  |                                | 9   | 4   |
| IIS2-F20     | Reale Probe (gemahlene PWB)                   | 23 000                     | 18 735                                       | 5 897              | 81                               | 54 – 87                        | 6   | 4   |
| IIS2-F21     | Reale Probe (gemahlene PWB)                   | 22 000                     | 7 991  | 1 931              | 36                               | 23 – 44                        | 5   | 4   |

a) Die Wiederfindungsrate ist festgelegt als das Verhältnis der tatsächlich gemessenen Analytkonzentration zu der voraussichtlichen Konzentration, multipliziert mit 100 %. Oder anders ausgedrückt, sie stellt die Ungenauigkeit der Ergebnisse dar.

b) Jeder Datensatz repräsentiert gewöhnlich drei Wiederholungsanalysen der Probe.

c) ND bedeutet „nicht nachgewiesen“.

**Tabelle D.4 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und Wiederfindungsraten für Quecksilber**

| Probennummer | Probenbeschreibung                            | Zertifizierter Wert von Hg | Mittelwert von Hg | Standardabweichung | Wiederfindungsrate <sup>a)</sup> | Bereich der Wiederfindungsrate | Gesamtanzahl an Datensätzen <sup>b)</sup> | Anzahl der verwendeten Datensätze <sup>b)</sup> |
|--------------|---|----------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|---|
|              |   | mg/kg                      | mg/kg             | mg/kg              | %                                | %                              |   |   |
| IIS2-C10     | EC 680 (Polyethylen)                          | 25,3                       | 25                | 11                 | 100                              | 0 – 146                        | 10  | 8   |
| IIS2-C11     | EC 681 (Polyethylen)                          | 4,5                        | 4                 | 3                  | 89                               | 0 – 133                        | 10  | 5   |
| IIS2-C12     | NMIJ CRM 8112-a (Acrylnitril-Butadien-Styren) | 100                        | 92                | 15                 | 92                               | 67 – 117                       | 13  | 12  |
| IIS2-C13     | NMIJ CRM 8113-a (Acrylnitril-Butadien-Styren) | 941,5                      | 893               | 109                | 95                               | 80 – 120                       | 13  | 12  |

a) Die Wiederfindungsrate ist festgelegt als das Verhältnis der tatsächlich gemessenen Analytkonzentration zu der voraussichtlichen Konzentration, multipliziert mit 100 %. Oder anders ausgedrückt, sie stellt die Ungenauigkeit der Ergebnisse dar.

b) Jeder Datensatz repräsentiert gewöhnlich drei Wiederholungsanalysen der Probe.

**Tabelle D.5 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und Wiederfindungsraten für Cadmium**

| Probennummer | Probenbeschreibung                            | Zertifizierter Wert von Cd | Mittelwert von Cd | Standardabweichung | Wiederfindungsrate <sup>a)</sup> | Bereich der Wiederfindungsrate | Gesamtanzahl an Datensätzen <sup>b)</sup> | Anzahl der verwendeten Datensätze <sup>b)</sup> |
|--------------|---|----------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|---|
|              |   | mg/kg                      | mg/kg             | mg/kg              | %                                | %                              |   |   |
| IIS2-C10     | EC 680 (Polyethylen)                          | 140,8                      | 133               | 19                 | 94                               | 78 – 116                       | 10  | 9   |
| IIS2-C11     | EC 681 (Polyethylen)                          | 21,7                       | 20                | 5                  | 91                               | 65 – 124                       | 10  | 9   |
| IIS2-C12     | NMIJ CRM 8112-a (Acrylnitril-Butadien-Styren) | 10,77                      | 16                | 13                 | 155                              | 90 – 500                       | 13  | 10  |
| IIS2-C13     | NMIJ CRM 8113-a (Acrylnitril-Butadien-Styren) | 106,9                      | 92                | 13                 | 86                               | 72 – 111                       | 13  | 9   |
| IIS2-D18     | CRM „MBH“ (Zinnbasis-legierung)               | 3,3                        | ND <sup>c)</sup>  |                    |                                  |                                | 8   | 0   |

a) Die Wiederfindungsrate ist festgelegt als das Verhältnis der tatsächlich gemessenen Analytkonzentration zu der voraussichtlichen Konzentration, multipliziert mit 100 %. Oder anders ausgedrückt, sie stellt die Ungenauigkeit der Ergebnisse dar.

b) Jeder Datensatz repräsentiert gewöhnlich drei Wiederholungsanalysen der Probe.

c) ND bedeutet „nicht nachgewiesen“.

**Tabelle D.6 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und Wiederfindungsraten für Chrom**

| Probennummer | Probenbeschreibung                            | Zertifizierter Wert von Cr | Mittelwert von Cr                            | Standardabweichung | Wiederfindungsrate <sup>a)</sup> | Bereich der Wiederfindungsrate | Gesamtanzahl an Datensätzen <sup>b)</sup> | Anzahl der verwendeten Datensätze <sup>b)</sup> |
|--------------|---|----------------------------|--|--------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|---|
|              |   | mg/kg                      | mg/kg  | mg/kg              | %                                | %                              |   |   |
| IIS2-C10     | EC 680 (Polyethylen)                          | 114,6                      | 134  | 38                 | 117                              | 61 – 182                       | 10  | 10  |
| IIS2-C11     | EC 681 (Polyethylen)                          | 17,7                       | 20   | 6                  | 112                              | 68 – 185                       | 10  | 7   |
| IIS2-C12     | NMIJ CRM 8112-a (Acrylnitril-Butadien-Styren) | 27,87                      | <u>125<sup>c)</sup></u>                      | 42                 | <u>448</u>                       |                                | 13  | 13  |
| IIS2-C13     | NMIJ CRM 8113-a (Acrylnitril-Butadien-Styren) | 269,5                      | <u>1 016<sup>c)</sup></u>                    | 303                | <u>377</u>                       |                                | 13  | 13  |
| IIS2-F22     | BAM S004 (Glas)                               | 94                         | 77   | 32                 | 82                               | 50 – 110                       | 3   | 2   |
| IIS2-D14     | SRM 2166 (niedrig legierter Stahl)            | 240                        | ND <sup>d)</sup><br>(reichte von ND bis 827) |                    |                                  |                                | 5   | 0   |
| IIS2-D15     | SRM 855a (Aluminiumgusslegierung)             | 130                        | ND <sup>d)</sup><br>(reichte von 89 bis 890) |                    |                                  |                                | 5   | 0   |
| IIS2-D16     | SRM 87a (Silicium-Aluminium-Legierung)        | 1 100                      | 1 107  | 450                | 110                              | 55 – 152                       | 11  | 4   |

a) Die Wiederfindungsrate ist festgelegt als das Verhältnis der tatsächlich gemessenen Analytkonzentration zu der voraussichtlichen Konzentration, multipliziert mit 100 %. Oder anders ausgedrückt, sie stellt die Ungenauigkeit der Ergebnisse dar.

b) Jeder Datensatz repräsentiert gewöhnlich drei Wiederholungsanalysen der Probe.

c) Die unterstrichenen Ergebnisse bei den Proben C12 und C13 sind nur zur Information. Bei beiden Beispielen waren die von den Labors angegebenen Cr-Ergebnisse um einen Faktor von etwa vier größer als zertifiziert. Der Grund dafür wurde nicht festgestellt.

d) ND bedeutet „nicht nachgewiesen“.

**Tabelle D.7 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und Wiederfindungsraten für Gesamt-Brom**

| Probennummer | Probenbeschreibung   | Zertifizierter Wert von Br | Mittelwert von Br | Standardabweichung | Wiederfindungsrate <sup>a)</sup> | Bereich der Wiederfindungsrate | Gesamtanzahl an Datensätzen <sup>b)</sup> | Anzahl der verwendeten Datensätze <sup>b)</sup> |
|--------------|--|----------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|---|
|              |  | mg/kg                      | mg/kg             | mg/kg              | %                                | %                              |   |   |
| IIS2-C10     | EC 680 (Polyethylen)   | 808                        | 826               | 90                 | 102                              | 70 – 125                       | 10  | 8   |
| IIS2-C11     | EC 681 (Polyethylen)   | 98                         | 90                | 13                 | 92                               | 65 - 102                       | 10  | 8   |
| IIS2-A01     | HIPS (hochschlagfestes Polystyren), zur Verfügung gestellte Forschungsprobe                    | 99 138                     | 104 976           | 15 353             | 105                              | 84 – 124                       | 12  | 5   |
| IIS2-A02     | HIPS (hochschlagfestes Polystyren), zur Verfügung gestellte Forschungsprobe                    | 100 050                    | 116 007           | 10 053             | 116                              | 100 – 125                      | 12  | 5   |
| IIS2-A03     | ABS (Acrylnitril-Butadien-Styren), zur Verfügung gestellte Forschungsprobe                     | 116 800                    | 118 817           | 29 351             | 102                              | 69 – 123                       | 6   | 5   |
| IIS2-A04     | ABS (Acrylnitril-Butadien-Styren), zur Verfügung gestellte Forschungsprobe                     | 118 400                    | 127 856           | 32 346             | 108                              | 90 – 131                       | 6   | 5   |
| IIS2-A05     | PC/ABS (Polycarbonat und Acrylnitril-Butadien-Styren), zur Verfügung gestellte Forschungsprobe | 800                        | 995               | 90                 | 124                              | 114 – 136                      | 4   | 3   |
| IIS2-A06     | PC/ABS (Polycarbonat und Acrylnitril-Butadien-Styren), zur Verfügung gestellte Forschungsprobe | 2 400                      | 3 034             | 467                | 126                              | 111 – 148                      | 4   | 3   |

a) Die Wiederfindungsrate ist festgelegt als das Verhältnis der tatsächlich gemessenen Analytkonzentration zu der voraussichtlichen Konzentration, multipliziert mit 100 %. Oder anders ausgedrückt, sie stellt die Ungenauigkeit der Ergebnisse dar.

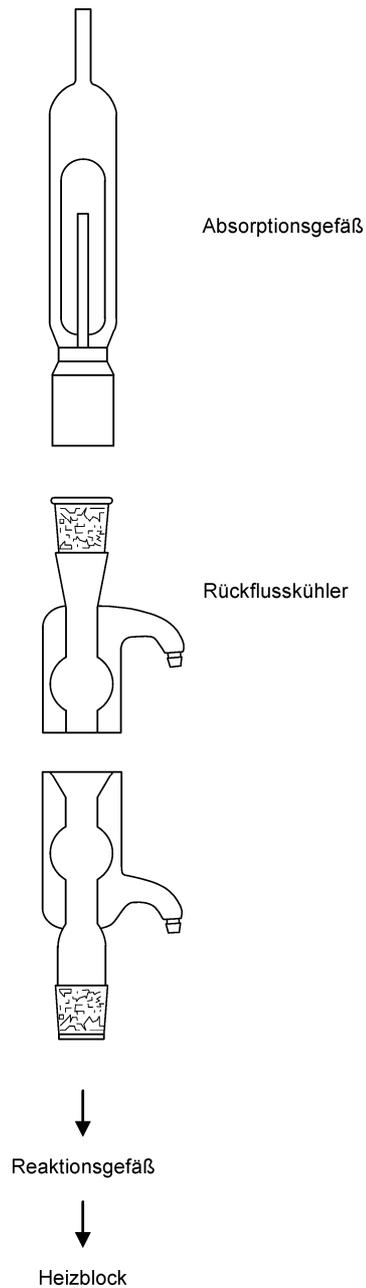
b) Jeder Datensatz repräsentiert gewöhnlich drei Wiederholungsanalysen der Probe.

## Anhang E (informativ)

### Praktische Anwendung der Bestimmung von Quecksilber in Polymeren, Metallen und Elektronik mit CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES und ICP-MS

#### E.1 Ausrüstung

Das Nachstehende ist ein Beispiel eines angewendeten Geräts.



**Bild E.1 – Heizbares Aufschlussgefäß, ausgestattet mit Reaktionsgefäß, Rückflusskühler  
und Absorptionsgefäß**

**Tabelle E.1 – Programm für den Mikrowellenaufschluss von Proben  
 (Ausgangsleistung für fünf Gefäße)**

| Schritt           | Zeit<br>min | Ausgangsleistung<br>W | Druck begrenzt auf<br>MPa |
|-------------------|-------------|-----------------------|---------------------------|
| 1                 | 5           | 400                   | 3,5                       |
| 2                 | 5           | 600                   | 3,5                       |
| 3                 | 12          | 800                   | 3,5                       |
| 4                 | 20          | 800                   | 4,0                       |
| 5                 | 3           | 500                   | 4,0                       |
| Belüftungsschritt | 20          | 0                     | –                         |

## E.2 Geräteparameter

Die aufgeführten Geräteparameter sind Beispiele für anwendbare Geräteparameter, die unterschiedlich sein können, weil einzelne Geräte möglicherweise andere Parameter benötigen. Die Anwendung der aufgeführten Wellenlängen und Masse-Ladungs-Verhältnisse wird dringend empfohlen; die Auswahl anderer Parameter in diesem Zusammenhang kann zu falschen Ergebnissen führen.

- a) CV-AAS
- Lichtquelle: Elektrodenlose Entladungs- oder Hohlkathodenlampe
  - Wellenlänge: 253,7 nm
  - spektrale Bandbreite: 0,7 nm
  - Spülgas: N<sub>2</sub> oder Ar
- b) CV-AFS
- Quelle: Hg-Hohlkatodenlampe, Stromstärke: 30 mA, Wellenlänge: 253,7 nm
  - Detektorvorspannung: –360 V
  - Ofentemperatur: 800 °C
  - Argonstrom-Trärgas: 0,6 l/min, Schutzgas: 1,0 l/min
  - Waschflüssigkeit: 6%ige (m/m) HNO<sub>3</sub>
- c) ICP-OES
- Wellenlänge für Hg: 194,227 nm
  - Leistung des Hochfrequenzgenerators: 1 150 W
  - Frequenz des Hochfrequenzgenerators: 27,12 MHz
  - Argondruck: 0,16 MPa
  - Argonstrom-Trärgas: Kühlgas: 14 l/min, Hilfsgas: 0,5 l/min
  - Probenzufuhr: 1,6 ml/min
- d) ICP-MS
- Masse-Ladungs-Verhältnisse für Hg:  $m/z = 199, 200, 201, 202$
  - Leistung des Hochfrequenzgenerators: 1 200 W
  - Frequenz des Hochfrequenzgenerators: 27,12 MHz
  - Argondruck: 0,28 MPa
  - Argonstrom-Trärgas: Kühlgas: 16 l/min, Hilfsgas: 1,0 l/min

ANMERKUNG Vor der Messung sollten alle Bedingungen optimiert werden; Plasmafackel: Abtasttiefe (Messgenauigkeit), horizontal, vertikal; Linsen.

## Anhang F (informativ)

### Praktische Anwendung der Bestimmung Blei und Cadmium in Polymeren mit ICP-OES, ICP-MS und AAS

#### F.1 ICP-OES

Tabelle F.1 – Spektrale Störungen bei den Wellenlängen von Cadmium und Blei

|    | Cd         | Cd         | Cd         | Cd         | Pb         | Pb         | Pb         | Pb         |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|    | 214,439 nm | 226,502 nm | 228,802 nm | 361,051 nm | 217,000 nm | 220,353 nm | 261,417 nm | 283,305 nm |
| Ag | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| As | ++         | +          | +++        | +          | +          | +          | +          | +          |
| Au | +          | +          | ++         | +          | +          | +          | +          | +++        |
| B  | +          | +          | +          | +++        | +          | +          | ++         | +          |
| Ca | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| Co | +          | ++         | +++        | +++        | ++         | +++        | +++        | ++         |
| Cr | +          | +          | +          | +          | +          | +          | ++         | +          |
| Cu | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | ++         |
| Eu | +          | +          | +          | +++        | ++         | +          | +++        | +++        |
| Ga | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| Ge | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| In | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| Ir | ++         | ++         | ++         | ++         | +++        | +++        | +++        | +++        |
| Mg | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | ++         |
| Mn | +          | +          | +          | +++        | +          | ++         | +++        | +          |
| Mo | ++         | +          | +          | +++        | ++         | +          | ++         | +++        |
| Ni | +          | +          | ++         | +++        | +++        | ++         | +          | +          |
| Pd | +          | +          | +          | +          | +          | +++        | +          | +          |
| Pt | +++        | +          | ++         | +          | +          | +          | +          | +          |
| Re | ++         | ++         | +          | +++        | ++         | +++        | ++         | +++        |
| Ru | ++         | +          | ++         | +          | ++         | +          | +++        | +          |
| Sb | ++         | +          | +          | +          | ++         | +          | +          | +          |
| Sc | +          | +          | +++        | ++         | ++         | ++         | +++        | ++         |
| Sn | +          | +          | +          | +          | ++         | +          | +          | ++         |
| V  | +          | +          | ++         | +++        | ++         | ++         | ++         | +          |
| W  | ++         | ++         | ++         | ++         | +++        | +          | +++        | ++         |
| Zn | +          | +          | +          | +          | +++        | +          | +          | +          |
| Al | +          | +          | +          | +          | +++        | +++        | +          | ++         |
| Ti | +          | +          | +          | ++         | +          | +++        | +          | ++         |
| Fe | +++        | +++        | +          | ++         | +++        | ++         | +++        | +++        |
| Nb | +          | +          | +          | -          | -          | +          | -          | +++        |
| Hf | -          | -          | -          | -          | -          | +          | -          | +++        |
| Ta | -          | -          | -          | -          | -          | +          | -          | ++         |

**Tabelle F.1 (fortgesetzt)**

|    | Cd         | Cd         | Cd         | Cd         | Pb         | Pb         | Pb         | Pb         |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|    | 214,439 nm | 226,502 nm | 228,802 nm | 361,051 nm | 217,000 nm | 220,353 nm | 261,417 nm | 283,305 nm |
| Pb | +          | +          | +          | +          | -          | -          | -          | -          |
| Cd | -          | -          | -          | -          | +          | +          | +          | +          |

ANMERKUNG Die Tabelle zeigt die Intensität der Störung bei den Wellenlängen von Cd und Pb, wenn 1 000 mg/kg der entsprechenden Matrixelemente eingebracht werden.

+ Keine oder geringe Störung (gewöhnlich weniger als 0,05 mg/kg)  
 ++ Mittlere Störung (gewöhnlich zwischen 0,05 mg/kg und 0,2 mg/kg)  
 +++ Starke Störung (gewöhnlich mehr als 0,2 mg/kg)

## F.2 ICP-MS

Wurde ein stabiles Isotop gefunden, kann die Massen-/Ladungszahl ( $m/z$ ) einer Anzahl Isotope gemessen werden, um den Grad der spektralen Störung abzuschätzen. Enthält die Probe Zinn oder Molybdän, ist bei der Messung der Cadmiummasse strikt auf positive Störungen zu achten.

**Tabelle F.2 – Beispiele von Masse-Ladungs-Verhältnissen ( $m/z$ -Verhältnisse)**

| Element | Isotop            | Kernisobar | Mehratomiges Ion     |
|---------|-------------------|------------|----------------------|
| Cd      | <sup>111</sup> Cd |            | MoO, MoOH, ZrOH      |
|         | <sup>112</sup> Cd | Sn         | MoO, MoOH            |
|         | <sup>113</sup> Cd | In         | MoO, MoOH, ZrOH, RuO |
|         | <sup>114</sup> Cd | Sn         | MoO, MoOH, RuO       |
| Pb      | <sup>204</sup> Pb |            |                      |
|         | <sup>206</sup> Pb |            | PtO                  |
|         | <sup>207</sup> Pb |            | IrO                  |
|         | <sup>208</sup> Pb |            | PtO                  |

## F.3 AAS

Empfohlene Messwellenlängen für AAS.

**Tabelle F.3 – Beispiele von Wellenlängen für AAS**

| Element | Wellenlänge<br>nm | Spaltbreite<br>nm |
|---------|-------------------|-------------------|
| Cd      | 228,8             | 0,7               |
| Pb      | 261,4             | 0,7               |
|         | 217,0             | 0,7               |
|         | 283,3             | 0,7               |

Lichtquelle: elektrodenlose Entladungslampe oder Hohlkathodenlampe, Gasart: Acetylen/Luft.

## Anhang G (informativ)

### Praktische Anwendung der Bestimmung Blei und Cadmium in Metallen mit ICP-OES, ICP-MS und AAS

#### G.1 ICP-OES

Tabelle G.1 – Spektrale Störungen bei den Wellenlängen von Cadmium und Blei

|    | Cd         | Cd         | Cd         | Cd         | Pb         | Pb         | Pb         | Pb         |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|    | 214,439 nm | 226,502 nm | 228,802 nm | 361,051 nm | 217,000 nm | 220,353 nm | 261,417 nm | 283,305 nm |
| Ag | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| As | ++         | +          | +++        | +          | +          | +          | +          | +          |
| Au | +          | +          | ++         | +          | +          | +          | +          | +++        |
| B  | +          | +          | +          | +++        | +          | +          | ++         | +          |
| Ca | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| Co | +          | ++         | +++        | +++        | ++         | +++        | +++        | ++         |
| Cr | +          | +          | +          | +          | +          | +          | ++         | +          |
| Cu | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | ++         |
| Eu | +          | +          | +          | +++        | ++         | +          | +++        | +++        |
| Ga | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| Ge | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| In | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| Ir | ++         | ++         | ++         | ++         | +++        | +++        | +++        | +++        |
| Mg | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | ++         |
| Mn | +          | +          | +          | +++        | +          | ++         | +++        | +          |
| Mo | ++         | +          | +          | +++        | ++         | +          | ++         | +++        |
| Ni | +          | +          | ++         | +++        | +++        | ++         | +          | +          |
| Pd | +          | +          | +          | +          | +          | +++        | +          | +          |
| Pt | +++        | +          | ++         | +          | +          | +          | +          | +          |
| Re | ++         | ++         | +          | +++        | ++         | +++        | ++         | +++        |
| Ru | ++         | +          | ++         | +          | ++         | +          | +++        | +          |
| Sb | ++         | +          | +          | +          | ++         | +          | +          | +          |
| Sc | +          | +          | +++        | ++         | ++         | ++         | +++        | ++         |
| Sn | +          | +          | +          | +          | ++         | +          | +          | ++         |
| V  | +          | +          | ++         | +++        | ++         | ++         | ++         | +          |
| W  | ++         | ++         | ++         | ++         | +++        | +          | +++        | ++         |
| Zn | +          | +          | +          | +          | +++        | +          | +          | +          |
| Al | +          | +          | +          | +          | +++        | +++        | +          | ++         |
| Ti | +          | +          | +          | ++         | +          | +++        | +          | ++         |
| Fe | +++        | +++        | +          | ++         | +++        | ++         | +++        | +++        |
| Nb | +          | +          | +          | -          | -          | +          | -          | +++        |
| Hf | -          | -          | -          | -          | -          | +          | -          | +++        |
| Ta | -          | -          | -          | -          | -          | +          | -          | ++         |

Tabelle G.1 (fortgesetzt)

|    | Cd         | Cd         | Cd         | Cd         | Pb         | Pb         | Pb         | Pb         |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|    | 214,439 nm | 226,502 nm | 228,802 nm | 361,051 nm | 217,000 nm | 220,353 nm | 261,417 nm | 283,305 nm |
| Pb | +          | +          | +          | +          | -          | -          | -          | -          |
| Cd | -          | -          | -          | -          | +          | +          | +          | +          |

ANMERKUNG Die Tabelle zeigt die Intensität von Störungen bei den Wellenlängen von Cd und Pb, wenn 1 000 mg/kg der entsprechenden Matrixelemente eingebracht werden.

+ Keine oder geringe Störung (gewöhnlich weniger als 0,05 mg/kg)  
 ++ Mittlere Störung (gewöhnlich zwischen 0,05 mg/kg und 0,2 mg/kg)  
 +++ Starke Störung (gewöhnlich mehr als 0,2 mg/kg)

## G.2 Untergrundkorrektur

Im Falle der Veränderung des Untergrunds durch die Hauptmatrix der Lösung und Beeinträchtigung der Emissionsintensitäten ( $I_x$ ) müssen die Emissionsintensitäten durch Subtrahieren der Untergrundintensitäten ( $I_x'$ ) ermittelt werden. Bild G.1 zeigt ein Beispiel des Einflusses der Untergrundkorrektur. Bild G.1a zeigt das Beispiel von einheitlichem Untergrund gegen die Wellenlänge. In diesem Fall sollte der Untergrund durch die beiden Positionen A und B korrigiert werden. Bild G.1b zeigt das Beispiel der Veränderung des Untergrunds gegen die Wellenlänge. In diesem Falle müssen die Untergrundintensitäten durch Einbeziehung der Untergrundintensitäten ( $I_x'$ ) korrigiert werden, die für die Emissionsintensitäten an Position A und Position B berechnet wurden.

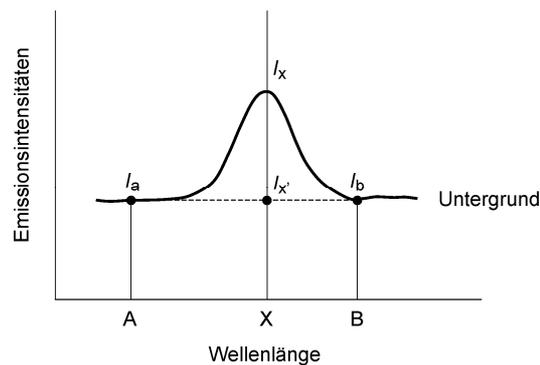


Bild G.1a – Einheitlicher Untergrund gegen die Wellenlänge

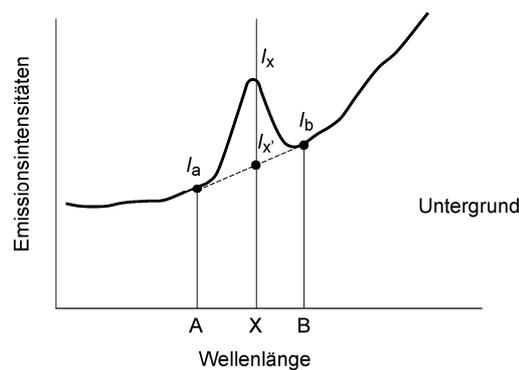


Bild G.1b – Veränderung des Untergrunds gegen die Wellenlänge

**Bild G.1 – Untergrundkorrektur**

Bei Anwendung des Standardadditionsverfahrens muss erst der Untergrund nach dem oben aufgeführten Untergrundkorrekturverfahren subtrahiert werden, bevor eine Kalibrierung der Standardaddition vorgenommen werden kann.

### G.3 ICP-MS

Wurde ein stabiles Isotop gefunden, kann die Massen-/Ladungszahl ( $m/z$ ) einer Anzahl Isotope gemessen werden, um den Grad der spektralen Störung abzuschätzen. Enthält die Probe Zinn oder Molybdän, ist bei der Messung der Cadmiummasse strikt auf positive Störungen zu achten.

**Tabelle G.2 – Beispiele von Masse-Ladungs-Verhältnissen ( $m/z$ -Verhältnisse)**

| Element | Isotop            | Isobar | Mehratomiges Ion     |
|---------|-------------------|--------|----------------------|
| Cd      | <sup>111</sup> Cd |        | MoO, MoOH, ZrOH      |
|         | <sup>112</sup> Cd | Sn     | MoO, MoOH            |
|         | <sup>113</sup> Cd | In     | MoO, MoOH, ZrOH, RuO |
|         | <sup>114</sup> Cd | Sn     | MoO, MoOH, RuO       |
| Pb      | <sup>204</sup> Pb |        |                      |
|         | <sup>206</sup> Pb |        | PtO                  |
|         | <sup>207</sup> Pb |        | IrO                  |
|         | <sup>208</sup> Pb |        | PtO                  |

### G.4 AAS

Empfohlene Messwellenlängen für AAS.

**Tabelle G.3 – Beispiele von Wellenlängen für AAS**

| Element | Wellenlänge<br>nm | Spaltbreite<br>nm |
|---------|-------------------|-------------------|
| Cd      | 228,8             | 0,7               |
| Pb      | 261,4             | 0,7               |
|         | 217,0             | 0,7               |
|         | 283,3             | 0,7               |

## Anhang H (informativ)

### Praktische Anwendung der Bestimmung Blei und Cadmium in Elektronik mit ICP-OES, ICP-MS und AAS

#### H.1 Programm für Mikrowellenaufschluss

Tabelle H.1 – Programm für den Mikrowellenaufschluss von Proben<sup>a)</sup>

| Schritt             | Zeit<br>min | Ausgangsleistung<br>W | Druck begrenzt auf<br>MPa |
|---------------------|-------------|-----------------------|---------------------------|
| 1A                  | 5           | 300                   | 2,5                       |
| 2A                  | 5           | 350                   | 2,5                       |
| 3A                  | 17          | 450                   | 2,5                       |
| 4A                  | 2           | 300                   | 2,5                       |
| Belüftungsschritt A | 3           | 0                     | 2,5                       |
| 1B                  | 5           | 300                   | 2,5                       |
| 2B                  | 5           | 400                   | 2,5                       |
| 3B                  | 17          | 450                   | 2,5                       |
| Belüftungsschritt B | 3           | 0                     | 2,5                       |

<sup>a)</sup> Ausgangsleistung für fünf Gefäße.

## H.2 ICP-OES

Tabelle H.2 – Spektrale Störungen bei den Wellenlängen von Cadmium und Blei

|    | Cd         | Cd         | Cd         | Cd         | Pb         | Pb         | Pb         | Pb         |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|    | 214,439 nm | 226,502 nm | 228,802 nm | 361,051 nm | 217,000 nm | 220,353 nm | 261,417 nm | 283,305 nm |
| Ag | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| As | ++         | +          | +++        | +          | +          | +          | +          | +          |
| Au | +          | +          | ++         | +          | +          | +          | +          | +++        |
| B  | +          | +          | +          | +++        | +          | +          | ++         | +          |
| Ca | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| Co | +          | ++         | +++        | +++        | ++         | +++        | +++        | ++         |
| Cr | +          | +          | +          | +          | +          | +          | ++         | +          |
| Cu | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | ++         |
| Eu | +          | +          | +          | +++        | ++         | +          | +++        | +++        |
| Ga | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| Ge | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| In | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          |
| Ir | ++         | ++         | ++         | ++         | +++        | +++        | +++        | +++        |
| Mg | +          | +          | +          | +          | +          | +          | +          | ++         |
| Mn | +          | +          | +          | +++        | +          | ++         | +++        | +          |
| Mo | ++         | +          | +          | +++        | ++         | +          | ++         | +++        |
| Ni | +          | +          | ++         | +++        | +++        | ++         | +          | +          |
| Pd | +          | +          | +          | +          | +          | +++        | +          | +          |
| Pt | +++        | +          | ++         | +          | +          | +          | +          | +          |
| Re | ++         | ++         | +          | +++        | ++         | +++        | ++         | +++        |
| Ru | ++         | +          | ++         | +          | ++         | +          | +++        | +          |
| Sb | ++         | +          | +          | +          | ++         | +          | +          | +          |
| Sc | +          | +          | +++        | ++         | ++         | ++         | +++        | ++         |
| Sn | +          | +          | +          | +          | ++         | +          | +          | ++         |
| V  | +          | +          | ++         | +++        | ++         | ++         | ++         | +          |
| W  | ++         | ++         | ++         | ++         | +++        | +          | +++        | ++         |
| Zn | +          | +          | +          | +          | +++        | +          | +          | +          |
| Al | +          | +          | +          | +          | +++        | +++        | +          | ++         |
| Ti | +          | +          | +          | ++         | +          | +++        | +          | ++         |
| Fe | +++        | +++        | +          | ++         | +++        | ++         | +++        | +++        |
| Nb | +          | +          | +          | –          | –          | +          | –          | +++        |
| Hf | –          | –          | –          | –          | –          | +          | –          | +++        |
| Ta | –          | –          | –          | –          | –          | +          | –          | ++         |
| Pb | +          | +          | +          | +          | –          | –          | –          | –          |
| Cd | –          | –          | –          | –          | +          | +          | +          | +          |

ANMERKUNG Die Tabelle zeigt die Intensität von Störungen bei den Wellenlängen von Cd und Pb, wenn 1 000 mg/kg der entsprechenden Matrixelemente eingebracht werden.

- + Keine oder geringe Störung (gewöhnlich weniger als 0,05 mg/kg)
- ++ Mittlere Störung (gewöhnlich zwischen 0,05 mg/kg und 0,2 mg/kg)
- +++ Starke Störung (gewöhnlich mehr als 0,2 mg/kg)

### H.3 Untergrundkorrektur

Im Falle der Veränderung des Untergrunds durch die Hauptmatrix der Lösung und Beeinträchtigung der Emissionsintensitäten ( $I_x$ ) müssen die Emissionsintensitäten durch Subtrahieren der Untergrundintensitäten ( $I_x'$ ) ermittelt werden. Bild H.1 zeigt ein Beispiel des Einflusses der Untergrundkorrektur. Bild H.1a zeigt das Beispiel von einheitlichem Untergrund gegen die Wellenlänge. In diesem Fall sollte der Untergrund durch die beiden Positionen A und B korrigiert werden. Bild H.1b zeigt das Beispiel der Veränderung des Untergrunds gegen die Wellenlänge. In diesem Falle müssen die Untergrundintensitäten durch Einbeziehung der Untergrundintensitäten ( $I_x'$ ) korrigiert werden, die für die Emissionsintensitäten an Position A und Position B berechnet wurden.

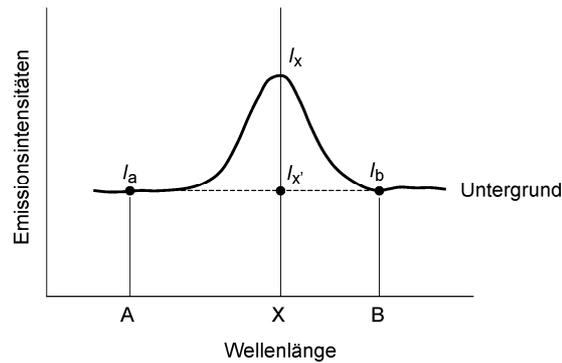


Bild H.1a – Einheitlicher Untergrund gegen die Wellenlänge

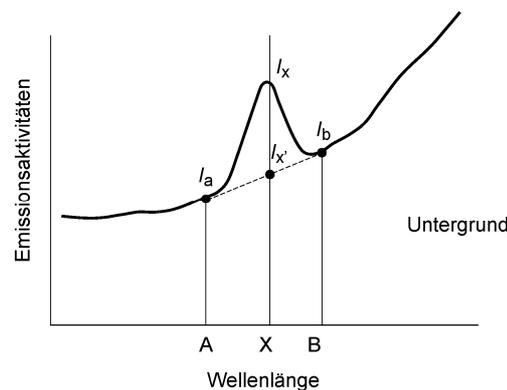


Bild H.1b – Veränderung des Untergrunds gegen die Wellenlänge

#### Bild H.1 – Untergrundkorrektur

Bei Anwendung des Standardadditionsverfahrens muss erst der Untergrund nach dem oben aufgeführten Untergrundkorrekturverfahren subtrahiert werden, bevor eine Kalibrierung der Standardaddition vorgenommen werden kann.

### H.4 ICP-MS

Wurde ein stabiles Isotop gefunden, kann die Massen-/Ladungszahl ( $m/z$ ) einer Anzahl Isotope gemessen werden, um den Grad der spektralen Störung abzuschätzen. Enthält die Probe Zinn oder Molybdän, ist bei der Messung der Cadmiummasse strikt auf positive Störungen zu achten.

**Tabelle H.3 – Beispiele von Masse-Ladungs-Verhältnissen ( $m/z$ -Verhältnisse)**

| Element | Isotop            | Kernisobar | Mehratomiges Ion     |
|---------|-------------------|------------|----------------------|
| Cd      | <sup>111</sup> Cd |            | MoO, MoOH, ZrOH      |
|         | <sup>112</sup> Cd | Sn         | MoO, MoOH            |
|         | <sup>113</sup> Cd | In         | MoO, MoOH, ZrOH, RuO |
|         | <sup>114</sup> Cd | Sn         | MoO, MoOH, RuO       |
| Pb      | <sup>204</sup> Pb |            |                      |
|         | <sup>206</sup> Pb |            | PtO                  |
|         | <sup>207</sup> Pb |            | IrO                  |
|         | <sup>208</sup> Pb |            | PtO                  |

## H.5 AAS

Empfohlene Messwellenlängen für AAS.

**Tabelle H.4 – Beispiele von Wellenlängen für AAS**

| Element | Wellenlänge<br>nm | Spaltbreite<br>nm |
|---------|-------------------|-------------------|
| Cd      | 228,8             | 0,7               |
| Pb      | 261,4             | 0,7               |
|         | 217,0             | 0,7               |
|         | 283,3             | 0,7               |

Gasart: Acetylen/Luft.

Lichtquelle: elektrodenlose Entladungslampe oder Hohlkathodenlampe, Gasart: Acetylen/Luft.

## Literaturhinweise

### Allgemeines

- [1] Guidance for assessing conformity of product with respect to substance use restrictions in electric and electronic equipments
- [2] ISO Guide 30, *Terms and definitions used in connection with reference materials*
- [3] IEC 60730-1:1999, *Automatic electrical controls for household and similar use – Part 1: General requirements*  
  
ANMERKUNG Harmonisiert als EN 60730-1:2000 (modifiziert).
- [4] IEC/TS 62239:2003, *Process management for avionics – Preparation of an electronic components management plan*
- [5] IEC Guide 114:2005, *Environmentally conscious design – Integrating environmental aspects into design and development of electrotechnical products*
- [6] BECKER, D., *Use of NIST Standard Reference Materials for Decisions on Performance of Analytical Chemical Methods and Laboratories, National Institute of Standards and Technology (NIST) Special Publication 829, 1992*
- [7] ISO 5725, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*
- [8] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Harmonized Guidelines for Single Laboratory Validation of Methods of Analysis (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem., 2002, vol. 74, no. 5, p. 835 – 855
- [9] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Quantification Limits*, Pure Appl. Chem., 1995, vol. 67, no. 10, p.1699 – 1723,

### Screening

- [10] ASTM C 982-03, *Guide for Selecting Components for Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Systems*
- [11] ASTM C 1118-89, *Guide for Selecting Components for Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Systems*
- [12] ASTM E 1172-87, *Standard Practice for Describing and Specifying a Wavelength-Dispersive X-ray Spectrometer*
- [13] ASTM E 1361-02, *Guide for Correction of Inter-element Effects in X-ray Spectrometric Analysis*
- [14] ASTM E 1621-94, *Standard Guide for X-ray Emission Spectrometric Analysis*
- [15] ASTM E 1622-94, *Standard Practice for Correction of Spectral Line Overlap in Wavelength-Dispersive X-ray Spectrometry*
- [16] BERTIN, EP. *Principles and Practices of X-ray Spectrometric Analysis*, 2nd Edition Plenum Press N.Y.
- [17] BUHRKE, VE., JENKINS, R., SMITH, DK., *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis*, Wiley-VCHR
- [18] VAN GRIEKEN, R. and MARKOWICZ, A. *Handbook of X-ray Spectrometry*, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc.

## Mercury

- [19] JEL303:2004, Practical quantitative analysis procedure for mercury contained in fluorescent lamps
- [20] EU Commission, Decision of 9 September 2002 establishing revised ecological criteria for the award of the community eco-label to light bulbs and amending decision 1999/568/EC; 2002/747/EC (Verwaltungsvorschrift, 2002-09-09 Entscheidung der Kommission vom 9. September 2002 zur Festlegung überarbeiteter Umweltkriterien zur Vergabe des EG-Umweltzeichens für Lampen und zur Änderung der Entscheidung 1999/568/EG)
- [21] California Environmental Protection Agency, Procedural SOP No. 914-S, Preparation of Cold Cathode Fluorescent Lamps for Mercury Testing, including WET and TCLP, Department of Toxic Substances Control Revision No. 2, 2004
- [22] Battery Industry (EPBA, BAJ and NEMA), Standard Analytical Method for the Determination of Mercury, Cadmium and Lead in Alkaline Manganese Cells using AAS, ICP-OES and "Cold Vapor", 1998

## Lead/Cadmium

- [23] ERNST, T. R., POPP, M., WOLF, R., VAN ELDIK, R., *Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP-OES and EDXRF*, Anal. Bioanal. Chem., 2003, 375:p.805 – 814
- [24] ISO 11885, *Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICPOES)*
- [25] EN 1122, *Kunststoffe – Bestimmung von Cadmium – Nassaufschlussverfahren*
- [26] EN 13346, *Charakterisierung von Schlämmen – Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor – Extraktionsverfahren mit Königswasser*
- [27] ASTM D 4004-93, Standard test methods for rubber determination of metal content by flame atomic absorption (AAS) analysis
- [28] ISO 3856-4, *Paints and varnishes – Determination of „soluble“ metal content – Part 4: Determination of cadmium content – Flame atomic absorption spectrometric method and polarographic method*
- [29] ISO 6101-2, *Rubber – Determination of metal content by atomic absorption spectrometry – Part 2: Determination of lead content*
- [30] ISO 17294-1, *Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines*

ANMERKUNG Harmonisiert als EN ISO 17294-1:2006 (nicht modifiziert).

- [31] ISO 247, *Rubber – Determination of ash*
- [32] JIS K 0102, Testing methods for industrial wastewater
- [33] JIS K 0116, General rules for atomic emission spectrometry
- [34] JIS K 0133, General rules for high-frequency plasma mass spectrometry
- [35] EDGELL, K., US EPA Method Study 37 – SW-846 Method 3050 Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. EPA Contract No. 68-03-3254, November 1988
- [36] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 3052, Microwave-assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices

- [37] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 6010B, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry
- [38] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 7000, Series measurement methods for lead, cadmium, chromium and mercury

**PBB/PBDE**

- [39] KEMMLEIN, S., *Polybromierte Flammschutzmittel: Entwicklung eines Analyseverfahrens und Untersuchung und Bewertung der Belastungssituation ausgewählter Umweltkompartemente (Polybrominated flame retardants: Development of an analytical method for the determination and evaluation of the occurrence in various environmental compartments)*. Thesis. Technical University Berlin, 2000. ISBN 3-89820-128-7
- [40] KIMBROUGH, David E. and WAKAKUWA, JANICE R., Acid Digestion for Sediments, Sludges, Soils, and Solid Wastes. A Proposed Alternative to EPA SW 846 Method 3050, Environmental Science and Technology, July 1989, Vol. 23, p. 898
- [41] KRÜGER, C., *Polybromierte Biphenyle und polybromierte Biphenylether – Nachweis und Bestimmung in ausgewählten Lebensmitteln (Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenylethers – detection and determination in selected food samples)*. Thesis. Wilhelms-Universität zu Münster, 1988
- [42] Amts- und Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 35, 3 (2005), S. 245 – 251, KEMMLEIN, S., BERGMANN, M. and JANN, O. *Standard measurement method for the determination of polybrominated flame retardants (pentabromodiphenylether, octabromodiphenylether) in products*. Research Report 202 67 300, German Federal Environmental Agency, 2005, UBA-Texte 31/05, ISSN 0722-186X
- [43] RIESS, M. and VAN ELDIK, R., Identification of brominated flame-retardants in polymeric materials by reversed phase liquid chromatography with ultraviolet detection, Journal of Chromatography A 827, 1998, p.65 – 71
- [44] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 1613; 1994: Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS
- [45] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 8270c:1996: Semivolatile organic compounds by gas chromatography and mass spectrometry
- [46] European Union Risk Assessment final report – Volume 17 – EUR 20402 – bis(pentabromophenyl)-ether – EINECS No 214-604-9 or CAS No 1163-19-5; <http://rcb.jec.it/esis/>

**Cr(VI)**

- [47] ISO 3613, *Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zinc-aluminium alloys – Test methods*  
ANMERKUNG Harmonisiert als EN ISO 3613:2001 (nicht modifiziert).
- [48] DIN 50993-1, *Determination of hexavalent chromium in corrosion protection coatings – Part 1: Qualitative analysis*
- [49] EN 15205:2006, *Bestimmung von sechswertigem Chrom in Korrosionsschutzschichten – Qualitative Bestimmung*
- [50] GMW3034, Absence of Hexavalent Chrome (VI) Coatings
- [51] U.S. Department of Health and Human Services – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Chromium. April, 1993

- [52] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 3060A, "Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium", December 1996
- [53] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 7196A, "Chromium, Hexavalent (colorimetric)", July 1992
- [54] ZVO-0102-QUA-02, Qualitative Analysis of Cr(VI) in Passivation Layers on Parts by Spot Analysis

## Anhang ZA (normativ)

### Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ANMERKUNG Wenn internationale Publikationen durch gemeinsame Abänderungen geändert wurden, durch (mod) angegeben, gelten die entsprechenden EN/HD.

| <u>Publikation</u> | <u>Jahr</u>     | <u>Titel</u>  | <u>EN/HD</u>     | <u>Jahr</u>        |
|--------------------|-----------------|---|------------------|--------------------|
| ISO/IEC Guide 98   | 1995            | Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)                     | –                | –                  |
| ISO/IEC 17025      | – <sup>3)</sup> | General requirements for the competence of testing and calibration laboratories | EN ISO/IEC 17025 | 2005 <sup>4)</sup> |
| ISO 3696           | – <sup>3)</sup> | Water for analytical laboratory use – Specification and test methods            | EN ISO 3696      | 1995 <sup>4)</sup> |
| ISO 5961           | – <sup>3)</sup> | Water quality – Determination of cadmium by atomic absorption spectrometry      | EN ISO 5961      | 1995 <sup>4)</sup> |

---

<sup>3)</sup> Undatierte Verweisung.

<sup>4)</sup> Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Norm gültige Ausgabe.