

	DIN EN 62321 (VDE 0042-1)	DIN
	Diese Norm ist zugleich eine VDE-Bestimmung 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.	VDE
ICS 29.020 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); Deutsche Fassung EN 62321:2009 Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers) (IEC 62321:2008); German version EN 62321:2009 Produits électrotechniques – Détermination des niveaux en six substances réglementées (plomb, mercure, cadmium, chrome hexavalent, diphenyles polybromes, diphenyléthers polybromes) (CEI 62321:2008); Version allemande EN 62321:2009 Gesamtumfang 118 Seiten DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE		

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) 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 + A1:2004 + A12:2003 + A13:2004 + A14:2005	IEC 60730-1:1999, mod. + A1:2003, mod.	DIN EN 60730-1 (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 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 DIN EN ISO/IEC 17025 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

© 2009 CENELEC – Alle Rechte der Verwertung, gleich in welcher Form und in welchem Verfahren, sind weltweit den Mitgliedern von CENELEC vorbehalten.

Ref. Nr. EN 62321:2009 D

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 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 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 Wiederfindungsraten für Blei.....	95
Tabelle D.4 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und Wiederfindungsraten für Quecksilber	96
Tabelle D.5 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und Wiederfindungsraten für Cadmium	96
Tabelle D.6 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und Wiederfindungsraten für Chrom.....	97
Tabelle D.7 – Mittelwerte der beim Ringversuch IIS2 erhaltenen Ergebnisse und Wiederfindungsraten für Gesamt-Brom	98
Tabelle E.1 – Programm für den Mikrowellenaufschluss von Proben (Ausgangsleistung für fünf 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.¹⁾

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]²⁾ 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)*

¹⁾ In Beratung – noch ist keine Nummer zugeordnet.

²⁾ 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	Ethylenvinylacetat
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 Analysenergebnissen;
- 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.

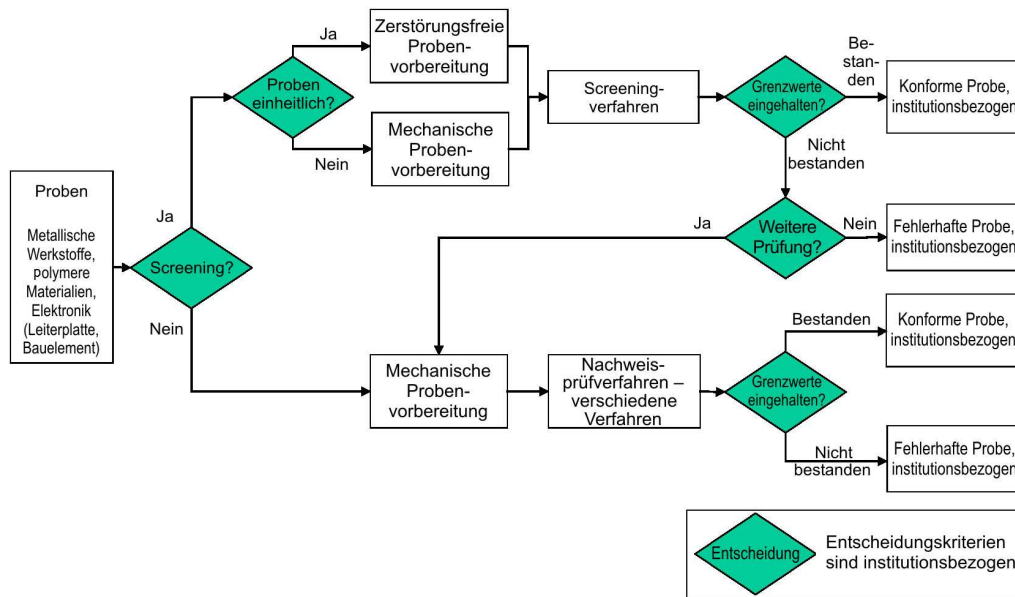


Bild 1 – Fließschema der Prüfverfahren

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 Zerkleinerung	Direktmessung Zerkleinerung	Zerkleinerung
Chemische Proben- vorbereitung		Mikrowellenaufschluss Säureaufschluss Trockene Veraschung Lösemittlextraktion	Mikrowellenaufschluss Säureaufschluss	Mikrowellenaufschluss Säureaufschluss Lösemittlextraktion
Festlegung des Analyseverfahrens (einschließlich typischer Fehler- grenzen)	PBB/PBDE	GC-MS (siehe Anhang A)	NA	GC-MS (siehe Anhang A)
	Cr(VI)	Alkalischer Aufschluss/ kolorimetrisches Verfah- ren (siehe Anhang C)	Tüpfelanalyse/Extrak- tionsverfahren mit siedendem Wasser (siehe Anhang B)	Alkalischer Auf- schluss/Kolorimetri- sches Verfahren (siehe Anhang C)
	Hg	CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES, ICP-MS, (Abschnitt 7)		
	Pb/Cd	ICP-OES, ICP-MS, AAS (Abschnitt 8)	ICP-OES, ICP-MS, AAS (Abschnitt 9)	ICP-OES, ICP-MS, AAS (Abschnitt 10)

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 (LN₂).

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

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 $K-L_{2,3} (K\alpha_{1,2})$ 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 Analysenergebnisse 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;

σ 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 σ durch das Symbol s (der Schätzwert der Standardabweichung σ) 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 unbekannten 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 ± 13 % relativ und die Ungenauigkeit war besser als ± 19 % relativ. Bei einer Pb-Konzentration von 10 mg/kg waren die Unsicherheit ± 30 % relativ und die Ungenauigkeit ± 70 % relativ. In Al-Legierungen waren die Unsicherheit kleiner als ± 10 % relativ und die Ungenauigkeit kleiner als ± 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 ± 10 % relativ, während die Ungenauigkeit besser war als ± 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 ± 10 % relativ und die Ungenauigkeit war besser als ± 15 % relativ. Bei einem Gehalt von 20 mg/kg Cd variierte die Unsicherheit von ± 10 % bis ± 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 ± 17 % relativ festgestellt, während die Ungenauigkeit etwa ± 30 % relativ betrug. Bei einem annähernd gleichen Konzentrationsniveau in Glas war für Gesamt-Chrom die Unsicherheit besser als ± 20 % relativ und die Ungenauigkeit besser als ± 35 % relativ. In Al-Legierungen waren bei 1 100 mg/kg Cr die Unsicherheit ± 10 % relativ und die Ungenauigkeit besser als ± 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 ± 10 % relativ und die Standardabweichung war besser als ± 13 % relativ. Bei erhöhten Br-Konzentrationen von 10 % waren die Unsicherheit besser als ± 25 % relativ und die Ungenauigkeit etwa ± 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 ± 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