

	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 Einsprüche bis 2006-08-31 Entwurf Verfahren zur Bestimmung von Bestandteilen der sechs Inhaltsstoffe (Blei, Quecksilber, Cadmium, sechswertiges Chrom, polybromiertes Biphenyl, polybromierter Diphenylether), die in Produkten der Elektrotechnik einer Beschränkung unterworfen sind (IEC 111/54/CDV:2006); Deutsche Fassung prEN 62321:2006 Procedures for the determination of levels of six regulated substances (Lead, Mercury, Cadmium, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers) in electrotechnical products (IEC 111/54/CDV:2006); German version prEN 62321:2006 Procédures pour la détermination des niveaux de six substances réglementées (Plomb, Mercure, Cadmium, Chrome Hexavalent, Biphenyles Polybromés, Diphenyléthers Polybromés) dans les produits électrotechniques (CEI 111/54/CDV:2006); Version allemande prEN 62321:2006 Anwendungswarnvermerk Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt. Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren. Stellungnahmen werden erbeten – vorzugsweise als Datei per E-Mail an dke@vde.com in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden – oder in Papierform an die DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE, Stresemannallee 15, 60596 Frankfurt am Main. Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevante Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen. Gesamtumfang 199 Seiten DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE		

– Entwurf –

E DIN EN 62321 (VDE 0042-1):2006-07

Beginn der Gültigkeit

Diese Norm gilt ab ...

Nationales Vorwort

Die Deutsche Fassung des europäischen Dokuments prEN 62321:2006 „Verfahren zur Bestimmung von Bestandteilen der sechs Inhaltsstoffe (Blei, Quecksilber, Cadmium, sechswertiges Chrom, polybromiertes Biphenyl, polybromierter Diphenylether), die in Produkten der Elektrotechnik einer Beschränkung unterworfen sind“ (Entwurf in der Umfrage) ist unverändert in diesen Norm-Entwurf übernommen worden.

Die Internationale Elektrotechnische Kommission (IEC) und das Europäische Komitee für Elektrotechnische Normung (CENELEC) haben vereinbart, dass ein auf IEC-Ebene erarbeiteter Entwurf für eine Internationale Norm zeitgleich (parallel) bei IEC und CENELEC zur Umfrage (CDV-Stadium) und Abstimmung als FDIS (en: Final Draft International Standard) bzw. Schluss-Entwurf für eine Europäische Norm gestellt wird, um eine Beschleunigung und Straffung der Normungsarbeit zu erreichen. Dem entsprechend ist das internationale Dokument IEC 111/54/CDV:2006 „Procedures for the determination of levels of six regulated substances (Lead, Mercury, Cadmium, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers) in electrotechnical products“ unverändert in den Entwurf prEN 62321:2006 übernommen worden.

Da die Deutsche Fassung noch nicht endgültig mit der Englischen und Französischen Fassung abgeglichen ist, ist die englische Originalfassung des IEC-CDV entsprechend der diesbezüglich durch die IEC erteilten Erlaubnis beigefügt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen IEC-Text.

Das internationale Dokument wurde vom TC 111 „Environmental Standardization for Electrical and Electronic Products and Systems“ der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) erarbeitet.

Bei der Abstimmung zu dem Europäischen Schluss-Entwurf bei CENELEC und dem Internationalen Schluss-Entwurf bei IEC [Final Draft International Standard (FDIS)] sind jeweils nur „JA/NEIN“-Entscheidungen möglich, wobei „NEIN“-Entscheidungen fundiert begründet werden müssen. Dokumente, die bei CENELEC als Europäische Norm angenommen und ratifiziert werden, sind unverändert als Deutsche Normen zu übernehmen.

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

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 Abschnietsnummer, 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	–
–	–	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
–	IEC 62239:2003	–	–
–	IEC Guide 114	–	–
–	ISO 247	–	–
EN ISO 3613	ISO 3613	DIN EN ISO 3613	–
EN ISO 3613	ISO 3696	DIN ISO 3696	–
–	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	ISO 5961	DIN EN ISO 5961	–
EN ISO 11885	ISO 11885	DIN EN ISO 11885	–
EN ISO/IEC 17025	ISO/IEC 17025	DIN EN ISO/IEC 17025	–
prEN ISO 17294-1	ISO 17294-1	DIN EN ISO 17294-1	–

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 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.*

– Entwurf –

E DIN EN 62321 (VDE 0042-1):2006-07

DIN EN ISO 3613, *Chromatierüberzüge auf Zink, Cadmium, Aluminium-Zink und Zink-Aluminium-Legierungen – Prüfverfahren.*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke – Anforderungen und Prüfungen.*

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.*

DIN EN ISO 5961, *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptionsspektrometrie.*

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

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

DIN EN ISO 17294-1, *Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 1: Allgemeine Anleitung.*

Deutsche Fassung

Verfahren zur Bestimmung von Bestandteilen der sechs Inhaltsstoffe (Blei, Quecksilber, Cadmium, sechswertiges Chrom, polybromiertes Biphenyl, polybromierter Diphenylether), die in Produkten der Elektrotechnik einer Beschränkung unterworfen sind

Inhalt

	Seite
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	8
3.12 Abkürzungen.....	9
4 Überblick über die Prüfverfahren.....	10
4.1 Anwendungsbereich der Prüfverfahren.....	10
4.2 Probe	11
4.3 Ablauf von Prüfverfahren.....	12
4.4 Matrixangleichung	13
4.5 Laborbericht.....	13
4.6 Alternative Verfahren.....	14
5 Mechanische Probenvorbereitung.....	14
5.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens	14
5.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien.....	15
5.3 Durchführung	15
5.3.1 Probe	15
5.3.2 Schneiden von Hand	15
5.3.3 Grobmahlen/Mahlen	16
5.3.4 Homogenisieren	16
5.3.5 Feinmahlen/Mahlen.....	16
5.3.6 Sehr feines Mahlen von Polymeren und organischen Materialien	16
6 Screening mit Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFS)	16
6.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens	16
6.1.1 Kurzbeschreibung.....	17
6.1.2 Warnhinweise	18
6.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien.....	18
6.3 Reagenzien.....	18
6.4 Probenahme	18
6.4.1 Zerstörungsfreies Verfahren.....	19

	Seite
6.4.2 Zerstörendes Verfahren	19
6.5 Durchführung	19
6.5.1 Allgemeines	19
6.5.2 Vorbereitung des Spektrometers	20
6.5.3 Prüfmenge	20
6.5.4 Verifizierung der Spektrometerleistung	20
6.5.5 Prüfungen	21
6.5.6 Kalibrierung	21
6.6 Berechnungen	22
6.7 Präzision	23
6.8 Qualitätssicherung und -lenkung	23
6.8.1 Genauigkeit der Kalibrierung	23
6.8.2 Kontrollproben	23
6.9 Sonderfälle	24
6.9.1 Positionierung der Probe für die Messung	24
6.9.2 Gleichförmigkeit der Probe	24
6.10 Anhang (informativ): Praktische Anwendung des Verfahrens	25
6.10.1 Matrixeffekte und Auswirkungen von Störungen	26
6.10.2 Auswertung der Ergebnisse	27
7 Bestimmung von PBB und PBDE in Polymeren mit GC-MS	28
7.1 Ausrüstung/Geräte und Materialien	29
7.1.1 Ausrüstung	29
7.1.2 Geräte	29
7.1.3 Reagenzien	29
7.2 Allgemeine Anweisungen zur Analyse	30
7.3 Probenvorbereitung	30
7.3.1 Stammlösungen	30
7.3.2 Vorextraktion der Soxhlet-Extraktoren	30
7.3.3 Probenextraktion	30
7.3.4 Zugabe des internen Standards	31
7.4 Kalibrierung	31
7.4.1 Stammlösung aus PBB [1 µl/ml für jeden Kongener], PBDE [1 µl/ml für jeden Kongener] und Ersatzstandard [0,2 µg/ml]	31
7.4.2 Kalibrierung	31
7.4.3 Berechnung der PBB- und PBDE-Konzentration	32
7.5 GC-MS	33
7.6 Qualitätslenkung	34
7.6.1 Nachweisgrenze und Registriergrenze des Verfahrens	35
7.7 Auswertung des Verfahrens	36
7.8 Anhang (informativ)	36

	Seite
7.8.1 PBB- und PBDE-Kalibrierstandards	36
7.8.2 Alternative Extraktionsverfahren für lösliche Polymere	37
7.8.3 Beispiele von Chromatogrammen bei vorgeschlagenen Bedingungen	38
8 Prüfung auf das Vorliegen von sechswertigem Chrom (Cr(VI)) in farblosen und farbigen Chromatüberzügen von Metallen	40
8.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens	40
8.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien	40
8.3 Reagenzien	41
8.4 Probenvorbereitung	41
8.5 Prüfverfahren	42
8.5.1 Tüpfelanalyse	42
8.5.2 Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser	43
8.6 Auswertung des Verfahrens	43
9 Bestimmung von sechswertigem Chrom Cr(VI) in Polymeren und Elektronik unter Anwendung eines kolorimetrischen Verfahrens	43
9.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens	43
9.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien	44
9.2.1 Ausrüstung/Geräte	44
9.2.2 Materialien	45
9.2.3 Reagenzien	45
9.3 Probenvorbereitung	46
9.4 Durchführung der Prüfung	46
9.4.1 Extraktion	46
9.4.2 Farbentwicklung und -messung	47
9.4.3 Erstellung der Kalibrierkurve	47
9.4.4 Berechnung der Analysenergebnisse	47
9.4.5 Qualitätslenkung	48
9.5 Auswertung des Verfahrens	48
10 Bestimmung von Quecksilber in Polymeren, Metallen und Elektronik mit CV-AAS, AFS, ICP-OES und ICP-MS	49
10.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens	49
10.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien	50
10.3 Reagenzien	50
10.3.1 Verunreinigungen	51
10.4 Probenvorbereitung	51
10.4.1 Prüfmenge	51
10.4.2 Nassaufschluss (Aufschluss von metallischen Werkstoffen und Elektronik)	51
10.4.3 Mikrowellenaufschluss	52
10.5 Durchführung der Prüfung	53
10.5.1 Herstellung von Standards/Herstellung von Stammlösungen	53

	Seite
10.5.2 Kalibrierung.....	53
10.5.3 Leistungsverhalten des Gerätes.....	54
10.5.4 Probenanalyse.....	54
10.5.5 Berechnung der Analysenergebnisse.....	54
10.6 Auswertung des Verfahrens	55
10.7 Anhang (informativ).....	56
10.7.1 Geräteparameter	56
11 Bestimmung von Blei und Cadmium in Polymeren mit ICP-OES, ICP-MS und AAS.....	57
11.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens.....	57
11.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien	58
11.2.1 Ausrüstung/Geräte.....	58
11.3 Reagenzien.....	59
11.4 Probenvorbereitung	60
11.4.1 Prüfmenge	60
11.4.2 Herstellung der Prüflösung	60
11.4.3 Herstellung der Laborblindwertprobe	62
11.5 Durchführung der Prüfung	62
11.5.1 Herstellung der Kalibrierlösung.....	63
11.5.2 Erstellen der Kalibrierkurve.....	63
11.5.3 Messung der Probe	63
11.5.4 Berechnung.....	64
11.6 Auswertung des Verfahrens	64
11.7 Anhang (informativ).....	64
11.7.1 ICP-OES	64
11.7.2 ICP-MS	65
11.7.3 AAS.....	65
12 Bestimmung von Blei und Cadmium in Metallen mit ICP-OES, ICP-MS und AAS	66
12.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens.....	66
12.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien	66
12.3 Reagenzien.....	67
12.4 Probenvorbereitung	68
12.4.1 Prüfmenge	68
12.4.2 Herstellung der Probenlösung	68
12.5 Herstellen der Laborblindwertprobe.....	69
12.6 Durchführung der Prüfung	69
12.6.1 Herstellen des Kalibrierstandards.....	70
12.6.2 Messung des Kalibrierstandards	70
12.6.3 Messung der Probe	71
12.6.4 Berechnung.....	71

	Seite
12.7 Auswertung des Verfahrens	71
12.8 Anhang (informativ)	72
12.8.1 ICP-OES.....	72
12.8.2 ICP-MS	73
12.8.3 AAS.....	74
13 Bestimmung von Blei und Cadmium in Elektronik mit ICP-OES, ICP-MS und AAS.....	74
13.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens.....	74
13.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien.....	75
13.3 Reagenzien.....	76
13.4 Probenherstellung	77
13.4.1 Prüfmenge	77
13.4.2 Aufschluss mit Königswasser	77
13.4.3 Mikrowellenaufschluss.....	78
13.5 Durchführung der Prüfung.....	78
13.5.1 Herstellung von Kalibrierlösungen.....	79
13.5.2 Herstellung von Standards	79
13.5.3 Kalibrierung	80
13.5.4 Darstellung der Kalibrierkurve	80
13.5.5 Messung der Probe	81
13.5.6 Berechnung der Analysenergebnisse	81
13.6 Auswertung des Verfahrens	81
13.7 Anhang (informativ)	82
13.7.1 ICP-OES(-OES).....	82
13.7.2 ICP-MS	84
13.7.3 AAS.....	85
Anhang A (informativ) Praktische Anleitung zum Prüfen von elektronischen Produkten.....	86
A.1 Einführung	86
A.2 Anwendungsbereich	86
A.3 Prüfen von Produkten.....	87
A.3.1 Bewertung eines Produktes ohne Demontage.....	87
A.3.2 Bewertung eines Produkts mit einfachen Demontageverfahren	88
A.3.3 Bewertung eines Produktes mit Verfahren der vollständigen Demontage.....	90
A.4 Zusätzliche Anleitung	91
A.5 Auswertung von Prüfergebnissen, angewandt auf aus Produkten abgetrennte Materialien	92
Anhang B (informativ) Literaturhinweise.....	94
Anhang C (informativ) Handelsübliche zertifizierte Referenzmaterialien (CRM).....	96

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)) und deren Verbindungen sowie von zwei Arten von bromhaltigen Flammschutzmitteln (polybromierten Biphenylen, PBB, polybromierten Diphenylethern, PBDE (mit Ausnahme von decabromiertem Diphenylether, DecaBDE)) in elektrotechnischen Produkten wird in geltenden und vorgesehenen regionalen Vorschriften reguliert.

Die Industrie ist überzeugt von der Wichtigkeit der Festlegung von Prüfvorschriften für gefährliche Stoffe von elektrotechnischen Produkten, die in den Handel kommen oder auf Märkten bereitgestellt werden, wo Vorschriften zur Regulierung des Gehaltes an gefährlichen Stoffen in elektrotechnischen Produkten erlassen wurden. Prüfungen können aus einer Vielzahl von Gründen durchgeführt werden, einschließlich:

- als Ergänzung zur Bekanntgabe zu Materialien in der Lieferkette, dürfen Unternehmen beschließen, die Produkte zur Bestimmung der Übereinstimmung direkt zu prüfen;
- Unternehmen dürfen ihre Lieferanten verpflichten, als Ergänzung zur Materialvereinbarung des Lieferanten Prüfungen durchzuführen;
- Unternehmen dürfen „stichprobenartige Überprüfungen“ ihrer Lieferanten vornehmen, um die Übereinstimmung zu bestätigen;
- Regierungsbeamte dürfen Prüfungen als Ausgangsbasis für die Beurteilung der Übereinstimmung durchführen.

Es bestehen bereits bestimmte Prüfverfahren zur Bestimmung des Gehalts an gefährlichen Stoffen, jedoch sind die meisten nicht für die Prüfung elektrotechnischer Produkte geeignet und zudem nicht international anerkannt. Derzeit sind keine Verfahren hinsichtlich der Einhaltung oder Durchsetzung der Beschränkung von gefährlichen Stoffen zwischen Ländern vereinbart oder von Ländern in Auftrag gegeben, in denen Stoffe in elektrotechnischen Produkten überwacht werden. Prüfverfahren zur Bestimmung des Vorliegens und der Menge dieser verbotenen Stoffe, die von Industrieverbänden und in Wissenschaftlerkreisen erörtert werden, unterscheiden sich voneinander.

Solange keine gemeinsame Vereinbarung zwischen Regierungen, Industrie und anderen Betroffenen darüber erreicht ist, wie die gefährlichen Stoffe in elektrotechnischen Produkten gemessen werden sollten, hat die Industrie keine Rechtssicherheit, dass die Produkte bei der Prüfung durch nationale Überwachungsbehörden oder Nichtregierungsorganisationen (NGO) in verschiedenen Ländern als übereinstimmend befunden werden.

Der Zweck dieser Norm ist deshalb die Bereitstellung von Prüfverfahren als eine Option, die es der elektrotechnischen Industrie ermöglicht, die Menge der gefährlichen Stoffe Pb, Hg, Cd, Cr(VI) und von deren Verbindungen sowie von PBB, PBDE (mit Ausnahme von decabromiertem Diphenylether, DecaBDE) in elektrotechnischen Produkten auf einer weltweit einheitlichen Grundlage zu bestimmen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument stellt Prüfverfahren zur Bestimmung der Mengen an Blei (Pb), Quecksilber (Hg), Cadmium (Cd), sechswertigem Chrom (Cr(VI)) und deren Verbindungen sowie von zwei Arten von bromhaltigen Flammschutzmitteln, polybromierten Biphenylen (PBB) und polybromierten Diphenylethern (PBDE) (mit Ausnahme von decabromiertem Diphenylether, DecaBDE), die in elektrotechnischen Produkten enthalten sind, zur Verfügung.

ANMERKUNG Obwohl DecaBDE keinen Vorschriften unterliegt, wird es in dieser Norm in einigen Fällen zu Informationszwecken in Bezug auf technische Aspekte angeführt.

Dieses Dokument bezieht sich auf die Probe als zu bearbeitenden und zu messenden Gegenstand. Was die Probe ist oder wie sie zu bekommen ist, wird durch die die Verfahren durchführenden eigenständigen Insti-

tutionen festgelegt. Eine allgemeine Anleitung zum Erhalten von repräsentativen Proben aus zu prüfenden elektronischen Endprodukten für die Bestimmung der Menge gefährlicher Stoffe ist in Anhang A dieser Norm angeführt.

Es ist zu beachten, dass die Auswahl und/oder Festlegung der Probe möglicherweise die Auswertung der Prüfergebnisse beeinflusst.

Folgendes wird nicht in diesem Dokument festgelegt:

- Definition einer „Einheit“ oder eines „homogenen Materials“ als Probe;
- Zerlegeverfahren, um eine Probe zu erhalten;
- Bewertungsverfahren.

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).

ASTM C 982-03, *Guide for Selecting Components for Energy-Dispersive X ray Fluorescence Systems*.

ASTM C 1118-89, *Guide for Selecting Components for Wavelength-Dispersive X ray Fluorescence Systems*.

ASTM E 1172-87, *Standard Practice for Describing and Specifying a Wavelength-Dispersive X-Ray Spectrometer*.

ASTM D 1498-93, *Standard Practice for Oxidation Reduction Potential of Water*.

ASTM E 1361-02, *Guide for Correction of Interelement Effects in X ray Spectrometric Analysis*.

ASTM E 1621-94, *Standard Guide for X-Ray Emission Spectrometric Analysis*.

ASTM E 1622-94, *Standard Practice for Correction of Spectral Line Overlap in Wavelength-Dispersive X-Ray Spectrometry*.

ASTM D 4004-93, *Standard Test Methods for Rubber-Determination of Metal Content by Flame Atomic Absorption (AAS) Analysis*.

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

EN 1122, *Kunststoffe – Bestimmung von Cadmium - Nassaufschlussverfahren*.

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

ISO 247, *Rubber – Determination of ash*.

ISO 3613, *Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zinc-aluminium alloys – Test methods*.

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

ISO 3856-4, *Paints and varnishes; „Determination of soluble“ metal content; Part 4 : Determination of cadmium content; Flame atomic absorption spectrometric method and polarographic method*.

ISO 5725, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*.

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

prEN 62321:2006

ISO 11885, *Water quality – Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*.

ISO 17025, *General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories*.

ISO 17294-1, *Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of elements – Part 1: General guidelines*.

JIS K 0102, *Testing methods for industrial wastewater*.

JIS K 0116, *General rules for atomic emission spectrometry*.

JIS K 0133, *General rules for high frequency plasma mass spectrometry*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Internationalen Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Analyt

zu bestimmender Stoff

3.2

Kalibriersubstanz

siehe 3.3 Kalibrierstandard

3.3

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 Ansprechens eines Gerätes (Kalibrierkurve) in Abhängigkeit von der (den) Analytkonzentration(en) verwendet wird

3.4

Kalibrierblindprobe

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

3.5

zertifiziertes Referenzmaterial (CRM)

ein 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]

3.6

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

[IEC 60730-1:1999-04, Ausgabe 3.0]

ANMERKUNG Ein Beispiel hierfür ist eine Gruppe von Einzelteilen auf einer Leiterplatte.

3.7

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 [IEC 62239:2003-05, Ausgabe 1.0]

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

3.8

Elektronik

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

3.9

am Einsatzort austauschbare Einheit (FRU)

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

[IEC Guide 114]

ANMERKUNG „Leicht ausbauen“ besteht in der Anwendung üblicher Werkzeuge, um Tätigkeiten wie Schrauben oder Abklemmen auszuführen und dabei die Einheit nicht irreversibel zu zerstören.

3.10

Matrix

Material oder Stoff und dessen Form oder Zustand, worin der Analyt eingeschlossen ist oder an das/den sich der Analyt angelagert hat

3.11

Referenzmaterial

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

[ISO Guide 30]

3.12 Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styren
AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie
ASTM	American Society for Testing and Materials (Amerikanische Gesellschaft für Prüfungen und Materialien)
CCC	Kontinuierlicher Kontrollstandard für die Kalibrierung
CRM	zertifiziertes Referenzmaterial
CV-AAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie
DecaBDE	decabromierter Diphenylether
DI	deionisiert (Wasser)
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDRFA	energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EEE	Elektro- und Elektronikgeräte
EI	Elektronenstoßionisierung
EN	Europäische Norm
EPA	Environmental Protection Agency (Umweltschutzbehörde der USA)
FEP	fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer
FP	Fundamentalparameter
FRU	am Einsatzort austauschbare Einheit

prEN 62321:2006

GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GLP	Gute Laborpraxis
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
HPLC-UV	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie – Ultraviolett
HIPS	hochschlagfestes Polystyren
IC	integrierte Schaltung/integrierter Schaltkreis
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IS	interner Standard
JIS	japanische Industrienorm
LLOD	untere Nachweisgrenze
MDL	Nachweisgrenze des Verfahrens
NMIJ	Nationales japanisches Institut für Metrologie
OctaBB	Octabrombiphenyl
OctaPBD	Octabromdiphenylether
PBB	Polybrominiertes Biphenyl
PBDE	Polybromierter Diphenylether
PC	Polycarbonat
PCB	Polychloriertes Biphenyl
PCT	Polychloriertes Terphenyl
PCN	Polychloriertes Naphthalen
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
PFK	Perfluorkerosin
PFTBA	Perfluortributylamin
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTV	temperaturprogrammierter Verdampfungsinjektor
PVC	Polyvinylchlorid
PWB	Leiterplatte
QA	Qualitätssicherung
QC	Qualitätslenkung (Qualitätskontrolle)
SIM	Einzelionennachweis
WDRFA	wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse

4 Überblick über die Prüfverfahren

4.1 Anwendungsbereich der Prüfverfahren

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

- Analytische Prüfverfahren;
- Praktische Durchführung im Labor.

Analytische Prüfverfahren werden entwickelt und validiert, um sicherzustellen, dass sie geeignet sind und für den Zweck angewendet werden können, für den sie ausgelegt sind. Anschließend sind sie zu veröffentlichen, damit sie interessierte Kreise auf der ganzen Welt anwenden können.

Die analytischen Prüfverfahren werden in sieben wesentliche Bereiche unterteilt:

- Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens;
- Ausrüstung/Geräte und Materialien;
- Reagenzien;
- Probenvorbereitung;
- Durchführung der Prüfung, die Folgendes umfasst:
 - Kalibrierung;
 - Leistungsverhalten der Geräte;
 - Probenanalyse;
 - Berechnung/Auswertung der Analysenergebnisse;
 - Prüfbericht;
 - Qualitätslenkung.

Die Beschreibungen der einzelnen Prüfverfahren in den Abschnitten 5 bis 13 entsprechen diesen fünf angeführten Bereichen.

Die praktische Durchführung im Labor ist nicht in dieser Norm enthalten, weil die Labore in der Lage sind, die beschriebenen Prüfverfahren unter Anwendung von in anderen Quellen behandelten Verfahren und Normen durchzuführen. Der Durchführungsschritt umfasst geeignete Maßnahmen zur Qualitätssicherung und ein Validierungsprotokoll, das das Leistungsverhalten des Analysenverfahrens unter Anwendung der Geräte im Labor dokumentiert. Qualitätssicherungssysteme, wie z. B. Gute Laboratoriumspraxis (GLP) und/oder die Akkreditierung nach gleichartigen (inter-) nationalen Systemen (z. B. ISO 17025) werden dringend empfohlen.

4.2 Probe

Dieses Dokument bezieht sich auf die Probe als der Gegenstand, der nach den Verfahren zu bearbeiten und zu messen ist, um die Menge der gefährlichen Stoffe zu bestimmen. Eine Probe kann entweder ein Polymer, ein Metall oder Elektronik (elektronisches Bauelement, elektronische Baugruppe oder am Einsatzort austauschbare Einheit) sein.

Was die Probe ist oder wie sie zu bekommen ist, wird durch die die Verfahren durchführenden eigenständigen Institutionen festgelegt.

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.

ANMERKUNG Die Europäische Kommission hat zu homogenem Material folgende Orientierung gegeben: „Ein Material, das nicht durch mechanische Verfahren in verschiedene Materialien zerlegt werden kann“ (häufig gestellte Fragen zu RoHS und WEEE). Weiterhin liegen folgende Definitionen vor: Der Begriff „homogen“ bedeutet „von einer vollständig einheitlichen Zusammensetzung“. Beispiele von „homogenen Materialien“ sind einzelne Arten von: Kunststoffen, Keramik, Glas, Metallen, Legierungen, Papier, Pappe, Harzen und Beschichtungen. Der Begriff „mechanisch zerlegt“ bedeutet, dass die Materialien grundsätzlich durch mechanische Verfahren, wie z. B. Herausrauben, Schneiden, Brechen, Grobschleifen und Schmirgeln, getrennt werden können.

Die Institution darf auch die Entscheidung treffen, eine Probe herzustellen, die ein elektronisches Bauelement, eine elektronische Baugruppe oder eine am Einsatzort austauschbare Einheit (FRU) ist. Für diese Art von Probe sind besonders die für Elektronik vorgeschlagenen Verfahren geeignet.

Das Verfahren der Gewinnung der Probe fällt nicht in den Anwendungsbereich dieses Dokuments. Eine allgemeine Anleitung zum Gewinnen von repräsentativen Proben aus elektronische Endprodukten, die für die

Bestimmung der Menge gefährlicher Stoffe zu prüfen sind, ist im informativen Anhang A dieser Norm angeführt.

4.3 Ablauf von Prüfverfahren

Das nachstehend angeführte Bild beschreibt den Ablauf für das Prüfverfahren zur Bestimmung der Menge gefährlicher Stoffe in elektrotechnischen Produkten.

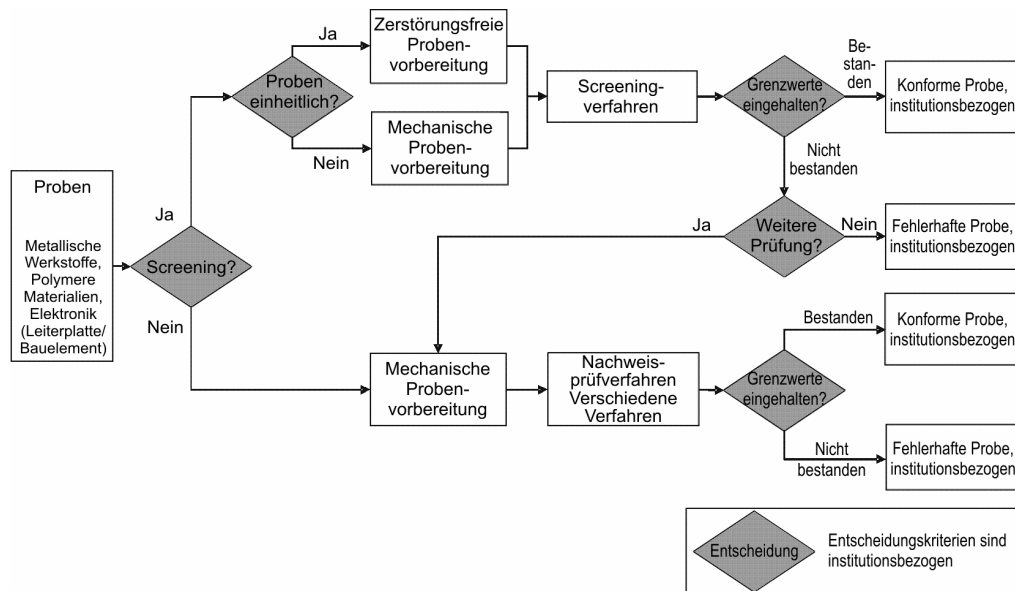


Bild 1 – Fließschema des Prüfverfahrens

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 angewendet wird.

Das Auswahlprüfverfahren kann entweder durch direktes Messen der Probe (zerstörungsfreie Probenvorbereitung) oder durch Zerstören der Probe, um die Einheitlichkeit herzustellen (mechanische Probenvorbereitung), erfolgen. Diese Entscheidung muss durch Beurteilen der Einheitlichkeit der Probe getroffen werden. Eine Sortierung 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 Vorauswahl- und beim Nachweisprüfverfahren gleich. Das Verfahren der mechanischen Probenvorbereitung ist in Abschnitt 5 beschrieben.

Das Screening einer Probe wird mit einem beliebigen RF-Spektrometer [z. B. EDRF (energiedisperse Röntgenfluoreszenz) oder WDRF- (wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz)] durchgeführt, vorausgesetzt, die in Abschnitt 6 beschriebenen Leistungskennwerte liegen vor. Es ist zu beachten, dass das Vorauswahlprüfverfahren unter geregelten Bedingungen durchgeführt werden sollte. Das Verfahren der RFA ist hinsichtlich seiner Anwendung und der Anwendbarkeit der erhaltenen Ergebnisse begrenzt, obwohl es schnell ist, und die ressourcensparende Weise der Analyse, besonders in Bezug auf die Ansprüche der elektrotechnischen Industrie, ihre Vorzüge hat.

Das Nachweisprüfverfahren wird nach einer mechanischen 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. In Tabelle 1 ist eine Übersicht über die Nachweisverfahren angeführt, die in den Abschnitten 7 bis 13 ausführlich beschrieben sind. Das Ziel der Anwendung eines bestimmten Nachweisprüfverfahrens ist, möglichst genaue Ergebnisse sicherzustellen; für die Durchführung werden jedoch höchstwahrscheinlich mehr Ressourcen benötigt.

Tabelle 1 – Übersicht über den Inhalt von Nachweisprüfverfahren

Schritte	Stoffe	Polymere	Metalle	Elektronik (PWB/Bauteile)
Mechanische Proben-vorbereitung (Abschnitt 5)		Direktmessung Zerkleinerung	Direktmessung Zerkleinerung	Zerkleinerung
Chemische Proben-vorbereitung		Mikrowellenaufschluss Säureaufschluss Trockene Veraschung Lösemittelextraktion	Mikrowellenaufschluss Säureaufschluss	Mikrowellenaufschluss Säureaufschluss Lösemittelextraktion
Festlegung des Analysenverfahrens (einschließlich typischer Fehlergrenzen)	PBB/PBDE	GC-MS (Abschnitt 7)	NA	GC-MS (Abschnitt 7)
	Cr (VI)	Alkalischer Aufschluss/ Kolorimetrisches Verfahren (Abschnitt 9)	Tüpfelanalyse/ Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser (Abschnitt 8)	Alkalischer Aufschluss/ Kolorimetrisches Verfahren (Abschnitt 9)
	Hg	CV-AAS, AFS, ICP-OES, ICP-MS, (Abschnitt 10)		
	Pb/Cd	ICP-OES, ICP-MS, AAS (Abschnitt 11)	ICP-OES, ICP-MS, AAS (Abschnitt 12)	ICP-OES, ICP-MS, AAS (Abschnitt 13)

Nach dem Nachweisprüfverfahren sollte entschieden werden, ob die Probe die Grenzwerte einhält, die auf den von der Institution festgelegten Kriterien für gefährliche Stoffe beruhen.

4.4 Matrixangleichung

Analysenverfahren für Stoffe, die in relativ geringen Mengen zusammen mit anderen chemischen Elementen oder Verbindungen, die in relativ hohen Konzentrationen vorliegen oder den Hauptbestandteil der Probe bilden, sind oft material- oder matrixabhängig. Deshalb sollten die Prüfverfahren an die zu prüfenden Materialien angeglichen werden, entweder durch Einbeziehen der entsprechenden Vergleichsproben und an die Matrix angeglichenen Kalibrierproben oder durch einen Vorbereitungsschritt, in dem der Analyt von den anhaftenden Materialien oder der Hauptmatrix abgetrennt wird. Die hauptsächlichen Materialarten (oder Matrices) in Elektronikgeräten sind Polymere, vorwiegend technische Polymere mit einer ganzen Reihe von Additiven, die zudem mit einem Anstrichstoff versehen sein können, verschiedene Metalle und Legierungen sowie Elektronik, wie z. B. elektrische und elektronische Bauteile und am Einsatzort auswechselbare Einheiten (FRU).

4.5 Laborbericht

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

- Name, Anschrift und Ort sämtlicher an der Analyse beteiligten Labore und Name des Bearbeiters;
- Datum des Eingangs der Probe und Datum (Daten) der Durchführung der Prüfung;
- eindeutige Kennzeichnung des Berichts (wie z. B. Seriennummer) und jeder Seite sowie Angabe der Gesamtanzahl der Seiten des Berichts;
- Beschreibung und Identifizierung der Probe, einschließlich einer Beschreibung jeder Produktzerlegung, die zum Erhalt der Prüfprobe durchgeführt wurde;
- eine Verweisung auf diese IEC-Norm, das angewendete Verfahren oder die Ausführung eines Verfahrens mit gleichwertigem Leistungsverhalten (einschließlich Aufschlussverfahren und Prüfgerät(e));
- die Nachweisgrenze oder Registrierungsgrenze;
- Die Ergebnisse der Prüfung, angegeben als Milligramm/Kilogramm (mg/kg) geprüfte Probe;

- h) sämtliche nicht in dieser Norm festgelegten Einzelheiten, die wahlfrei sind, und andere 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 und Qualitätslenkung (QA/QC) (z. B. Ergebnisse von den Blindproben des Verfahrens, Matrixaufstockungen usw.) und eine Auflistung von verwendeten Referenzmaterialien sowie 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 (oder andere Kennzeichnung)“, und müssen den betreffenden Anforderungen der vorangegangenen Absätze entsprechen.

4.6 Alternative Verfahren

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

5 Mechanische Probenvorbereitung

5.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens

In diesem Abschnitt werden allgemein Verfahren für die mechanische Probenvorbereitung von elektrotechnischen Produkten beschrieben. In einigen Abschnitten, die spezielle Prüfverfahren behandeln, werden Anforderungen an die Probenhandhabung in besonderen Situationen gestellt. Um reproduzierbare Messergebnisse zu ermöglichen, sollte das Probenmaterial so einheitlich wie möglich sein (im Fall von nicht einheitlichen Materialien) und eine gleichmäßige Teilchengrößenverteilung und Dichte der Probe aufweisen (bei einheitlichen Materialien).

In den folgenden Abschnitten werden übliche Verfahrensweisen zur mechanischen Verringerung der Teilchengröße beschrieben. Die Auswahl des (der) geeigneten Verfahrens (Verfahren) hängt von der geforderten Teilchengröße für das anzuwendende Prüfverfahren ab.

Aufgrund des Risikos von Analysefehlern durch das Verdampfen von flüchtigen Bestandteilen (z. B. Verdampfung durch Hitze), den Verlust von Material durch Staubemission sowie durch Kontamination ist es unerlässlich, die geeigneten Geräte auszuwählen und besonders sie sauber zu halten.

Kontamination kann durch die Zerkleinerungseinrichtung selbst erfolgen, was bei der analytischen Bestimmung von (Schwer-)Metallen von erheblicher Bedeutung ist. 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 aus Wolframcarbid (WC) sowie Chrom (Cr), Nickel (Ni), Molybdän (Mo) und Vanadium (V) aus Geräten aus nichtrostendem Stahl freigesetzt werden.

Außerdem sollte bedacht werden, dass sich der Probenumfang auf das Analyseergebnis auswirken kann. Zum Beispiel kann sich das Auslaugungsverhalten auf das Ergebnis auswirken. Wenn die Probe keine homogene Teilchengrößenverteilung aufweist, haben die kleineren Teilchen eine verhältnismäßig große Oberfläche, was sich möglicherweise auf das Endergebnis auswirkt.

Das Labor muss in der Lage sein experimentell nachzuweisen, dass das für die mechanische Probenvorbereitung angewendete Verfahren nicht direkt zu nachweisbaren Mengen der interessierenden Elemente beiträgt oder einen Verlust dieser Elemente aus der Prüfprobe bewirkt. Das kann experimentell durch Mahlen und Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials (oder eines geeigneten bekannten gefährlichen Stoffes, der in der Prüfprobe enthalten ist) unmittelbar nach einer auf gleichartige Weise analysierten Prüfprobe nachgewiesen werden, von der bekannt ist, dass sie signifikante Mengen gefährlicher Stoffe enthält. Zertifizierte Referenzmaterialien sind nicht verbindlich vorgeschrieben. Die verwendeten Materialien müssen jedoch einen genau bekannten Gehalt des gefährlichen Stoffes haben, um zu bestimmen, ob die mecha-

nischen Prozesse Zerkleinern/Mahlen/Schneiden nicht zur Kontamination beitragen oder einen Verlust an gefährlichen Stoffen verursachen. Ein anhaltender Nachweis der Wirksamkeit des Verfahrens der mechanischen Probenherstellung kann durch genormte Verfahrensweisen zur Qualitätslenkung überwacht werden, die Matrixaufstockungen und Kontrollproben einschließen.

Das Labor muss auch in der Lage sein experimentell nachzuweisen, dass das für die Reinigung des Geräts für die mechanische Probenvorbereitung angewendete Verfahren die Kontamination der Prüfprobe mit den interessierenden Elementen aus der vorangegangenen Probenvorbereitung verhindert.

Alternative Einrichtungen zur mechanischen Probenvorbereitung können angewendet werden, vorausgesetzt, dass die geforderte Teilchengröße der Probe ohne Kontamination oder Beeinträchtigung der Probe in Bezug auf die interessierenden Elemente erreicht wird.

5.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien

- a) Grobmühle oder Schneidmühle für die Grobzerkleinerung mit einem 4-mm- oder 1-mm-Bodensieb aus nichtrostendem Stahl;
- b) Schleudermühle mit einem mit 25-µm-Wolframcarbid (WC) beschichteten Stahlsieb, 6-fach WC-beschichtetem Rotor (bei einheitlichem Material aus Kunststoff ist ein 1-mm-Stahlsieb angemessen). Um das Risiko des Einbringens von Verunreinigungen durch das Mahlen zu vermeiden, sollten ein 1-mm-Titansieb und ein Stahl-/Titan-Siebrotor eingesetzt werden;
- c) Tiefkühlmühle, messerlose kryogene Schlagmühle mit in sich geschlossenem Mahlbecher mit flüssigem Stickstoff, wärmegeprägten Gehäuse, Drehzahlregelung, programmierbarer Zeitschaltuhr und Sicherheitsverriegelung;
- d) Homogenisator;
- e) Analysenwaage, mit der sich auf 0,000 1 g genau wägen lässt;
- f) Pinsel (unterschiedliche Größen);
- g) Papier;
- h) Schere, Grobblechschere;
- i) Becherglas;
- j) flüssiger Stickstoff (N₂);

ANMERKUNG Flüssiger Stickstoff ist stark flüchtig und kann in dem Bereich, in dem er verwendet wird, einen Sauerstoffmangel hervorrufen, besonders, wenn der Bereich vollständig abgeschlossen ist. Das Labor ist verantwortlich für die Sicherstellung der Einhaltung ordnungsgemäßer Schutzmaßnahmen und dafür, dass bei der Durchführung einer Tieftemperaturzerkleinerung Schutzausrüstung verwendet wird.

- k) Pulvertrichter;
- l) Handschuhe;
- m) Schutzbrille;
- n) Aufnahmebehälter aus Polyethylen.

5.3 Durchführung

5.3.1 Probe

Die zu analysierende Probe muss ein einheitliches Material sein, z. B. ein Polymer, ein Metall oder Elektronik. Eine Anleitung, wie diese Probe zu erhalten ist, ist in Anhang A angeführt.

5.3.2 Schneiden von Hand

Das Schneiden von Hand ist für das Vorschneiden und Vorbereiten von Proben für die weitere Zerkleinerung geeignet. Die Proben werden auf eine Größe von nicht mehr als 2 cm × 10 cm × 10 cm vorgeschnitten.

- a) Elektronik: Die Proben werden mit einer Grobblechschere auf eine Größe von 4 cm × 4 cm vorgeschnitten;

- b) Polymere: Die Proben werden mit einer Grobblechschere oder einer Schere auf eine Größe von 5 mm × 5 mm vorgeschnitten. Dünne Polymerfolien sind mit einer Schere in kleine Stücke zu schneiden.

5.3.3 Grobmahlen/Mahlen

Das Grobmahlen ist für die Zerkleinerung der Proben auf einen Teilchendurchmesser von etwa 1 mm geeignet. Falls notwendig, ist die Probe mit flüssigem Stickstoff zu kühlen. Bei organischen Proben ohne Metallgehalt wird Kaltvermahlung empfohlen. Die kryogene Vorbereitung besteht zum Beispiel darin, die Proben in einen Polyethylenbehälter zum Kühlen mit Flüssigstickstoff zu geben. Als Orientierung für die Zeitdauer gilt die Zeit bis der Stickstoff aufgehört hat zu siedeln und sich der Dunst aufgelöst hat, anschließend sind 10 Minuten zu warten. Dann sind die Proben in einer Mühle 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 auszukehren und sämtliche Partikel sind zu sammeln. In die Mühle ist ein zuvor gewogenes 1,0-mm-Bodensieb einzubauen und das 4-mm-Material ist erneut zu vermahlen. Die Mühle ist vorsichtig auszukehren und sämtliche Partikel sind zu sammeln. Zwischen beiden Zerkleinerungszyklen ist ein Kühlzeitraum von 5 min zu nutzen.

5.3.4 Homogenisieren

Homogenisieren ist für die Herstellung einer grob gemahlten Probe im Mischer vor der weiteren Teilchengrößenverringern in der Zentrifugalmühle geeignet. Es ist ein Behälter mit dem doppelten Fassungsvermögen der zu mischenden Pulvermenge zu verwenden. Der Mischer ist auf dessen mittlere Drehzahl einzustellen, indem die Antriebsriemen auf die Mitte der Antriebsrolle umgesetzt werden. Das Pulver ist so lange zu mischen, bis es homogen ist.

5.3.5 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 zu kühlen. Bei organischen Proben ohne Metallgehalt wird Kaltvermahlung empfohlen. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass der flüssige Stickstoff nicht direkt mit dem Pulver in Berührung kommt, um Spritzen und Probenverlust zu verhindern, z. B. durch Verwendung eines Polyethylen-Aufnahmebehälters. Das Probenpulver ist mit der Zentrifugalmühle zu mahlen und das Pulver zu sammeln. Zur Sicherstellung einer vollständig homogenen Probengröße kann zusätzlich gesiebt werden.

5.3.6 Sehr feines Mahlen von Polymeren und organischen Materialien

Dieses Verfahren ist für die Zerkleinerung von Proben auf einen Teilchendurchmesser von 500 µm oder weniger geeignet (nicht geeignet für Metall, Glas oder ähnlich harten und scharfen Materialien). Etwa 3 g bis 10 g des vorgeschnittenen (in 3-mm- bis 5-mm-Stücke) zu zerkleinernden Materials werden in Probenröhrchen bis zu einer Füllhöhe von 2/3 bis 3/4 des Gesamtfassungsvermögens gegeben. Der Mahlstab ist hinzuzufügen und die Verschlüsse der Fläschchen sind zu sichern. Die messerlose Tieftemperatur-Schlagmühle ist von Raumtemperatur für 15 min abzukühlen, indem der Aufnahmebehälter mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird, die Mahlfäschchen mit den Proben sind in die Mühle einzusetzen und der Deckel ist zu verschließen. Zur Sicherstellung einer vollständig homogenen Probengröße können ergänzend ein oder mehrere Siebe angewendet werden.

6 Screening mit Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFS)

6.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens

Dieses Dokument beschreibt eine Screeninganalyse von gefährlichen Stoffen, die in elektrotechnischen Produkten vorliegen, unter Anwendung des Analysenverfahrens der Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFS). Es ist auf Polymere, Metalle und keramische Materialien anwendbar. Das Verfahren kann auf Rohstoffe, einzelne aus Produkten entnommene Materialien und „homogenisierte“ Mischungen aus mehr als einem Material angewendet werden. Das Screening einer Probe erfolgt unter Anwendung eines beliebigen RF-Spektrometertyps, vorausgesetzt, es verfügt über die in diesem Verfahren beschriebenen Leistungskenn-

größen. Nicht alle Typen von RF-Spektrometern sind für alle Probengrößen und -formen geeignet. Es ist darauf zu achten, dass die für die Aufgabe geeignete Spektrometerausführung ausgewählt wird.

Dieses Verfahren ist dafür ausgelegt, in den Ausgangsmaterialien speziell nach Blei, Cadmium, Quecksilber, Chrom und Brom (Pb, Cd, Hg, Cr, Br) zu suchen, die die meisten elektrotechnischen Produkte enthalten. Unter gewöhnlichen Bedingungen liefert die Röntgenfluoreszenz Informationen über die Gesamtmenge jedes in der Prüfprobe vorliegenden Elements. Das Verfahren ist im Allgemeinen gegenüber der chemischen Zusammensetzung unempfindlich. Deshalb ist bei der Bestimmung von Chrom und Brom besondere Aufmerksamkeit notwendig, weil das Ergebnis den vorliegenden Gesamtgehalt an Chrom und Brom widerspiegelt. Das Vorliegen oder Fehlen von sechswertigem Chrom, PBB oder PBDE muss mit anderen Prüfverfahren bestätigt werden, die in der Lage sind, Angaben zur chemischen Zusammensetzung zu liefern.

RF-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 RF-Spektrometrie ist ein vergleichendes Verfahren; ihr Leistungsverhalten hängt von der Qualität der Kalibrierung ab, die wiederum von der Qualität der Kalibriersubstanzen und dem zur Darstellung des Ansprechens des Gerätes angewendeten Modell abhängt. Die RF-Analyse unterliegt Matrixeffekten (Schwächung und Verstärkung) und spektralen Störungen.

- Eine universelle Kalibrierung kann durch Anwendung von Fundamentalparameter(FP)-Verfahren verwirklicht 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 RF-Kalibrierungen ist zu erwarten, dass sich die Genauigkeit erhöht, wenn die Kalibriersubstanzen 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. Hier ist die Kalibrierung auf eine Matrix aus einem einzelnen Material begrenzt, wobei für die Analyse von Mehrfachmatrices Mehrfachkalibrierungen notwendig sind. 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 RF-Spektrometer eine hinreichende Empfindlichkeit hat, um die geringen Stoffmengen in der Schicht nachzuweisen.

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 Schritte zur Probenvorbereitung vor der Analyse.

Im letzteren Fall muss der Anwender das in Abschnitt 5 beschriebene Verfahren der Probenvorbereitung anwenden. Dieses Verfahren gibt dem Anwender eine Anleitung zur Auswahl des geeigneten Ansatzes für die Probenvorlage (siehe 6.10).

6.1.1 Kurzbeschreibung

Der Zweck dieses Prüfverfahrens ist das Screenen eines großen Spektrums von Materialien auf das Vorliegen von gefährlichen Stoffen. Um diesen Zweck zu erfüllen, muss das Verfahren eine schnelle und eindeutige Identifizierung der interessierenden Elemente ermöglichen. Das Verfahren muss mindestens einen Genauigkeitsgrad liefern, der manchmal als semiquantitativ beschrieben wird. Das heißt, die relative Unsicherheit eines Ergebnisses beträgt bei einem festgelegten Vertrauensniveau von 68 % üblicherweise 30 % oder weniger. In Abhängigkeit von ihren Erfordernissen können einige 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 sämtliche RF-Spektrometer, unabhängig von deren Ausführung, Komplexität und ihres möglichen Beitrags zur Screeninganalyse verwendet werden können. Die Möglichkeiten von RF-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, insbesondere WDRF-Einheiten für die Forschung, hinsichtlich der Prüfmenge sehr wenig anpassungsfähig sind.

Nach dem vorstehend angegebenen, geforderten Leistungsniveau und dem breiten Spektrum an RF-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 hier verhältnismäßig allgemein 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 *Arbeitsanweisungen* bezeichnet wird.

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

6.1.2 Warnhinweise

WARNUNG – Personen, die die in dieser Norm beschriebenen RF-Prüfverfahren anwenden, sollten mit der Anwendung von RF-Spektrometern vertraut sein und über praktische Kenntnisse in Bezug auf die Anforderungen an die Verfahrensweise und Probenahme verfügen.

WARNUNG – Röntgenstrahlung ist für den Menschen schädlich. Es sollte deshalb darauf geachtet werden, dass die Geräte in Übereinstimmung mit den Sicherheitshinweisen des Herstellers und den vor Ort geltenden Gesundheits- und Arbeitsschutzbestimmungen betrieben werden.

6.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien

- a) Röntgenfluoreszenzspektrometer – bestehend aus Röntgenstrahlungsquelle, Einrichtung zur reproduzierbaren Probenpositionierung (Probenhalter), Röntgenstrahlendetektor, Datenprozessor und Steuer- und Regelsystem.
- Röntgenstrahlungsquelle – gewöhnlich werden Röntgenröhren oder Radioisotopquellen verwendet.
 - 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.

6.3 Reagenzien

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

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 Ver-

fahren, bei dem die zu messende Prüfmenge aus einer größeren Materialmenge entnommen und entweder in diesem Zustand gemessen oder nach einem festgelegten Verfahren zerstört und vorbereitet wird.

6.4.1 Zerstörungsfreies Verfahren

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

6.4.2 Zerstörendes Verfahren

- a) Der Anwender muss eine dokumentierte Arbeitsanweisung für die Zerkleinerung der Prüfmenge erstellen und einhalten, da diese Angaben für eine richtige Auswertung der Messergebnisse kritisch sind.
- b) Bei einem Verfahren, das 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 Zustandsform, chemische oder mineralogische Zusammensetzungen aufweisen, ist es kritisch, 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 Flüssigkeitszellen mit festgelegter Bauart und festgelegten Maßen.
- d) Bei einem Verfahren, das zu einem in einer festen Matrix gelösten Material führt, müssen die Menge und die physikalischen Eigenschaften des zu lösenden Materials überwacht und dokumentiert werden. Der sich ergebende Feststoff (Schmelzprobe oder Pressling) muss vollständig homogen sein. Für den Umgang mit ungelösten Anteilen müssen Anweisungen vorliegen, um eine ordnungsgemäße Auswertung der Messergebnisse sicherzustellen.

6.5 Durchführung

6.5.1 Allgemeines

Das Verfahren umfasst die Vorbereitung des Röntgenspektrometers, die Vorbereitung und Anordnung von Prüfmengen und die Kalibrierung. Aufgrund des großen Spektrums von RF-Geräten und der noch größeren Vielfalt von Labor- und Prüfproben, auf die dieses Verfahren angewendet wird, liegen bestimmte Anweisungen in allgemeiner Form vor.

In Anbetracht des großen Spektrums von Ausführungen von RF-Spektrometern und des dazugehörigen Umfangs an Nachweismöglichkeiten ist es wichtig, die Einschränkungen des gewählten Gerätes zu verstehen. Mit bestimmten Ausführungen ist möglicherweise kein Nachweis oder keine genaue Bestimmung der Zusammensetzung von sehr kleinen Flächen oder sehr dünnen Prüfproben möglich. Folglich ist es unbedingt erforderlich, dass die Anwender sorgfältig das Leistungsverhalten des in deren Einrichtung durchgeführten Verfahrens ermitteln und dokumentieren. Ein Ziel ist die Vermeidung von falsch negativen Prüfergebnissen.

6.5.2 Vorbereitung des Spektrometers

- 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 bestimmte Anwendungen voreingestellt; deshalb ist dieser Schritt nicht notwendig. Andererseits muss das Labor die optimalen Betriebsbedingungen für jede Kalibrierung ermitteln. Die Auswahl muss 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 Röntgenlinien ist in Tabelle 2 angeführt. Die Einstellungen des Nachweissystems müssen den Kompromiss zwischen Empfindlichkeit und Auflösung optimieren. Gewöhnlich ist im Gerätehandbuch und in der Literatur zur Röntgenspektrometrie eine Anleitung zu finden.

Tabelle 2 – Empfohlene Röntgenlinien für einzelne Analyte (eine andere Wahl kann zu entsprechendem Leistungsverhalten führen)

Analyt	Bevorzugte Linie	Sekundäre Linie
Cadmium, Cd	K-L _{2,3} (K α)	
Blei, Pb	L ₂ -M ₄ (L β_1)	L ₃ -M _{4,5} (L $\alpha_{1,2}$)
Quecksilber, Hg	L ₃ -M _{4,5} (L $\alpha_{1,2}$)	
Chrom, Cr	K-L _{2,3} (K α)	
Brom, Br	K-L _{2,3} (K α)	K-M _{2,3} (K $\beta_{1,3}$)

6.5.3 Prüfmenge

- a) Die Herstellung der Prüfmenge beginnt mit 6.4.
- b) 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

- a) Der Anwender muss einen objektiven Beweis für die Leistung des in seiner Einrichtung durchgeführten Verfahrens liefern. Das ist notwendig, um den Anwender und dessen Kunden zu befähigen, die Beschränkungen 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 den Anwender zulässig, diese Angaben in seinem 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 erfolgen. 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 L_D muss für jede Reihe von im Prüfverfahren angewendeten Betriebsbedingungen unter Anwendung der nachstehend angeführten Gleichung 1, die in der analytischen Atomspektrometrie allgemein anerkannt ist, bei einem 95%-Vertrauensintervall abgeschätzt werden.

$$L_D \approx 3\sigma \quad (1)$$

Dabei wird L_D in Einheiten der Konzentration angegeben und σ ist die Standardabweichung der Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen unter Verwendung eines Vergleichsmaterials. Die Standardabweichung wird gewöhnlich unter Verwendung einer kleinen (jedoch nicht weniger als sieben) Anzahl von 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 Grenzwertes 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 auch die Nachweisgrenzen ändern. Für eine optimale Leistung muss die Nachweisgrenze gleich oder kleiner als 30 % der laboreigenen Eingriffsgrenze 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 für das Spektrometer bekannt ist, das mit Zubehör ausgestattet ist, das Größe, Form und Lage des Röntgenstrahls bestimmt. 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 (7) 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 Fünf(5)-Fache der in 6.5.4 d) geschätzten Nachweisgrenze beträgt.

6.5.5 Prüfungen

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

ANMERKUNG Üblicherweise erfolgen die Messungen in Luft. Wenn jedoch die Notwendigkeit bestehen sollte, leichte Elemente, wie z. B. Schwefel, Aluminium usw. zu messen, kann es vorteilhaft sein, unter Vakuum oder in einer Helium-Atmosphäre zu messen.

- c) Die Prüfmenge ist durch das Erfassen einer hinreichenden Anzahl von 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 f).

6.5.6 Kalibrierung

Das Analysenverfahren muss unter Berücksichtigung von Matrixeffekten und anderen Effekten, die die Bestimmung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung beeinflussen, kalibriert werden. Eine Auflistung dieser Effekte ist im Anhang zu diesem Abschnitt zu finden.

Es gibt zwei grundlegende Möglichkeiten der Kalibrierung in der RF-Spektrometrie:

prEN 62321:2006

- Fundamentalparameter-Verfahren unter Verwendung einer Reihe von Kalibriersubstanzen;
 - reine Elemente und reine Verbindungen oder
 - synthetische Mischungen, 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 Kalibrierstandards, die den unbekannten Stoffen ähnlich sind, oder
 - durch Anwendung eines Fundamentalparameter-Verfahrens.

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

In Abhängigkeit vom Gerät kann möglicherweise vom Anwender verlangt werden, eine Kalibrierung vorzunehmen. 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 teilweise 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 von Konzentrationen umfasst, kann möglicherweise eine hohe Anzahl von 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

- a) In modernen Geräten erfolgen die Berechnungen üblicherweise automatisch durch die Betriebssystemsoftware des Spektrometers. Wenn die Berechnungen ohne Hilfsmittel durchzuführen 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.
- c) 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.
 - Das bevorzugte Verfahren ist die Erstellung eines Unsicherheitsbudgets für jede in das Prüfverfahren eingeführte Kalibrierung. Das Unsicherheitsbudget muss mit dem von der Internationalen Organisation für Normung (ISO) veröffentlichten Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen) übereinstimmen. Der erweiterte Schätzwert für die Unsicherheit ist mit einem 95-%-Vertrauensniveau anzugeben.

ANMERKUNG Es ist eine zu starke Vereinfachung, die Unsicherheit als ein Vielfaches der Standardabweichung der Wiederholpräzision von Wiederholungsbestimmungen festzulegen. Unter bestimmten Umständen können RF-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, die Möglichkeit des Einbringens eines systematischen Fehlers bei der Probenvorbereitung nicht beachtet, und außerdem fällt die Festlegung eines Unsicherheitsbudgets nicht in den Anwendungsbereich dieser Norm.

- Dieses Verfahren lässt deutlich erkennen, dass es möglicherweise praktisch nicht durchführbar oder unmöglich ist, ein angemessenes Unsicherheitsbudget zu erstellen. Deshalb ist als Alternative zu

6.6 c) ein Sicherheitsfaktor zu wählen, der größer oder gleich der erwarteten erweiterten Unsicherheit für jeden Analyten von der Menge ist, die der höchstzulässigen Konzentration entspricht. Sachverständige, die bei der Entwicklung dieses Prüfverfahrens konsultiert wurden, sind damit einverstanden, dass es angemessen ist, eine relative Unsicherheit von 30 % bei einem Ergebnis anzunehmen, dass 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 genutzt werden, und gleichzeitig dem Zweck dienen, Entscheidungen hinsichtlich der Notwendigkeit zusätzlicher Prüfungen zu treffen.

ANMERKUNG 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 Präzision

Die Präzision des Verfahrens, d. h. Wiederholpräzision und Vergleichpräzision, ist durch einen Ringversuch zu bestimmen. Beispiele für das Leistungsverhalten des Verfahrens sind nachstehend beschrieben.

6.8 Qualitätssicherung und -lenkung

6.8.1 Genauigkeit der Kalibrierung

- Die Genauigkeit jeder Kalibrierung muss durch die Analyse von einem oder mehreren Referenzmaterialien von jedem Material innerhalb des Geltungsbereiches jeder Kalibrierung im Rahmen der Einführung dieses Prüfverfahrens 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.
- Die Messergebnisse der Referenzmaterialien müssen nach 6.6 berechnet und einschließlich eines Schätzwertes für die Unsicherheit angegeben werden.
- 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 Hinsichtlich einer Anleitung zu den Prüfungen auf systematische Fehler ist in der Special Publication 829 des National Institute for Standards and Technology oder in vergleichbaren Dokumenten nachzuschauen.

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

6.8.2 Kontrollproben

- Für jede Kalibrierung ist eine Menge an stabilem Material als Kontrollprobe zu kennzeichnen. Vorzugsweise sollte das ein Feststoff in Form eines Pellets sein.
- Eine Prüfmenge der Kontrollprobe ist vorzubereiten und Prüfungen unter Anwendung jeder der Kalibrierungen, sobald sie validiert wurden, zu unterziehen. Das muss mindestens vier (4) 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.
- In geeigneten Zeitabständen ist eine Prüfmenge der Kontrollprobe herzustellen und unter Anwendung jeder der im Prüfverfahren praktisch 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 nach Störungen zu

durchsuchen, die Probleme zu korrigieren und es ist eine Prüfung einer neuen Kontrollprobe durchzuführen.

6.9 Sonderfälle

6.9.1 Positionierung der Probe für die Messung

- a) Wenn die Messung in 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 sollte auf eine Weise angebracht werden, dass die interessierende Prüfprobe ordnungsgemäß 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 Handanalysiergerät durchgeführt wird, ist darauf zu achten, dass sichergestellt ist, dass die Messöffnung des Analysiergerätes 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 Einheiten in dem geeigneten Halter anordnen und mit den vom Verfahren bereitgestellten 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 der Einheit innerhalb des gemessenen Bereiches haben.

6.9.2 Gleichförmigkeit der Probe

Die Gleichförmigkeit aus der Sicht der RF-Analyse hängt von der physikalischen Gleichförmigkeit 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 Gleichförmigkeit der Probe angewendet werden.

- a) Proben mit großer Oberfläche (gilt für alle Proben):
 - Die Beurteilung der Gleichförmigkeit von geprüftem Material für die RF-Analyse erfolgt durch Sichtprüfung und mit Hilfe von zusätzlich zur Verfügung stehenden Angaben. Zum Beispiel ist ein Gegenstand, dessen Farbe, Form und äußeres Erscheinungsbild gleichförmig erscheinen, höchstwahrscheinlich gleichförmig und erfordert vor der Analyse keine mechanische Zerstörung. Typische Beispiele können große, gestreckte Gegenstände aus Kunststoff, wie z. B. Kunststoffgehäuse, dicke Bänder, Metalllegierungen usw. sein. Alle zusätzlichen Angaben zu dem geprüften Gegenstand sollten verwendet werden, um dessen Gleichförmigkeit festzustellen. Zum Beispiel verfügen viele Kunststoffgehäuse und noch viel mehr Metallgehäuse über einen Anstrich. Kunststoffgehäuse können metallisiert sein, häufig auf der Innenseite. In derartigen Fällen sollte die Prüfung an ungestrichenen 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. Das wird durch verhältnismäßig sehr hohe Ablesewerte für die Überzugsmetalle angezeigt, mit möglicher Ausnahme von Cr, dessen Beschichtungen üblicherweise sehr dünn sind. Wenn das Trägermaterial analysiert werden soll, sollten sämtliche Beschichtungen entfernt werden.
- b) Proben mit kleiner Fläche:
 - Kleine elektronische Teile dürfen auch als einheitlich behandelt werden, solange das für die Analyse verwendete Gerät nur ausgewählte Abschnitte von kleinen elektronischen Bauelementen bestrahlen und analysieren kann. Die Probe sollte gleichmäßig erscheinen, wie z. B. Kunststoffeinkapselungen, einzelne Lötmetallstellen oder getrennte Flächen aus Polymer/Epoxidharz. Besonders sollte darauf geachtet werden, bei der Analyse des Trägermetalls Komplikationen durch Metallüberzüge, Polymerbeschichtungen oder Störungen durch Anstriche zu vermeiden. Falls vorhanden, sollten Beschichtungen mechanisch entfernt werden.

c) Beschichtungen und dünne Proben:

- Prüfproben, die zu klein oder sehr dünn sind, können leicht den Bedingungen für Mindestprobendicke oder –masse widersprechen, die für den Erhalt von gültigen Ergebnissen erfüllt sein müssen. In derartigen Fällen sollte eine Anzahl von Gegenständen derselben Art (zum Beispiel kleine Schrauben) in einen Probenbecher gegeben und dann erst analysiert werden. Auf ähnliche Weise sollten 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 sollte 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. Die Isolierung von dünnen Drähten und Bandkabeln darf nicht als gleichmäßig behandelt werden und sollte 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 befindlichen 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. Es ist zum Beispiel bekannt, dass die Beschichtung aus SnAgCu (metallüberzogen) Kupfer (metallüberzogen) Epoxidharz besteht. Die Zinnlegierung kann analysiert werden, vorausgesetzt, dass das Gerät für diese spezielle Probenart kalibriert ist. Es ist allgemein anerkannt, dass die meisten RF-Geräte Cr in Umwandlungsschichten nicht mit hinreichender Empfindlichkeit nachweisen, es sei denn, sie sind mindestens einige hundert Nanometer (nm) dick. Aufgrund der Unterschiede zwischen den Geräten hinsichtlich der geforderten Probengröße ist der Bedienperson des Spektrometers zu raten, sich in Bezug auf die Anforderungen an Mindestgröße/-masse/-dicke der Probe immer nach dem Gerätehandbuch oder dem Hersteller zu richten.

d) Die aufgeführten numerischen Grenzwerte (Tabelle 4) für das Screening sind möglicherweise nicht für die Bestimmung der Einhaltung von Vorschriften aller möglichen Proben geeignet, besonders, wenn die Probe ein Verbund aus unterschiedlichen Produktmaterialien ist. Das könnte möglicherweise 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 RF-Analyse und nicht wegen der Anforderungen an die Probenahme um den Versuch einer „rechtlich zulässigen“ Bestimmung.

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 RF-Gerätes ist zu empfehlen, den Gegenstand in mehr als einer Lage zu prüfen, wenn die Ausführung des Gegenstandes das 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.

6.10 Anhang (informativ): Praktische Anwendung des Verfahrens

Die folgenden Abschnitte stellen allgemeine Informationen als Hilfe bei der praktischen Anwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens bereit. Einige Hersteller stellen mit dem Gerät eine Standardarbeitsanweisung (Standard Operating Procedure, SOP) zur Verfügung. Die Einhaltung der in diesem Dokument enthaltenen Empfehlungen stellt sicher, dass die Bedienperson Analysenergebnisse der bestmöglichen Qualität erhält.

6.10.1 Matrixeffekte und Auswirkungen von Störungen

Zur allgemeinen Orientierung wird der Anwender dieses Verfahrens darauf hingewiesen, dass sich Beschränkungen hinsichtlich der Korrektur von spektralen Störungen und Matrixveränderungen von Material zu Material bei jedem Analyten wesentlich auf die Empfindlichkeit, Nachweisgrenze oder Genauigkeit auswirken können. In der nachstehenden Auflistung sind die häufigsten Probleme aufgeführt.

- a) Die Intensität der charakteristischen Strahlung des Elementes in der Probe wird nachteilig durch den Vorgang der Streuung der Anregungsstrahlung beeinflusst, was zum spektralen Untergrund beiträgt. Außerdem treten zwei Haupteffekte auf:
- b) Schwächung der Anregungsstrahlung und Fluoreszenzstrahlung durch den Analyten und andere Elemente (Matrix) in der Probe.
- c) Sekundäranregung (Verstärkung) des Analyten durch andere Elemente in der Probe:
 - Kunststoffe: Bei Kunststoffproben stammt der Matrixeinfluss auf die charakteristische Röntgenstrahlenintensität von:
 - der Streuung (hauptsächlich inkohärent) der Primärstrahlung, was stark zum spektralen Untergrund beiträgt;
 - der Schwächung der Fluoreszenzstrahlung, hauptsächlich durch Cl in PVC, durch additive Elemente wie z. B. Ca, Ti, Zn, Sn, ... und derartige Elemente wie Br und Sb, die aus Flammhemmern stammen;
 - der Sekundäranregung durch Elemente wie z. B. Sb, Sn und Br;
 - einige leistungsstarke WDRF-Spektrometer (< 500 W) können die Oberfläche einer Polymerprobe verändern, wenn sie der Röhre für lange Zeitdauer ausgesetzt ist. In diesem Fall sollte immer eine frisch hergestellte Probe verwendet werden.
 - Metalle: In Metallproben ist die Streuung der Primärstrahlung, auch wenn sie noch vorhanden ist, nicht von großer Bedeutung. Der Matrixeffekt wird hauptsächlich durch Effekte der Schwächung und Sekundäranregung hervorgerufen. Diese sind bei jeder Metallmatrix unterschiedlich. In der nachfolgenden Tabelle sind einige typische Elemente in verschiedenen Matrices angeführt:
 - Fe-Legierungen: Fe, Cr, Ni, Nb, Mo, W, ...;
 - Al-Legierungen: Al, Mg, Si, Cu, Zn, ...;
 - Cu-Legierungen: Cu, Zn, Sn, Pb, Mn, Ni, Co, ...;
 - Lötlegierungen: Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, Bi, Ag, ...;
 - Zn-Legierungen: Zn, Al, ...;
 - Edelmetalllegierungen: Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Cu, Zn, ...;
 - weitere Metalle, wie z. B. Ti, Mg, ...
 - elektronische Bauelemente und Leiterplatten: Im Prinzip alle für Polymere und Metalle beschriebenen Effekte.
- d) Außerdem kann die charakteristische Strahlung des Elements in der Probe durch störende Linien von anderen Elementen in der Probe beeinflusst werden. Hinsichtlich der interessierenden Elemente können das gewöhnlich folgende Elemente sein:
 - Cd: Störeinflüsse sind möglich von Br, Pb, Sn, Ag und Sb;
 - Pb: Störeinflüsse sind möglich von Br, As, Bi;
 - Hg: Störeinflüsse sind möglich von Br, Pb, Bi, Au und falls die Probe Ca und Fe in hohen Konzentrationen enthält;
 - Cr: Störeinflüsse sind möglich von Cl;
 - Br: Störeinflüsse sind möglich von Fe und Pb.
- e) Einfluss von Matrixeffekten auf die LOD.

Tabelle 3 – Auswirkung der Matrixzusammensetzung auf die Nachweisgrenzen einiger gefährlicher Elemente

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

ANMERKUNG 1 Wenn A und B die Nachweisgrenzen (LOD) für Cd bzw. Pb in einem reinen Polymer sind, dann werden die für eine komplexere Matrix zu erwartenden LOD als Vielfaches von A und B angegeben, wie in der vorstehenden Tabelle 3 dargestellt.

ANMERKUNG 2 Die Angaben in der vorstehenden Tabelle 3 dienen nur als Orientierung; die tatsächlichen LOD für die interessierenden Analyten sind für jedes Gerät und alle angewendeten analytischen Bedingungen/Parameter spezifisch.

6.10.2 Auswertung der Ergebnisse

Für jeden Analyten muss der Analytiker ein Unsicherheitsbudget mit einem Schätzwert der Gesamtunsicherheit U , angegeben für ein gewähltes Vertrauensniveau, erstellen. Unter Verwendung des Wertes für U und der höchstzulässigen Menge L des Stoffes muss der Analytiker jede Probe einer Kategorie zuordnen:

- a) „UNTERHALB DES GRENZWERTES“ – Wenn die Ergebnisse R_i der quantitativen Analyse für alle Analyten unterhalb der nach Gleichung 1 berechneten Werte P_i liegen, ist das Ergebnis für die Probe „unterhalb des Grenzwertes“.

$$P_i = L_i - U_i \quad [1]$$

dabei steht „i“ für die einzelnen Analyte.

- b) „OBERHALB DES GRENZWERTES“ – Wenn die Ergebnisse R_i der quantitativen Analyse für einen beliebigen einzelnen Analyten oberhalb der nach Gleichung 2 berechneten Werte F_i liegen, ist das Ergebnis für die Probe „oberhalb des Grenzwertes“.

$$F_i = L_i + U_i \quad [2]$$

ANMERKUNG 1 Im Fall der aktuellen Gesetzgebung, die PBB/PBDE und Cr(VI) eher beschränkt als Br und Cr, sind die RF-Bestimmungen von Br und Cr die Ausnahme. Wenn die quantitativen Ergebnisse für die Elemente Br und/oder Cr höher sind als der Grenzwert (bei Br berechnet auf der Grundlage der Stöchiometrie von Br in den häufigsten artverwandten Verbindungen (Kongeneren) von PBB/PBDE), ist die Probe „ergebnislos“, selbst wenn die quantitativen Ergebnisse für alle anderen Analyte „unterhalb des Grenzwertes“ liegen.

- c) „ERGEBNISLOS“ – Wenn das Ergebnis R_i der quantitativen Analyse für einen beliebigen einzelnen Analyten in einer Probe einen intermediären Wert zwischen P_i und F_i einnimmt, ist die Prüfung für diese Probe „ergebnislos“.

- Der vorstehende Wert L ist durch die Beschränkungen festgelegt, die angewendet werden, um über die Annehmbarkeit des Materials im Produkt zu entscheiden. Wenn das in gesetzlichen Beschränkungen aufgeführte Material in elementarer Form vorliegt, muss L direkt aus den gesetzlichen Beschränkungen verwendet werden. Wenn das in den gesetzlichen Beschränkungen aufgeführte Material in gebundener Form vorliegt, muss der Wert für L unter Anwendung des gravimetrischen Faktors des Elementes berechnet werden, das mit RF in der interessierenden chemischen Verbindung bestimmt wird.
- Der vorstehende Wert U bezeichnet einen Schätzwert der mit der RF-Bestimmung jedes Analyten verbundenen Unsicherheit. Das heißt, U ist bei jeder Kombination von Analyt, Verfahren der Probenvorbereitung, Kalibrierung und Spektrometer unterschiedlich. Eine Anleitung zur Abschätzung der Unsicherheit kann dem Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen von ISO entnommen werden.

ANMERKUNG 2 Ausgehend von einem gewünschten Sicherheitsspielraum darf der Anwender einen Wert als Ersatz für U auswählen. Es wird jedoch empfohlen, Anstrengungen zu unternehmen, um U zu schätzen, um sicherzustellen, dass dieser Wert kleiner oder gleich dem gewählten Sicherheitsspielraum ist.

- d) Beispielschema für die Auswertung von Ergebnissen bei den in Tabelle 4 angegebenen Grenzwerten für die Probe.

**Tabelle 4 – Grenzwerte für das Screening von gefährlichen Stoffen
in unterschiedlichen Matrices, in mg/kg**

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

- Bei diesem Beispiel wurde von einer gewöhnlichen Reihe von Grenzwerten für die interessierenden Stoffe ausgegangen. Die Grenzwerte sind 100 mg/kg für Cd und 1 000 mg/kg für Pb, Hg und Cr. Der Grenzwert für Br wird auf der Grundlage der Stöchiometrie von Br in den häufigsten artverwandten Verbindungen von PBB/PBDE und deren Grenzwert von 1 000 mg/kg berechnet. Die „Eingriffsgrenzen“ für dieses Verfahren wurden für dieses Screening-Verfahren mit einem Sicherheitsspielraum von 30 % festgelegt (von 50 % bei Verbundmaterialien).
- Eine Bestimmung „unterhalb des Grenzwertes“ (BL) oder „Oberhalb des Grenzwertes“ (OL) wird auf 30 % (50 % bei Verbundmaterialien) geringer bzw. größer als der Grenzwert festgelegt. Der Sicherheitsspielraum wurde auf der Grundlage der Erfahrung vieler Sachverständiger und Fachleute in der Industrie vereinbart. Weitere Erläuterungen zu diesem Verfahren für die Abschätzung der Unsicherheit (hier als „Sicherheitsspielraum“ ausgedrückt) sind in 6.6 c) angeführt.
- Das Symbol „X“ kennzeichnet den Bereich, in dem weitere Untersuchungen notwendig sind.
- Der Ausdruck „ 3σ “ gibt die Wiederholpräzision des Analysiergerätes bei der Eingriffsgrenze an, wobei σ als die Standardabweichung einer typischen Probe mit einem Gehalt an gefährlichen Stoffen in der Nähe der interessierenden Grenzwerte bestimmt ist (siehe 6.8.4.6, Prüfung zur Verifizierung der Spektrometerleistung). Die Wiederholpräzision wird eher auf das „ 3σ “-99,7%-Vertrauensniveau als auf das üblichere „ 2σ “-95%-Vertrauensniveau bezogen angegeben. Das 99,7%-Vertrauensniveau ermöglicht es, dass bei dem Verfahren weniger „falsch negative Fehler“ erzeugt werden.

ANMERKUNG 3 Die Nachweisgrenze des Gerätes muss unterhalb der „Eingriffsgrenze“ liegen und sollte entsprechend der Anmerkung in 6.5.4 d) angewendet werden.

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

In diesem Dokument wird das Verfahren zur Bestimmung von mono- bis decabromiertem Biphenyl (PBB) und von mono- bis nonabromiertem Diphenylether (PBDE) in Polymeren von elektrotechnischen Produkten beschrieben.

ANMERKUNG 1 Das Verfahren wurde so entwickelt, dass auch der Nachweis und die quantitative Bestimmung von DecaBDE für informative Zwecke möglich sind. Es ist jedoch wichtig daran zu erinnern, dass DecaBDE keinen gesetzlichen Vorschriften unterliegt.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Prüfverfahren sind dafür vorgesehen, die Konzentrationen der gefährlichen Stoffe, die zwischen 100 mg/kg und 1 000 mg/kg liegen, mit dem höchsten Grad an Genauigkeit und Präzision zu bestimmen.

ANMERKUNG 2 Größere Mengen können auf ähnliche Weise bewertet werden, wenn sie durch Verdünnen des endgültigen Extrakts in den Kalibrierbereich gebracht werden. Die Verdünnung muss bei der quantitativen Berechnung berücksichtigt werden.

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

7.1 Ausrüstung/Geräte und Materialien

7.1.1 Ausrüstung

- a) Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 mg
- b) Messkolben mit einem Fassungsvermögen von 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml
- c) Soxhlet-Extraktoren
 - 30-ml-Soxhlet-Extraktoren
 - 100-ml-Rundkolben
 - Schliffstopfen NS 29/32
 - Dimroth-Kühler NS 29/32
 - Siedesteinchen (z. B. Glasperlen oder Raschig-Ringe)
- d) Extraktionshülse (Cellulose, 30 ml, Innendurchmesser 22 mm, Höhe 80 mm)
- e) Glaswolle (deaktiviert bei 450 °C)
- f) Heizmantel
- g) Trichter
- h) Aluminiumfolie
- i) Korkringe
- j) Mikroliterspritze oder automatische Pipette
- k) Pasteur-Pipette
- l) 1,5-ml-Probengläschen mit 100- μ l-Einsatz aus Glas und Schraubverschluss mit Teflondichtung oder, in Abhängigkeit vom Analysensystem, ein vergleichbares Probengefäß
- m) Kleinschüttelgerät (auch bekannt als Vortexer oder Vortex-Mischer)

7.1.2 Geräte

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

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

7.1.3 Reagenzien

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

- a) Toluol (GC-Reinheitsgrad oder besser)
- b) Propanol (GC-Reinheitsgrad oder besser)

prEN 62321:2006

- c) Dichlormethan/Cyclohexan 5/25 (Siedepunkt 40 °C/81 °C) (GC-Reinheitsgrad oder besser)
- d) Helium (Reinheit mindestens 5.0)
- e) PBB- und PBDE-Kalibrierstandards (siehe 1.8 PBB- und PBDE-Kalibrierstandards)
- f) Ersatz- und interne Standards
 - Ersatzstandards werden zur Überwachung der Wiederfindung von Analyten nach 7.3.1, 7.3.4, 7.4.1, 7.4.2 und 7.6 verwendet, z. B. DBOFB (4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl) (n) oder C13-markierte Penta- oder Octa-BDE-Standards;
 - Interne Standards werden für die Korrektur von Einspritzfehlern nach 7.3.1, 7.3.5, 7.4.2 und 7.6 verwendet, z. B. CB209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl).

ANMERKUNG Diese Substanzen dürfen auch durch andere geeignete Standardsubstanzen ersetzt werden.

7.2 Allgemeine Anweisungen zur Analyse

- a) Um die Blindwerte zu verringern, sollten alle Glasgeräte und die Glaswolle bei 450 °C deaktiviert werden. Zur Vermeidung eines Zerfalls (einer Debromierung) von PBDE durch UV-Licht während der Extraktion und Analyse sollten nach Möglichkeit Glasgeräte aus Braunglas verwendet werden. Wenn kein Braunglas zur Verfügung steht, kann Aluminiumfolie als Lichtschutz verwendet werden.
- b) Zur Bestimmung der Konzentrationen aller Standardlösungen und Probenextrakte wird Differenzwägen durchgeführt und die Werte werden unter Verwendung der Dichte von Toluol (0,87 g/ml) oder eines anderen verwendeten Lösemittels umgewandelt.

7.3 Probenvorbereitung

Die Proben werden vor der Extraktion auf eine Größe von 500 µm gemahlen, wie in 5.3.6 beschrieben.

7.3.1 Stammlösungen

- a) Ersatzstandard (für die Überwachung der Wiederfindung): 50 µg/ml in Toluol (z. B. DBOFB)
- b) interner Standard (für die Korrektur von Einspritzfehlern): 0,2 µg/ml in Toluol; 1 µg/ml in Toluol (z. B. CB209)
- c) PBB-Aufstocklösung: 50 µg/ml in einem organischen Lösemittel
- d) Polybromierter Diphenylether (PBDE): 50 µg/ml in einem organischen Lösemittel

7.3.2 Vorextraktion der Soxhlet-Extraktoren

Zur Reinigung der Soxhlet-Extraktoren wird mit 70 ml des entsprechenden Lösemittels (siehe 7.3.3) eine zweistündige Vorextraktion durchgeführt. Das zum Waschen verwendete Lösemittel wird verworfen.

7.3.3 Probenextraktion

- a) Etwa 100 mg ± 10 mg der Probe sind quantitativ in die Extraktionshülsen zu überführen. Die Masse ist auf 0,1 mg aufzuzeichnen.
- b) In Abhängigkeit von der Art des Polymers sollten für die Extraktion von PBB und PBDE aus Polymeren verschiedene Lösemittel verwendet werden. Wenn die Beschaffenheit des Polymers unbekannt ist, sollte Toluol als Universallösemittel verwendet werden. Für spezielle Polymere sollten die folgenden Lösemittel verwendet werden:
 - Toluol für ABS (Acrylonitril-Butadien-Styren), HIPS (hochschlagfestes Polystyren) und PC/ABS (Polycarbonat/Acrylonitril-Butadien-Styren);
 - Propanol für Polyamide und Polyester;
 - Dichlormethan/Cyclohexan 5/25 (Siedepunkt 40 °C/81 °C) für Polyolefine
- c) Die Probe wird über einen Trichter in die Extraktionshülse überführt. Zur Sicherstellung einer quantitativen Überführung wird der Trichter mit etwa 10 ml Lösemittel gespült.
- d) 200 µl des Ersatzstandards [50 µg/ml] werden hinzugefügt (entsprechend 7.3.1).

- e) Um zu verhindern, dass die Probe aufschwimmt, wird die Hülse mit Glaswolle verschlossen. Etwa 60 ml Lösemittel werden in den 100-ml-Rundkolben gegeben, die Einrichtung wird zum Lichtabschluss mit Aluminiumfolie abgedeckt und die Probe wird für etwa 2 Stunden (20 Extraktionszyklen) extrahiert.
- f) Das Extrakt wird in einen zuvor gewogenen 100-ml-Messkolben gegeben und der Rundkolben wird mit etwa 5 ml Lösemittel gespült.

ANMERKUNG Wenn die Lösung aufgrund der Matrix eine Trübung aufweist, kann diese durch Hinzufügen von 1 ml Methanol verringert werden. Der Unterschied zwischen der Dichte von Methanol und Toluol kann in diesem Fall bei der Berechnung vernachlässigt werden.

- g) Der Messkolben wird mit Lösemittel bis 100 ml aufgefüllt und gewogen. Das genaue Volumen an Lösemittel wird anhand der Dichte berechnet [nach 7.4.3].

Bei einer löslichen Polymerprobe darf das in 7.8.2 angeführte alternative Extraktionsverfahren angewendet werden.

7.3.4 Zugabe des internen Standards

50 µl des Extraktes werden mit einer Mikroliterpipette oder einer automatischen Pipette in den Glaseinsatz des Probenfläschchens überführt und 50 µl des internen Standards [0,2 µg/ml] werden nach 7.3.1 hinzugefügt. Der Inhalt der Probenfläschchen wird vor der Analyse durch Schütteln oder Mischen auf dem Vortexmischer homogenisiert. 1 µl der Probenlösung wird in die GC/MS eingespritzt und unter Anwendung der in 7.5 beschriebenen Parameter analysiert.

7.4 Kalibrierung

Für die quantitative Analyse muss eine Kalibrierkurve erstellt werden. In äquidistanten Konzentrationschritten müssen mindestens fünf Kalibrierlösungen hergestellt werden. Die quantitative Bestimmung erfolgt auf der Grundlage der Messung der Peakflächen. Eine Anpassung der Kurve sollte mit dem Verfahren der linearen Regression mit einer relativen Verfahrensstandardabweichung (*RSD*) von weniger oder gleich 15 % der linearen Kalibrierfunktion angewendet werden. Zur Qualitätssicherung sollten statistische Tests zur Überprüfung der Linearität angewendet werden, z. B. Anpassungstest nach Mandel.

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

7.4.1 Stammlösung aus PBB [1 µl/ml für jeden Kongener], PBDE [1 µl/ml für jeden Kongener] und Ersatzstandard [0,2 µg/ml]

100 µl jeder PBB- und jeder PBDE-Stammlösung (50 µg/ml) und 20 µl der Ersatzstandard-Stammlösung (50 µg/ml) nach 7.3.1 werden in einen 5-ml-Messkolben gegeben und dieser wird bis zur Marke mit Lösemittel aufgefüllt. Das Lösemittelvolumen wird durch Differenzwägung unter Anwendung der Dichte des gewählten Lösemittels bestimmt.

7.4.2 Kalibrierung

Für die externe Kalibrierung werden aus der Stammlösung von PBB [1 µg/ml für jeden Kongener], PBDE [1 µg/ml für jeden Kongener] und dem Ersatzstandard [0,2 µg/ml] (7.4.1) sowie der Stammlösung des internen Standards [1 µg/ml] (7.3.1) folgende Kalibrierlösungen hergestellt.

Die in Tabelle 5 angegebenen Volumina werden mit einer Pipette in einen 1-ml-Messkolben gegeben und dieser wird mit Lösemittel bis zur Marke aufgefüllt.

ANMERKUNG Für DecaBDE muss der in Tabelle 5 vorgeschlagene Kalibrierbereich möglicherweise modifiziert werden. Bei der Erstellung einer Kalibrierkurve für DecaBDE sollte der untere Bereich entsprechend der Empfindlichkeit des Gerätes festgelegt werden. Für den oberen Bereich darf eine höhere Konzentration angewendet werden, um die größeren Mengen, die gewöhnlich in Proben vorliegen, zu berücksichtigen.

Tabelle 5 – Kalibrierlösungen von PBB und PBDE

Nr.	Volumen PBB+PBDE+ Ersatzstandard ¹ [µl] (1.4.1)	Volumen interner Standard ² [µl] (1.3.1)	c(PBB) c(PBDE) [ng/ml je Kongener]	c(Ersatzstandard) [ng/ml]	c(interner Standard) [ng/ml]
1	50	100	50	10	100
2	150	100	150	30	100
3	250	100	250	50	100
4	350	100	350	70	100
5	450	100	450	90	100

¹ Ersatzstandard zur Überwachung der Wiederfindungsrate des Analyten

² Interner Standard zur Korrektur von Einspritzfehlern

Der interne Standard wird zur Korrektur des Einspritzfehlers verwendet. Deshalb erfolgt die Bewertung des Responses durch $A/A_{\text{internal standard}}$.

Zur Erstellung einer Kalibriergeraden wird der Response $A/A_{\text{internal standard}}$ gegen die Konzentration $C/C_{\text{internal standard}}$ aufgetragen.

Eine lineare Regression erfolgt unter Anwendung der Gleichung

$$A/A_{\text{internal standard}} = a \times C/C_{\text{internal standard}} + b$$

Dabei ist

A	Peakfläche von PBB, PBDE oder dem Ersatzstandard
$A_{\text{internal standard}}$	Peakfläche des internen Standards
C	PBB-, PBDE- oder Ersatzstandard-Konzentration je Kongener bei der Kalibrierung [ng/ml]
$C_{\text{internal standard}}$	Konzentration des internen Standards bei der Kalibrierung [ng/ml]
a	Anstieg
b	Schnittpunkt mit der Achse

ANMERKUNG Wenn bei der Anwendung der linearen Regression die Anforderungen an die relative Standardabweichung der Kurve nicht erfüllt werden können, darf eine polynome Regression (z. B. zweiten Grades) angewendet werden. Bei der Anwendung einer polynomen Regression bleiben sämtliche Anforderungen der Qualitätslenkung bestehen.

7.4.3 Berechnung der PBB- und PBDE-Konzentration

Die Konzentrationen von PBB und PBDE in den Proben [mg/g] werden nach folgender Gleichung berechnet:

$$C[\text{mg/g}] = \frac{\left(\frac{A}{A_{\text{internal standard}}} - b \right) \times C_{\text{internal standard}}}{a} \times G \times D[\text{ml}]$$

A	Peakfläche von PBB, PBDE oder dem Ersatzstandard
A _{internal standard}	Peakfläche des internen Standards

$C_{\text{internal standard}}$	Konzentration des internen Standards bei der Kalibrierung [ng/ml]
D	Volumen des organischen Lösemittels [ml]

ANMERKUNG 1 Wenn die Messkolben (nach 7.1.1 b)) wie empfohlen bei 450 °C deaktiviert werden, kann die Genauigkeit verloren gehen. Es wird empfohlen, D aus der gewogenen Menge des Extraktes [g] und der Dichte des Lösemittels nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$D[\text{ml}] = T[\text{g}] \times \rho^{-1} \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]^{-1}$$

F	Umrechnungsfaktor für die Einheiten (von ng in mg) = 1×10^6
$E[\text{g}]$	gewogene Prüfmenge (des Polymers)
G	Verdünnungsfaktor (1.3.5) = 2
$T[\text{g}]$	Masse des Extraktes
a	Anstieg
b	Schnittpunkt mit der Achse
ρ^{-1}	Dichte des Lösemittels

ANMERKUNG 2 Zusätzliche Anmerkung auf der Grundlage der Erfahrung durch Vergleich zwischen Laboratorien: Bei der Berechnung von PBDE-Konzentrationen in der Probe muss ein möglicher Blindwert (nach 7.6.1 a)) berücksichtigt werden.

ANMERKUNG 3 Die vorstehend angeführte Berechnung gilt nur für eine Kalibrierung mit linearer Regression. Wenn eine Kalibrierung mit polynomer Regression angewendet wird, ist eine gesonderte Berechnung erforderlich.

7.5 GC-MS

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

- GC-Säule: unpolar (Phenyl-Acryl-Polymer, das (5-%-Phenyl)-methylpolysiloxan entspricht), Länge 15 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,1 µm
- Es können sowohl PTV, Split-/splitlose Injektoren als auch vergleichbare Einspritzsysteme verwendet werden. Folgende Parameter werden empfohlen/sind optional:
 - PTV-Programm: 50 °C – 90 °C (0 min) – 300 °C/min – 350 °C (15 min), Modus; splitlos, Spüldauer 1 min, Spülgasdurchflussmenge 50 ml/min;

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

- Programm bei Split-/splitloser Injektion: 280 °C, 1,0 µl splitlos, 0,5 min splitlos, Gesamtdurchfluss = 54,2 ml/min bei 0,5 min.
- c) Verdampferrohr: (kegelförmiges) 4-mm-Glasrohr mit (Kegelschliff), einem Boden und mit Glaswolle am Boden (deaktiviert)
- d) Trägergas: He, 1,0 ml/min, konstanter Durchfluss
- e) Ofen: 110 °C für 2 min, mit einem Anstieg von 40 °C/min auf 200 °C, mit einem Anstieg von 10 °C/min auf 260 °C, mit einem Anstieg von 20 °C/min auf 340 °C, 2 min bei dieser Temperatur halten
- f) Temperatur der Übertragungsleitung: 300 °C, direkt
- g) Temperatur der Ionenquelle: 230 °C
- h) Ionisierungsverfahren: Elektronenstoßionisierung (EI), 70 eV

Die Analyse von PBB und PBDE wird im SIM-Modus (Einzelionennachweis) mit den in den Tabellen 6 und 7 angegebenen Massenspuren (die unterstrichenen Massenspuren wurden für die quantitative Bestimmung verwendet) durchgeführt. Diese wurden als geeignet befunden und sind als Beispiele angeführt.

Tabelle 6 – Referenzmassen für die quantitative Bestimmung von PBB

	Im Extrakt überwachte Ionen		
Mono-BB	231.9	233.9	
Di-BB	309.8	311.8	<u>313.8</u>
Tri-BB	387.8	389.8	<u>391.8</u>
Tetra-BB	307.8	309.8	<u>467.7</u>
Penta-BB	385.7	387.7	<u>545.6</u>
Hexa-BB	465.6	467.6	<u>627.5</u>
Hepta-BB	543.6	545.6	<u>705.4</u>
Octa-BB	623.5	625.5	<u>627.5</u>
Nona-BB	701.4	703.4	<u>705.4 (863.4)</u>
Deca-BB	781.3	783.3	<u>785.3 (943.1, 215.8, 382.6, 384.5)</u>

(): wahlfreie Ionen, Fett: Ionen für die quantitative Bestimmung, unterstrichen: Ionen für die Identifizierung

Tabelle 7 – Referenzmassen für die quantitative Bestimmung von PBDE

	Im Extrakt überwachte Ionen		
Mono-BDE	247.9	249.9	
Di-BDE	325.8	327.8	<u>329.8</u>
Tri-BDE	403.8	405.8	<u>407.8</u>
Tetra-BDE	323.8	325.8	<u>483.7</u>
Penta-PDE	401.7	403.7	<u>561.6</u>
Hexa-BDE	481.6	483.6	<u>643.5</u>
Hepta-BDE	559.6	561.6	<u>721.4</u>
Octa-BDE	639.5	641.5	<u>643.5 (801.3)</u>
Nona-BDE	717.4	719.4	<u>721.4 (879.2)</u>
Deca-BDE	797.3	799.3	<u>799.3 (231.8, 398.6, 400.5, 959.1)</u>

(): wahlfreie Ionen, Fett: Ionen für die quantitative Bestimmung, unterstrichen: Ionen für die Identifizierung

7.6 Qualitätslenkung

- Mit jeder Serie von Proben sollte eine Blindwertprobe extrahiert werden. Die Blindwertprobe besteht aus 60 ml Toluol ohne Probe, die das gesamte Extraktionsverfahren nach 7.3.3 oder 7.3.4 durchlaufen.
- Eine Probe je Serie oder aller zehn Proben, wenn es die Probenbeladung gebietet, sollte mit 1 ml von jeder PBB-Aufstocklösung [50 µg/ml von jedem PBB] und 1 ml von jeder PBDE-Aufstocklösung [50 µg/ml von jedem PBDE] aufgestockt werden (die Referenzkonzentration für die Wiederfindung sollte 250 ng/ml von jedem PBB- und PBDE-Kongener nach 7.4.2 bezogen auf den Kalibrierbereich betragen). Für die Berechnung sollte folgende Gleichung Anwendung finden:

$$R[\%] = \left[\frac{c_{\text{matrix spike}} - c_{\text{sample}}}{c_{\text{spike}}} \right] \times 100\%$$

Dabei ist

R	Wiederfindungsrate [%] von jedem PBB- oder PBDE-Kongener
$C_{\text{matrix spike}}$	Konzentration von jedem PBB- oder PBDE-Kongener in der Matrixaufstockung [ng/ml]
C_{sample}	Konzentration von jedem PBB- oder PBDE-Kongener in der Ausgangsprobe [ng/ml]
C_{spike}	Konzentration der PBB- oder PBDE-Aufstocklösung [ng/ml]

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

- c) Nach jedem zehnten Probendurchlauf und am Ende jeder Probenserie ist ein kontinuierlicher Kontrollstandard für die Kalibrierung (CCC) zu analysieren. Ein CCC ist ein nicht extrahierter Kalibrierstandard mit mittlerer Konzentration (nach 7.4.2), der als Probe analysiert wird (nach 7.3.5 und 7.5). Die Wiederfindungsrate in Prozent für jeden Kongener sollte zwischen 70 % und 130 % liegen. Wenn die prozentuale Wiederfindungsrate für einen beliebigen Kongener außerhalb dieses Bereichs liegt, sollte die Analyse wiederholt werden. Wenn die Wiederfindungsrate nach der erneuten Analyse immer noch außerhalb des Bereichs liegt, ist die Analyse abzubrechen und eine Wartung des Systems durchzuführen, um die optimalen Betriebsbedingungen wiederherzustellen. Sämtliche Proben vor dem abweichenden Werten des CCC können angegeben werden, alle Proben nach dem CCC müssen jedoch mit einer neuen Kalibrierung nochmals analysiert werden.
- d) Die Wiederfindungsrate des Ersatzstandards sollte für jede nach 7.3.3 oder 7.3.4 und 7.3.5 analysierte Probe überwacht werden. Eine annehmbare Wiederfindungsrate sollte zwischen 70 % und 130 % liegen. Wenn die Wiederfindungsrate des Ersatzstandards für eine beliebige Probe außerhalb dieser Grenzwerte liegt, sollte die Probe erneut analysiert werden. Wenn die Wiederfindungsrate des Ersatzstandards nach der erneuten Analyse nicht innerhalb dieser Grenzwerte liegt, sollte die Probe erneut extrahiert und analysiert werden.
- e) Aus den Ergebnisse der fünf Kalibrierstandards (nach 7.4.2, Tabelle 5) ist der mittlere Response (Peakfläche) für den internen Standard zu berechnen. Der Response des internen Standards (IS) für jede Probe (nach 7.3.5) sollte während der Analyse überwacht und mit dem Mittelwert verglichen werden. Wenn zu einem beliebigen Zeitpunkt der Analyse der IS-Response weniger als 50 % oder mehr als 150 % des Mittelwertes beträgt, wird die Probe als außer Kontrolle geraten betrachtet und muss erneut analysiert werden. Wenn der IS-Response immer noch außerhalb des Bereichs liegt, sind die Ergebnisse des ExtraktDuplikats zu überprüfen. Wenn beide außerhalb des Bereichs liegen und einen systematischen Fehler in der gleichen Richtung aufweisen, sind die Daten unter Hinweis auf einen Verdacht auf Matrixeffekte anzugeben.

7.6.1 Nachweisgrenze und Registriergrenze des Verfahrens

Jährlich muss eine Extraktion und Analyse zur Untersuchung der Nachweisgrenze des Verfahrens (MDL) durchgeführt werden. MDL sind definiert als die minimale Konzentration einer Substanz, die mit 99%iger Sicherheit gemessen und angegeben werden kann, was einen qualitativen Nachweis einer Probe in einer bestimmten Matrix bezogen auf den Analyten zulässt. Die MDL wird durch Berechnung der Standardabweichung von mindestens sieben Wiederholungsanalysen erhalten. Die Standardabweichung wird dann mit dem Studentschen t -Wert für die Gesamtanzahl an Wiederholungen (n) bei $(n - 1)$ Freiheitsgraden multipliziert.

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

- a) Etwa 2 g eines geeigneten Polymers aus einer reinen Quelle, von der bekannt ist, dass sie keine bromierten Flammschutzmittel oder andere Stoffe enthält, die die Analyse stören können (z. B. Polyethylenmaterial BCR-681 oder anderes), sind zu mahlen.
- b) 100 mg des gemahlten Polymers sind einzuwägen und in eine neue Extraktionshülse zu geben. Dieser Schritt ist noch 6 Mal zu wiederholen.
- c) Die Extraktionshülse ist in das Extraktionsgerät nach Soxhlet zu stellen.
- d) Der Hülse sind PBB-Aufstocklösung (50 µg/ml, 7.1.3) und PBDE-Aufstocklösung (50 µg/ml, 7.1.3) zuzusetzen. Die Masse von jedem zugesetzten Kongener sollte nicht mehr als 5 µg betragen (Referenzkonzentration im Probenextrakt vor der Analyse: 25 ng/ml), mit Ausnahme der Kongenere von OctaBDE/BB/NonaBDE/BB und BDE209/BB209, deren Masse nicht mehr als 10 µg betragen sollte

(Referenzkonzentration im Probenextrakt vor der Analyse: 50 ng/ml). Der Kalibrierbereich ist auf die Analyse von Konzentrationen von weniger oder gleich 50 ng/ml einzustellen, andererseits könnten die Ergebnisse außerhalb des Kalibrierbereiches liegen (siehe 7.4.2).

- e) Die Extraktion jeder der Proben ist nach dem Verfahren (Extraktion nach 7.3.3 oder 7.3.4) durchzuführen. Die Analyse ist dementsprechend durchzuführen.
- f) Die prozentuale Wiederfindungsrate von jedem Kongener sollte zwischen 70 % und 130 % liegen. Wenn die Wiederfindungsrate ober- oder unterhalb dieser Grenzwerte liegt, sollte die Analyse wiederholt werden. Falls die Wiederfindungsrate ein zweites Mal außerhalb dieser Grenzwerte liegt, sollte das gesamte Extraktions- und Analysenverfahren wiederholt werden.
- g) Die berechnete MDL von jedem Kongener sollte kleiner oder gleich 100 mg/kg sein. Wenn die berechnete MDL für einen der Kongener oberhalb dieser Grenzwerte liegt, muss das Extraktions- und Analysenverfahren für diesen (diese) Kongener(e) wiederholt werden.
- h) Die Registriergrenze für jeden Kongener sollte mindestens das Dreifache der entsprechenden MDL betragen. Im Gegensatz zur MDL, die sich nur auf den Nachweis bezieht, ist die Registriergrenze eine Konzentration, die für eine bestimmte Verbindung genau quantifiziert werden kann.

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

7.7 Auswertung des Verfahrens

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

7.8 Anhang (informativ)

7.8.1 PBB- und PBDE-Kalibrierstandards

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

Tabelle 8 – Beispielliste von handelsüblichen Kongeneren für die Kalibrierung, die als geeignet für diese Analyse befunden wurden

PBB	Name der Verbindung
BB-003	4-Brombiphenyl
BB-015	4,4'-Dibrombiphenyl
BB-029	2,4,5-Tribrombiphenyl
BB-049	2,2',4,5'-Tetrabrombiphenyl
BB-077	3,3',4,4'-Tetrabrombiphenyl
BB-103	2,2',4,5',6-Pentabrombiphenyl
BB-153	2,2',4,4',5,5'-Hexabrombiphenyl
BB-169	3,3',4,4',5,5'-Hexabrombiphenyl
Dow FR-250	Technische Mischung aus Nonabrombiphenyl, Octabrombiphenyl (80 %) und Heptabrombiphenyl
BB-209	Decabrombiphenyl
PBDE	Name der Verbindung
BDE-003	4-Bromdiphenylether
BDE-015	4,4'-Dibromdiphenylether
BDE-033	2',3,4-Tribromdiphenylether
BDE-028	2,4,4'-Tribromdiphenylether
BDE-047	2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether
BDE-099	2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether
BDE-100	2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromdiphenylether
BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6-Octabromdiphenylether
BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromdiphenylether
BDE-209	Decabromdiphenylether

ANMERKUNG Für PBB und PBDE wurden die Klassifizierungsnummern nach Ballschmiter und Zell (Ballschmit-Zell-Nomenklatur) verwendet.

7.8.2 Alternative Extraktionsverfahren für lösliche Polymere

Bei einer löslichen Polymerprobe darf das alternative Extraktionsverfahren angewendet werden:

- 100 g einer grobgemahlten Probe sind zu entnehmen und auf 0,1 mg einzuwägen. Bei Proben mit möglicherweise sehr niedrigen oder sehr hohen PBB- und/oder PBDE-Konzentrationen dürfen auch andere Probenmengen verwendet werden.
- Die Probe ist in einem sauberen Becherglas mit 10 ml eines ausgewählten Lösemittels, das die Probe löst, zu lösen. Das Lösemittelvolumen darf für Proben mit möglicherweise sehr niedrigen oder sehr hohen PBB- und/oder PBDE-Konzentrationen auch entsprechend angepasst werden.
- Zur Lösung sind 200 µl des Ersatzstandards (50 µg/ml) hinzuzufügen.
- Die Probe wird gerührt, bis sie vollständig oder soweit gelöst ist, wie sie aufgelöst werden kann.

prEN 62321:2006

- e) Die Lösung ist durch eine 0,45- μ m-Filtermembran (oder eine 5-ml-PTFE-Spritze mit einer 0,45- μ m-PTFE-Filterscheibe) zu filtrieren. Das Filtrat ist in einem sauberen, gewogenen 100-ml-Messkolben zu sammeln.
- f) Das Becherglas und der verbliebene Rückstand sind mit drei aufeinander folgenden Anteilen des in 7.3.5.2 verwendeten Lösemittels zu spülen. Jede Spülflüssigkeit ist durch eine 0,45- μ m-Filtermembran oder eine 5-ml-PTFE-Spritze mit einer 0,45- μ m-PTFE-Filterscheibe) zu filtrieren. Die Spülflüssigkeiten sind in dem in 7.8.1 e) beschriebenen Messkolben zu vereinigen.
- g) Das Volumen der Lösung im Kolben ist mit dem ausgewählten Lösemittel auf 100 ml aufzufüllen. Der Kolbeninhalt ist gut zu durchmischen und die endgültige Masse der Lösung ist auf 0,1 mg zu ermitteln.
- h) Die in 7.3.4, 7.4 und 7.5 beschriebenen Analysenverfahren sind einzuhalten. Die PBB- und/oder PBDE-Konzentration in der Probe ist nach 7.4.3 zu berechnen.
- i) Bei einer Polymerprobe, die im gewählten Lösemittel vollständig gelöst wurde, ist das berechnete Ergebnis direkt im Prüfbericht anzugeben.

7.8.3 Beispiele von Chromatogrammen bei vorgeschlagenen Bedingungen

Die folgenden Chromatogramme wurden unter Anwendung der in 7.5 beschriebenen GC-Parameter erhalten.

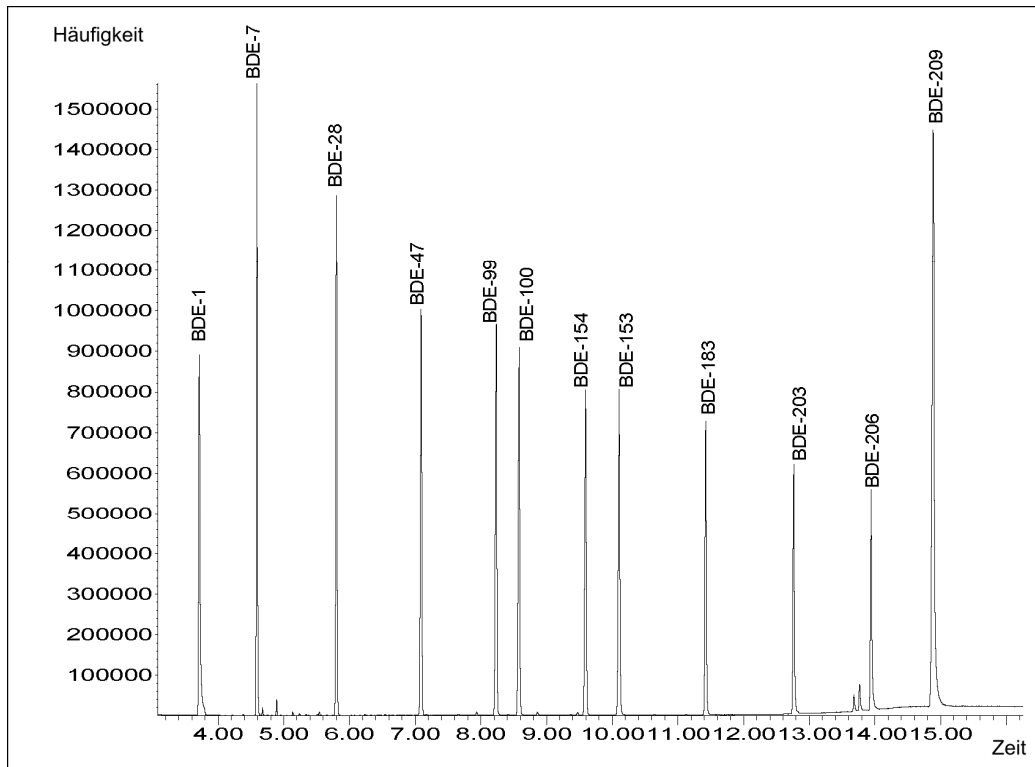


Bild 2 – Gesamtionenchromatogramm von PBDE-Standards, BDE-1 bis BDE-206 (5 μ g/ml), BDE-209 (50 μ g/ml)

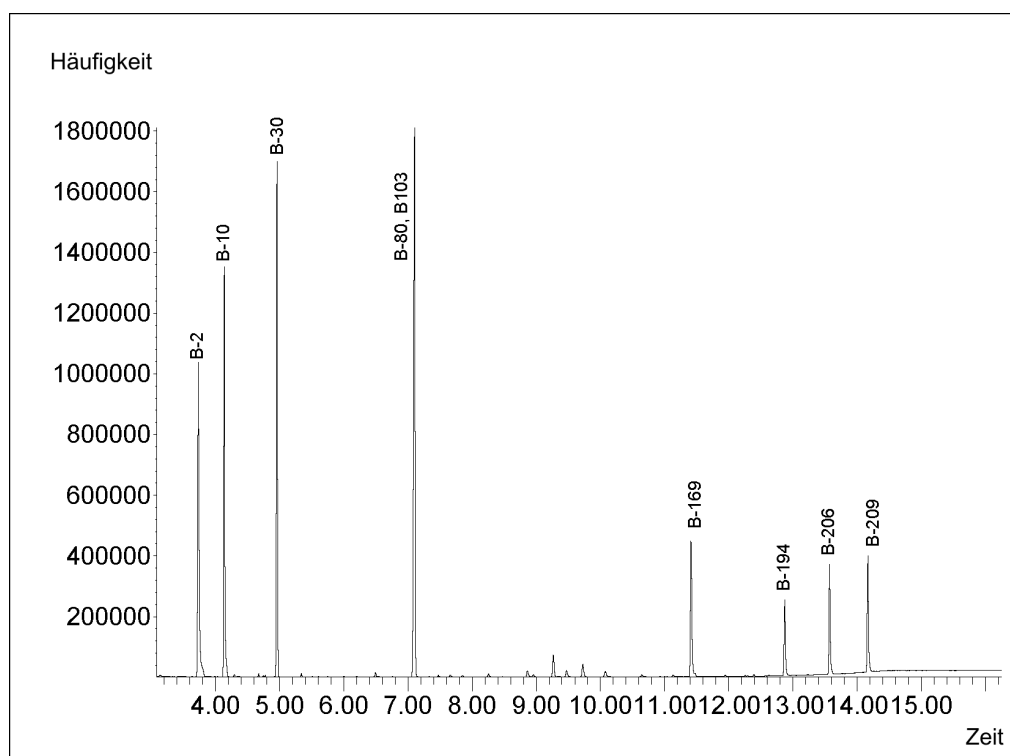


Bild 3 – Gesamtionenchromatogramm von PBB-Standards (3,5 µg/ml)

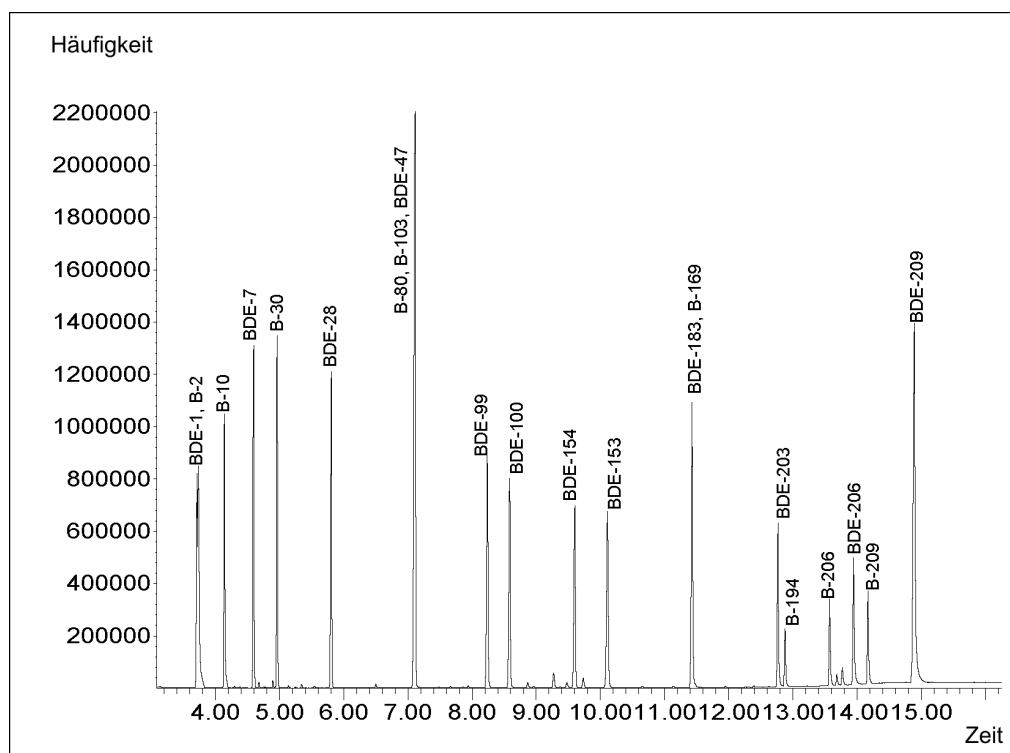


Bild 4 – Gesamtionenchromatogramm von kombinierten PBB- und PBDE-Standards (BDE-1 bis BDE-206 5 µg/ml, BDE-209 50 µg/ml, PBB 3,5 µg/ml)

Tabelle 9 – PBB- und PBDE-Kongenere in der Mischung

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

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

8.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens

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

Die Konzentration von sechswertigem Chrom in einem Chromatüberzug kann sich aufgrund von dessen hoher Reaktivität in Abhängigkeit von der Zeit und den Aufbewahrungsbedingungen extrem ändern. Deshalb bietet dieses Verfahren einen praktischen und wirksamen Ansatz für den qualitativen Nachweis des Vorliegens von Cr(VI) in der Überzugsschicht. Die zu prüfenden Proben sollten bei Umgebungsbedingungen aufbewahrt werden, und das hier beschriebene Analysenverfahren ist innerhalb von 30 Tagen nach dem Aufbringen des Überzugs durchzuführen. Umgebungsbedingungen sind wie folgt festgelegt: Luftfeuchte (45 bis 75) RH (relative Luftfeuchte), Temperatur (15 bis 35) °C.

Dieses Verfahren besteht aus zwei Hauptverfahrensweisen: der Tüpfelanalyse und dem Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser. Die Tüpfelanalyse darf aufgrund ihrer Einfachheit und bequemen Anwendung zuerst durchgeführt werden. Wenn sich ein Analytiker hinsichtlich des Ergebnisses der Tüpfelanalyse nicht sicher ist oder eine vom Untergrund ausgehende Farbinterferenz vorliegt, muss für die Verifizierung das Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser durchgeführt werden. Eine Farbinterferenz tritt häufig bei farbigen Chromat auf und führt zu falschen Prüfergebnissen. Wurde mit diesem Verfahren das Vorliegen von sechswertigem Chrom in einer Probe nachgewiesen, ist anzunehmen, dass die Probe einen Überzug mit sechswertigem Chrom hat.

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

8.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien

- Geeichte Waage: Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 mg.
- Thermometer, Thermistor oder ein anderes Temperaturmessgerät: muss in der Lage sein, bis 100 °C zu messen.
- Kolorimetrisches Gerät: entweder ein Spektrophotometer für die Anwendung bei 540 nm, eine optische Weglänge von 1 cm oder mehr vorausgesetzt, oder ein Filterphotometer, eine optische Weglänge von

1 cm oder mehr vorausgesetzt, das mit einem Gelb-Grün-Filter ausgestattet ist, dessen maximale optische Durchlässigkeit in der Nähe von 540 nm liegt.

- d) Laborgeräte: sämtliche wiederverwendbaren Laborgeräte (aus Glas, Quarz, Polyethylen, Teflon usw.) einschließlich der Probenbehälter sollten über Nacht in einem für Laborzwecke geeigneten Detergenten und Wasser eingeweicht, mit Wasser gespült und für vier Stunden in einer Mischung aus verdünnter Salpeter- und Salzsäure (Volumenanteile von Salpetersäure : Salzsäure : $H_2O = 1 : 2 : 9$) eingeweicht sowie anschließend mit deionisiertem Wasser gespült werden. Alternative Reinigungsverfahren sind zulässig, vorausgesetzt, dass durch die Analyse von Verfahrensblindproben ein adäquater Reinheitsgrad nachgewiesen werden kann.
- e) Graduierte Messzylinder: Glasgeräte der Klasse A, 100 ml, oder gleichwertige Zylinder von annehmbarer Präzision und Genauigkeit. Alternative Volumenmessgeräte, z. B. automatische Verdünnern, mit annehmbarer Präzision und Genauigkeit können verwendet werden.
- f) Sortiment graduierter Pipetten: Glasgeräte der Klasse A oder gleichwertige Geräte von annehmbarer Präzision und Genauigkeit.
- g) Extraktionsgefäß: ein geeignetes Becherglas aus Borosilikatglas oder Quarz mit einer Volumeneinteilung von 250 ml oder ein gleichwertiges Gefäß.
- h) Heizeinrichtung: die in der Lage ist, das Sieden der Extraktionslösung aufrechtzuerhalten.
- i) Filtermembranen (0,45 μm). Vorzugsweise Membranen aus Cellulose oder Polycarbonat.

8.3 Reagenzien

- a) 1,5-Diphenylcarbazon, analysenrein.
- b) $K_2Cr_2O_7$ -Standardlösung mit einer Konzentration von 1 mg/kg: 0,113 g analysenreines $K_2Cr_2O_7$ sind in deionisiertem Wasser zu lösen und in einem Glasbehälter mit deionisiertem Wasser bis zu einer Gesamtmasse von 100 g aufzufüllen. Die Dauer der Gebrauchsfähigkeit dieser Lösung beträgt etwa 1 Jahr. 0,25 g dieser Lösung sind in einen zweiten Glasbehälter einzuwägen und mit deionisiertem Wasser bis zu einer Gesamtmasse von 100 g aufzufüllen.
- c) Aceton, analysenrein.
- d) Ethanol, 96%ig (V/V), analysenrein.
- e) Orthophosphorsäure-Lösung, 75%ig (m/m), analysenrein.
- f) Salpetersäure: konzentrierte HNO_3 , analysenrein oder von spektralanalytischem Reinheitsgrad. Sie ist im Dunkeln bei (20 bis 25) °C aufzubewahren. Konzentrierte HNO_3 , die eine gelbliche Färbung aufweist, darf nicht verwendet werden; das ist ein Anzeichen für die Photoreduktion von NO_3^- zu NO_2 , einem Reduktionsmittel für Cr(VI).
- g) Salzsäure: (35,5 bis 38)%ig (m/m), analysenrein oder von spektralanalytischem Reinheitsgrad.
- h) Deionisiertes Wasser: deionisiertes Wasser muss frei von Störungen eintragenden Stoffen sein.

8.4 Probenvorbereitung

Vor der Prüfung muss die Probenoberfläche frei von allen Kontaminanten, Fingerabdrücken und anderen Flecken von außen sein. Wenn die Oberfläche dünn mit Öl überzogen ist, muss dieses vor der Prüfung mit einem sauberen, weichen Laborwisch Tuch, das mit einem geeigneten Lösemittel getränkt ist, oder durch Abspülen der Oberfläche mit einem geeigneten Lösemittel bei Raumtemperatur (nicht mehr als 35 °C) entfernt werden. Die Proben dürfen keiner Schnell Trocknung bei einer Temperatur von mehr als 35 °C ausgesetzt werden. Eine Behandlung in alkalischen Lösungen darf nicht durchgeführt werden, weil Chromatüberzüge von Laugen zerstört werden.

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

8.5 Prüfverfahren

8.5.1 Tüpfelanalyse

- a) 0,4 g 1,5-Diphenylcarbazid sind in einer Mischung aus 20 ml Aceton und 20 ml Ethanol (96%ig (V/V)) zu lösen. Nach dem Auflösen sind 20 ml deionisiertes Wasser hinzuzufügen. Diese Lösung darf nicht mehr als 8 Stunden vor dem Gebrauch hergestellt werden.
- b) Bei einer Metallblechprobe sind 1 bis 5 Tropfen der Prüflösung (hergestellt in Verfahren a)) auf die Probenoberfläche zu geben. Wenn sechswertiges Chrom vorliegt, tritt innerhalb von wenigen Minuten eine rot-violette Färbung auf. Eine Färbung, die viel später auftritt, z. B. beim Trocknen, ist nicht zu beachten. Bei einer Probe eines Verschlusssteils, z. B. einer kleinen Schraube, ist die Probe in einen kleinen Behälter, wie z. B. ein Reagenzglas, zu geben, 1 bis 5 Tropfen der Prüflösung (hergestellt in Verfahren a)) sind in den Behälter zu geben. Wenn sechswertiges Chrom vorliegt, tritt innerhalb von wenigen Minuten eine rot-violette Färbung auf. Die Färbung der Prüflösung ist leichter zu beobachten, wenn die Probe des Verschlusssteils entnommen und der Behälter gegen einen weißen Untergrund gehalten wird.
- c) Wenn das Prüfergebnis für die Probe positiv ist, wird davon ausgegangen, dass die Probe über einen Überzug mit sechswertigem Chrom verfügt. Eine weitere Analyse ist nicht erforderlich.
- d) Wenn das Prüfergebnis negativ ist, müssen folgende Schritte durchgeführt werden:
 - Auf der Oberfläche der Metallblechprobe ist ein ungeprüfter Bereich auszuwählen oder es ist eine andere Probe des Verschlusssteils der gleichen Bauart auszuwählen, mit einem feinen Sandpapier, wie z. B. einem SiC-Schleifpapier mit der Körnung 800, ist vorsichtig zu reiben, um in die möglicherweise reduzierte Chromatoberfläche Kratzer einzubringen, jedoch ohne den gesamten Chromatüberzug der Probe zu entfernen.
 - Auf der frisch gekratzten Oberfläche ist das vorstehend in b) beschriebene Verfahren zu wiederholen. Wenn das Prüfergebnis positiv ist, wird davon ausgegangen, dass die Probe über einen Überzug mit sechswertigem Chrom verfügt.
 - Wenn das Prüfergebnis wiederum negativ ist, ist der erste Schritt von d) mit mehr Kraft zu wiederholen, um tiefere Kratzer in die Überzugsschicht einzubringen, anschließend ist der zweite Schritt von d) zu wiederholen. Wenn die Prüfergebnisse bis zum Erreichen des Trägermaterials negativ bleiben, ist davon auszugehen, dass der Gehalt an sechswertigem Chrom in der Probe zum Zeitpunkt der Prüfung unterhalb der Nachweisgrenze liegt.
 - Wenn die bei der Prüfung entstandene Färbung vom Analytiker schwer zu beurteilen ist, ist 1 Tropfen $K_2Cr_2O_7$ -Standardlösung (mit einer Konzentration von 1 mg/kg, hergestellt in 8.3 b)) auf ein frisch poliertes, blankes Trägermaterial zu geben und mit 1 Tropfen der Prüflösung (hergestellt im Verfahren 8.5.1 a)) zu mischen. Oder es sind gleiche Mengen an $K_2Cr_2O_7$ -Standardlösung (mit einer Konzentration von 1 mg/kg, hergestellt in 8.3 b)) und Prüflösung (hergestellt im Verfahren 8.5.1 a)) in einem kleinen Behälter, wie z. B. einem Reagenzglas, zu mischen. Die von der Probe erhaltene Färbung ist mit der von der $K_2Cr_2O_7$ -Standardlösung erhaltenen Färbung zu vergleichen. Wenn die von der Probe erhaltene Färbung gleich oder kräftiger rot gefärbt ist als die Färbung der Standardlösung, ist das Ergebnis der Tüpfelanalyse von der Probe positiv. Ist die von der Probe erhaltene Lösung klar, ist das Prüfergebnis negativ. Wenn die von der Probe erhaltenen Färbung weniger rot als die Färbung der Standardlösung, jedoch nicht klar ist, ist mit 8.5.2 fortzufahren.
 - Ein positives Ergebnis der Tüpfelanalyse weist auf das Vorliegen von Cr(VI) im Überzug hin. Die nachgewiesene Cr(VI)-Konzentration in der Lösung für die Tüpfelanalyse ist gleich oder höher als 1 mg/kg. Das darf aber nicht als die Cr(VI)-Konzentration in der Überzugsschicht der Probe ausgewiesen werden und sollte nicht als Nachweisgrenze (oder Nachweisgrenze des Verfahrens) für diese qualitative Prüfung verwendet werden.
- e) Zu Vergleichszwecken ist das Trägermaterial der Probe auf gleiche Art zu prüfen. Das Trägermaterial der Probe kann erreicht werden, indem sämtliche Überzugsschichten auf der Probenoberfläche entfernt werden, zum Beispiel durch Schleifen mit Sandpapier oder einer Feile oder durch Ablösen der Überzugsschicht mit Säurelösungen.
- f) Immer, wenn sich der Analytiker hinsichtlich des Ergebnisses der Tüpfelanalyse nicht sicher ist, muss das folgende Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser angewendet werden, um das Ergebnis zu verifizieren.

8.5.2 Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser

- a) Die in 8.5.1 a) hergestellte Prüflösung kann in diesem Verfahren direkt angewendet werden. Es kann in diesem Verfahren auch eine alternative Prüflösung mit einer wesentlich längeren Dauer der Gebrauchsfähigkeit verwendet werden: 0,5 g Diphenylcarbazon sind in 50 ml Aceton zu lösen, unter Rühren sind langsam 50 ml deionisiertes Wasser hinzuzufügen (ein schnelles Mischen kann zur Ausfällung von Diphenylcarbazon führen). Zum Erreichen einer maximalen Stabilität ist diese Prüflösung gekühlt in einer Braunglasflasche zu lagern. Die Lösung ist zu verwerfen, sobald sie sich verfärbt.
- b) Die zu prüfende Probe muss einen Flächeninhalt der Oberfläche von $(50 \pm 5) \text{ cm}^2$ haben. Bei kleinen Teilen, wie z. B. Verschlussteilen, oder Proben mit unregelmäßiger Oberflächenform ist eine geeignete Anzahl von Proben zu verwenden, um die geforderte Oberfläche von $(50 \pm 5) \text{ cm}^2$ zu erhalten.
- c) 50 ml deionisiertes Wasser sind in einem geeigneten Becherglas (mit Volumeneinteilung) bis zum Sieden zu erhitzen und die Probe(n) ist (sind) vollständig in das Becherglas einzutauchen. Das Becherglas ist mit einem Uhrengläschen abzudecken. Das Auslaugen ist für genau 10 Minuten fortzusetzen, wobei das Wasser am Sieden erhalten wird. Die Probe(n) ist (sind) zu entnehmen und das Becherglas und dessen Inhalt sind auf Raumtemperatur abzukühlen. Mit deionisiertem Wasser ist wieder auf 50 ml aufzufüllen, wenn etwas Wasser verdampft ist. Wenn die Lösung milchig ist oder einen Niederschlag aufweist, ist sie durch ein Membranfilter (mit einer Porengröße von $0,45 \mu\text{m}$) in ein trockenes Becherglas zu filtrieren. 1 ml Orthophosphorsäure-Lösung (8.3 e)) ist hinzuzufügen und alles ist gut zu durchmischen. Die Hälfte der Lösung ist in ein anderes trockenes Becherglas zu gießen. 1 ml Prüflösung (8.5.1 a) oder 8.5.2 a)) ist in eines der beiden Bechergläser zu geben, die Lösung ist zu mischen und die Färbung ist mit dem anderen Becherglas zu vergleichen, das als Blindprobe dient. Eine rote Färbung zeigt das Vorliegen von Cr(VI) an.
- d) Ist die bei der Prüfung entstandene Färbung vom Analytiker schwer zu beurteilen, ist ein Anteil der Lösung in eine 1-cm-Absorptionsküvette zu überführen. Nach einer Reaktionszeit von 2 Minuten ist in einem kolorimetrischen Gerät die Extinktion bei 540 nm gegen die Leerwertlösung zu messen.
- e) 1 ml der $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Standardlösung mit einer Konzentration von 1 mg/kg (8.3 b)) ist mit deionisiertem Wasser auf 50 ml zu verdünnen. 1 ml Orthophosphorsäure-Lösung (8.3 e)) ist hinzuzufügen und die Lösung ist gut zu durchmischen. 2 ml Prüflösung (8.5.1 a) oder 8.5.2 a)) sind hinzuzufügen, die Lösung ist zu durchmischen und die Extinktion ist wie vorstehend beschrieben zu messen.
- f) Wenn der Wert der in 8.5.2 d) erhaltenen Extinktion gleich oder größer ist als der in 8.5.2 e) erhaltene Wert, ist anzunehmen, dass die Probe über einen Überzug mit sechswertigem Chrom verfügt. Wenn nicht, ist das Prüfergebn negativ.
- g) Ein positives Ergebnis des Extraktionsverfahrens mit siedendem Wasser weist auf das Vorliegen eines Überzugs mit Cr(VI) hin. Die im Extraktionsverfahren mit siedendem Wasser nachgewiesene Cr(VI)-Konzentration ist gleich oder größer als 0,02 mg/kg bei einer verwendeten Probenoberfläche von 50 cm^2 . Das darf aber nicht als die Cr(VI)-Konzentration in der Überzugsschicht der Probe ausgewiesen werden und sollte nicht als Nachweisgrenze (oder Nachweisgrenze des Verfahrens) für diese qualitative Prüfung verwendet werden.

8.6 Auswertung des Verfahrens

Das Prinzip dieses Verfahrens wurde von zwei Studien bewertet und unterstützt, die von IEC TC 111 WG 3 organisiert wurden. Die Studien waren auf den Nachweis des Vorliegens von Cr(VI) in metallischen Proben ausgerichtet. An der ersten Studie nahmen vierzehn internationale Laboratorien teil, an der zweiten zwölf internationale Laboratorien.

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

9.1 Anwendungsbereich, Anwendung und Zusammenfassung des Verfahrens

Dieses Verfahren beschreibt eine Verfahrensweise zur quantitativen Bestimmung von sechswertigem Chrom, d. h. Cr(VI), in Proben von Polymeren und elektronischen Bauelementen. Sechswertiges Chrom ist für den Menschen giftig. Alle im Verfahren verwendeten Proben und Reagenzien, die möglicherweise Cr(VI) enthalten, müssen unter Einhaltung entsprechender Sicherheitsmaßnahmen gehandhabt werden.

prEN 62321:2006

Bei diesem Verfahren werden alkalische Aufschlussverfahren für die Extraktion von sechswertigem Chrom aus Proben angewendet. Untersuchungen haben gezeigt, dass eine alkalische Lösung bei der Extraktion von Cr(VI) aus wasserlöslichen und -unlöslichen Proben wirksamer ist als eine saure Lösung. In der alkalischen Extraktionslösung tritt nur eine geringfügige Reduktion von nativem Cr(VI) zu Cr(III) oder Oxidation von nativem Cr(III) zu Cr(VI) auf.

Die alkalische Extraktionslösung ist eine Mischung aus Na_2CO_3 mit einer Konzentration von 0,28 mol/l und NaOH mit einer Konzentration von 0,5 mol/l. Eine interessierende Probe wird in der Lösung für 60 Minuten bei (90 bis 95) °C aufgeschlossen.

Die Cr(VI)-Konzentration im Extrakt wird durch dessen Reaktion mit 1,5-Diphenylcarbazid unter sauren Bedingungen bestimmt. Cr(VI) wird in der Reaktion durch Diphenylcarbazid, das zu Diphenylcarbazon oxidiert wird, zu Cr(III) reduziert. Cr(III) und Diphenylcarbazon bilden wiederum in der Reaktion einen rot-violett gefärbten Komplex. Die Komplexlösung wird mit einem Kolorimeter oder einem Spektrophotometer bei 540 nm quantitativ bestimmt.

Um die chemische Aktivität von sechswertigem Chrom zu verzögern, sollten die Proben und Extrakte bis zur Analyse bei Umgebungsbedingungen aufbewahrt werden. Umgebungsbedingungen sind wie folgt festgelegt: Luftfeuchte (45 bis 75) RH (relative Luftfeuchte), Temperatur (15 bis 35) °C. Da die Stabilität von Cr(VI) in Extrakten nicht vollständig geklärt ist, sollten die Analysen möglichst bald im Anschluss an die Extraktion erfolgen.

Wenn in den Proben große Mengen von Kontaminanten, wie z. B. organische Verbindungen, vorliegen, wird im Anschluss an den alkalischen Aufschluss ein ionenchromatographisches Verfahren empfohlen, d. h. eine abgemessene Menge des alkalischen Extrakts wird filtriert und in den Ionenchromatographen eingespritzt. Nach der Zugabe von Diphenylcarbazid zu dem Cr(VI) enthaltenden Eluenten nach der Trennsäule erfolgt der Nachweis des gefärbten Komplexes bei 540 nm.

Mögliche Störungen können durch Reduktion von sechswertigem Chrom, Oxidation von dreiwertigem Chrom oder Farbinterferenzen bei der kolorimetrischen Messung verursacht werden. Die störenden Parameter können pH-Wert, zweiwertiges Eisen, Sulfid, sechswertiges Molybdän und Quecksilbersalze einschließen, sind jedoch nicht darauf beschränkt.

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

9.2 Ausrüstung/Geräte und Materialien

9.2.1 Ausrüstung/Geräte

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

9.2.2 Materialien

- a) Laborgeräte: sämtliche wiederverwendbaren Laborgeräte (aus Glas, Quarz, Polyethylen, Teflon usw.) einschließlich der Probenbehälter sollten über Nacht in einem für Laborzwecke geeigneten Detergenten und Wasser eingeweicht, mit Wasser gespült und für vier Stunden in einer Mischung aus verdünnter Salpeter- und Salzsäure (Volumenanteile von Salpetersäure : Salzsäure : H_2O = 1 : 2 : 9) eingeweicht sowie anschließend mit deionisiertem Wasser gespült werden. Alternative Reinigungsverfahren sind zulässig, vorausgesetzt, dass durch die Analyse von Verfahrensblindproben ein adäquater Reinheitsgrad nachgewiesen werden kann.
- b) Messkolben und Messzylinder: Glasgeräte der Klasse A, 1 000 ml und 100 ml, mit Stopfen, oder gleichwertige Geräte von annehmbarer Präzision und Genauigkeit. Alternative Volumenmessgeräte, z. B. automatische Verdünnern, mit annehmbarer Präzision und Genauigkeit können verwendet werden.
- c) Sortiment graduierter Pipetten: von annehmbarer Präzision und Genauigkeit.
- d) Aufschlussgefäß: ein geeignetes Becherglas aus Borosilikatglas oder Quarz mit einer Volumeneinteilung von 250 ml oder ein gleichwertiges Gefäß.
- e) Filtermembranen (0,45 μm). Vorzugsweise Membranen aus Cellulose oder Polycarbonat.

9.2.3 Reagenzien

- a) Salpetersäure: konzentrierte HNO_3 , analysenrein oder von spektralanalytischem Reinheitsgrad. Sie ist im Dunkeln bei (20 bis 25) °C aufzubewahren. Konzentrierte HNO_3 , die eine gelbliche Färbung aufweist, darf nicht verwendet werden; das ist ein Anzeichen für die Photoreduktion von NO_3^- zu NO_2 , einem Reduktionsmittel für Cr(VI) .
- b) Salzsäure: (35,5 bis 38)%ig (m/m), analysenrein oder von spektralanalytischem Reinheitsgrad.
- c) Natriumcarbonat: Na_2CO_3 , wasserfrei, analysenrein. In einem dicht geschlossenen Behälter bei (20 bis 25) °C aufzubewahren.
- d) Natriumhydroxid: NaOH , analysenrein. In einem dicht geschlossenen Behälter bei (20 bis 25) °C aufzubewahren.
- e) Magnesiumchlorid: MgCl_2 (wasserfrei), analysenrein. Eine Masse von 400 mg MgCl_2 entspricht etwa 100 mg Mg^{2+} . In einem dicht geschlossenen Behälter bei (20 bis 25) °C aufzubewahren.
- f) Phosphatpuffer:
 - K_2HPO_4 : analysenrein.
 - KH_2PO_4 : analysenrein.
 - 0,5 M- K_2HPO_4 -/0,5 M- KH_2PO_4 -Puffer bei einem pH-Wert von 7: 87,09 g K_2HPO_4 und 68,04 g KH_2PO_4 sind in 700 ml deionisiertem Wasser zu lösen. Die Lösung ist in einen 1-l-Messkolben zu überführen und dieser ist bis zur Marke aufzufüllen.
- g) Bleichromat: PbCrO_4 , analysenrein. In einem dicht verschlossenen Behälter bei (20 bis 25) °C aufzubewahren.
- h) Aufschlusslösung: (20,0 $\pm$ 0,05) g NaOH und (30,0 $\pm$ 0,05) g Na_2CO_3 sind in deionisiertem Wasser in einem 1-l-Messkolben aufzulösen und dieser ist bis zur Marke aufzufüllen. Die Lösung ist in einer dicht verschlossenen Polyethylenflasche bei (20 bis 25) °C aufzubewahren und monatlich frisch herzustellen. Vor dem Gebrauch ist der pH-Wert der Aufschlusslösung zu überprüfen. Der pH-Wert muss mindestens 11,5 betragen, wenn nicht, ist die Lösung zu verwerfen.
- i) Kaliumdichromat-Stammlösung: 141,4 mg wasserfreies Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (analysenrein) sind in deionisiertem Wasser zu lösen und auf einen Liter zu verdünnen (1 ml = 50 μg Cr).
- j) Kaliumdichromat-Standardlösung: 10 ml Kaliumdichromat-Stammlösung (9.2.3 i)) sind auf 100 ml zu verdünnen (1 ml = 5 μg Cr).
- k) Schwefelsäure, 10%ig (V/V): 10 ml destillierte analysenreine oder spektralanalysenreine Schwefelsäure, H_2SO_4 , sind mit deionisiertem Wasser auf 100 ml zu verdünnen.

prEN 62321:2006

- l) Diphenylcarbazid-Lösung: 250 mg 1,5-Diphenylcarbazid sind in 50 ml Aceton zu lösen. Die Lösung ist in einer braunen Flasche aufzubewahren. Die Lösung ist zu verwerfen, sobald sie sich verfärbt.
- m) Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, Aufstocklösung (1 000 mg/l Cr(VI)): 2,829 g getrocknetes (105 °C) $K_2Cr_2O_7$ sind in deionisiertem Wasser in einem 1-l-Messkolben zu lösen und dieser ist bis zur Marke aufzufüllen. Alternativ kann eine zertifizierte Primärstandard-Maßlösung mit einer Konzentration von 1 000 mg/l Cr(VI) verwendet werden. Die Lösung ist bei (20 bis 25) °C in einem dicht geschlossenen Behälter aufzubewahren und kann dann bis zu sechs Monate verwendet werden.
- n) Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, Matrixaufstocklösung (100 mg/l Cr(VI)): 10,0 ml der aus $K_2Cr_2O_7$ hergestellten Aufstocklösung mit einer Konzentration von 1 000 mg/l Cr(VI) (9.5 m)) sind in einen 100-ml-Messkolben zu geben und dieser ist bis zur Marke mit deionisiertem Wasser aufzufüllen. Die Lösung ist gut zu durchmischen.
- o) Aceton: analysenrein. Aceton, das in Behältern mit Metallverschlüssen oder mit Metall beschichteten Verschlüssen geliefert wird, ist zu vermeiden oder erneut zu destillieren.
- p) Deionisiertes Wasser: deionisiertes Wasser muss frei von Störungen eintragenden Stoffen sein.

9.3 Probenvorbereitung

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

Vor dem Aufschluss müssen Polymerproben und elektronische Bauelemente zu einem feinen Pulver gemahlen werden, das durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 500 µm, z. B. ein Messingsieb #35 nach ASTM, hindurchgeht.

9.4 Durchführung der Prüfung

9.4.1 Extraktion

- a) Etwa 5 g Probe werden entnommen und auf 0,1 mg eingewogen. Die Probe ist in ein geeignetes sauberes Aufschlussgefäß zu geben. Bei Proben mit möglicherweise sehr niedrigen oder sehr hohen Cr(VI)-Konzentrationen dürfen auch andere Probenmengen verwendet werden.
- b) Für die Prüfung der Wiederfindungsrate von Matrixaufstockungen sind weitere 5 g (oder eine andere gewählte Menge) zu entnehmen, mit derselben Genauigkeit zu wägen und in ein weiteres geeignetes sauberes Aufschlussgefäß zu geben. Das Aufstockmaterial sollte zu diesem Zeitpunkt direkt zu der Probenaliquote hinzugegeben werden (9.2.3 g) oder 9.2.3 j) und 9.4.5).
- c) Zu jeder Probe sind (50 ± 1) ml Aufschlusslösung (9.2.3 h)) hinzuzufügen, die mit einem Messzylinder abgemessen wurden. Zu jeder Probe sind auch etwa 400 mg $MgCl_2$ (9.2.3 e)) zuzugeben, die in 0,5 ml Phosphatpuffer mit einer Konzentration von 1,0 mol/l (9.2.3 f)) gelöst sind. Die Zugabe von $MgCl_2$ zu der Lösung ist wahlfrei, wenn bei dem angewendeten Analysenverfahren eine Korrektur hinsichtlich einer möglichen verfahrensbedingten Oxidation/Reduktion von Chrom durchgeführt werden kann. Bei Polymerproben, die an die Oberfläche der Aufschlusslösung „aufschwimmen“ können, dürfen zu diesem Zeitpunkt 1 bis 2 Tropfen eines Benetzungsmittels (z. B. „Triton X“) hinzugefügt werden, um die Benetzung während des Aufschlusses zu erhöhen. Sämtliche Aufschlussgefäße sind mit Uhrgläschen oder Kunststoffdeckel abzudecken.
- d) Die Probe ist unter Rühren stetig auf (90 bis 95) °C zu erwärmen, anschließend sind die Proben für mindestens 60 min unter ständigem Rühren bei (90 bis 95) °C zu belassen.
- e) Unter Weiterführung des Rührens ist jede Lösung allmählich auf Raumtemperatur abzukühlen. Der Inhalt der Gefäße ist quantitativ in die Filtriereinrichtung zu überführen; das Aufschlussgefäß ist mit drei aufeinanderfolgenden Portionen von deionisiertem Wasser zu spülen. Die Spülflüssigkeiten sind in die Filtriereinrichtung zu überführen. Die Filtration erfolgt über ein 0,45-µm-Membranfilter. Wenn das Filter bei der Verwendung eines 0,45-µm-Membranfilters verstopft, darf zum Vorfiltrieren der Proben großporiges Filterpapier (Whatman GFB oder GFF) verwendet werden. Die Innenseite der Saugflasche und die Filterschicht sind mit deionisiertem Wasser zu spülen und das Filtrat und die Spülflüssigkeit sind in ein sauberes 250 ml-Gefäß zu überführen. Die abfiltrierten Feststoffe auf den Filtermembranen sind zur möglichen Verwendung bei der Bewertung von niedrigen Wiederfindungsraten von Matrixaufstockungen mit Cr(VI) aufzubewahren. Die abfiltrierten Feststoffe sind bei (4 ± 2) °C zu lagern.