

**DIN EN 62321-3-2
(VDE 0042-1-3-2)**
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 2016-09-15

Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 62321-3-2
(VDE 0042-1-3-2):2014-10

Entwurf

**Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik –
Teil 3-2: Screening der Halogene (Fluor, Brom und Chlor) in Polymeren und Elektronik durch Verbrennungsaufschluss –
Ionen-Chromatographie (C-IC)
(IEC 111/418/CD:2016)**

Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 3-2: Screening of the halogens (fluorine, bromine and chlorine) in polymer and electronics by Combustion –
Ion Chromatography (C-IC)
(IEC 111/418/CD:2016)

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-07-15 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an dke@vde.com möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE, Stresemannallee 15, 60596 Frankfurt am Main.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 65 Seiten

DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE

Anwendungsbeginn

Anwendungsbeginn dieser Norm ist

Inhalt

Seite

Nationales Vorwort.....	4
Nationaler Anhang NA (informativ) Zusammenhang mit Europäischen und Internationalen Dokumenten	4
Nationaler Anhang NB (informativ) Literaturhinweise.....	5
Einleitung	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe und Abkürzungen	9
3.1 Begriffe	9
3.2 Abkürzungen	10
4 Kurzbeschreibung.....	11
5 Reagenzien und Materialien.....	11
6 Geräte.....	12
7 Probenahme	13
8 Durchführung.....	14
8.1 Verbrennung.....	14
8.2 IC-Analyse	14
8.3 Blindprobe	14
8.4 Reinigung und Neukalibrierung	14
8.5 Kalibrierung	15
8.6 Messung der Probe	15
8.7 Störungen	15
9 Berechnung	15
10 Präzision.....	16
11 Qualitätssicherung und -kontrolle.....	16
11.1 Allgemeines	16
11.2 Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ).....	17
12 Prüfbericht	18
Anhang A (informativ) Ionenchromatographie nach Verbrennung in Sauerstoffbombe.....	19
Anhang B (informativ) Ionenchromatographie nach Verbrennung im Sauerstoffkolben	24
Anhang C (informativ) Beispiel einer Verbrennungseinrichtung und eines IC-Systems	27
Anhang D (informativ) Ergebnisse der internationalen Vergleichsstudie Nr. 4A (IIS4A).....	28
Anhang E (informativ) Zusätzliche Ergebnisse der internen Versuchsreihe TG 3-2	29
Anhang F (informativ) Zusätzliche Validierungsdaten	31
Anhang G (informativ) Zusätzliche IC-Daten.....	32
Literaturhinweise.....	33

Bilder

Bild A.1 – Beispiel einer Verbrennungseinrichtung mit Sauerstoffbombe	23
Bild B.1 – Beispiel eines Sauerstoffkolben-Verbrennungsgeräts	26
Bild B.2 – Beispiel für das Einwickeln der Probe	26
Bild C.1 – Beispiel einer an den IC angeschlossenen Verbrennungseinrichtung	27
Bild C.2 – Beispiel eines Ionenchromatographiesystems	27
Bild G.1 – Beispiel eines Ionenchromatogramms der Standardlösung (4 mg/kg von jedem Standard)	32

Tabellen

Tabelle 1 – Mit C-IC geprüfte Konzentrationsbereiche für Halogene (Fluor, Brom und Chlor) in verschiedenen Materialien	8
Tabelle 2 – Annahmekriterien für Bestandteile der Qualitätskontrolle	16
Tabelle 3 – Student'sche t -Werte für die Berechnung der Nachweisgrenze des Verfahrens ($MDL = t \times s_{n-1}$)	17
Tabelle D.1 – Mittelwerte und Wiederfindungsraten für Gesamtbrom aus der Vergleichsstudie IIS4A mit C-IC	28
Tabelle D.2 – Statistische Gesamtbrom-Daten für die IIS4A-Ergebnisse mit C-IC	28
Tabelle E.1 – Mittelwerte und Wiederfindungsraten für Gesamtbrom aus der internen Versuchsreihe TG 3-2 mit C-IC	29
Tabelle E.2 – Mittelwerte und Wiederfindungsraten für Gesamtbrom aus der internen Versuchsreihe TG 3-2 mit Sauerstoffbomben-IC	30
Tabelle F.1 – Allgemeine Bedingungen für den Verbrennungsofen und die Absorptionslösung	31
Tabelle F.2 – Zusätzliche Angaben – Unterschiede in den Probengrößen und gemessenen Bromwerten in Lotpaste mit Verbrennungshilfsmittel (WO_3 -Pulver)	31
Tabelle F.3 – Zusätzliche Angaben – Unterschiede in den Verbrennungstemperaturen und gemessenen Bromwerten in Lotpaste mit Verbrennungshilfsmittel (WO_3 -Pulver)	31
Tabelle G.1 – Typische Betriebsbedingungen für IC	32
Tabelle G.2 – Beispiel der Kalibrierlösungen für IC	32

Nationales Vorwort

Das internationale Dokument IEC 111/418/CD:2016 „Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 3-2: Screening of the halogens (fluorine, bromine and chlorine) in polymer and electronics by Combustion – Ion Chromatography (C-IC)“, (CD, en: Committee Draft) ist unverändert in diesen Norm-Entwurf übernommen worden. Dieser Norm-Entwurf enthält eine noch nicht autorisierte deutsche Übersetzung.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung des CD entsprechend der diesbezüglich durch die IEC erteilten Erlaubnis beigelegt. 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 und den nationalen Komitees zur Stellungnahme vorgelegt.

Die 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. Dokumente, die bei CENELEC als Europäische Norm angenommen und ratifiziert werden, sind unverändert als Deutsche Normen zu übernehmen.

Da der Abstimmungszeitraum für einen FDIS bzw. Schluss-Entwurf prEN nur 2 Monate beträgt, und dann keine sachlichen Stellungnahmen mehr abgegeben werden können, sondern nur noch eine „JA/NEIN“-Entscheidung möglich ist, wobei eine „NEIN“-Entscheidung fundiert begründet werden muss, wird bereits der CD als DIN-Norm-Entwurf veröffentlicht, um die Stellungnahmen aus der Öffentlichkeit frühzeitig berücksichtigen zu können.

Für dieses Dokument ist das nationale Arbeitsgremium K 135 „Erfassung von Stoffen in Produkten der Elektrotechnik“ der DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE (www.dke.de) zuständig.

Die deutsche Fassung wurde im Abschnitt 3 an die aktuellen Standardsätze angepasst.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO [und/oder] IEC sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 62321-3-2 (VDE 0042-1-3-2):2014-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Neben der Bestimmung von Brom wurden die Halogene Fluor und Chlor mitaufgenommen.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Zusammenhang mit Europäischen und Internationalen Dokumenten

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

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

Eine Information über den Zusammenhang der zitierten Dokumente mit den entsprechenden Deutschen Dokumenten ist nachstehend wiedergegeben.

Tabelle NA.1

Europäisches Dokument	Internationales Dokument	Deutsches Dokument	Klassifikation im VDE-Vorschriftenwerk
EN 14346	–	DIN EN 14346	–
EN 14582	–	DIN EN 14582	–
EN 15002	–	DIN EN 15002	–
EN 60754-1:2014	IEC 60754-1:2011 + Cor. Nov. 2013	DIN EN 60754-1 (VDE 0482-754-1):2015-08	VDE 0482-754-1
EN 60754-2	IEC 60754-2	DIN EN 60754-2 (VDE 0482-754-2)	VDE 0482-754-2
EN 62321-1	IEC 62321-1	DIN EN 62321-1 (VDE 0042-1-1)	VDE 0042-1-1
EN 62321-2	IEC 62321-2	DIN EN 62321-2 (VDE 0042-1-2)	VDE 0042-1-2
EN 62321-3-1	IEC 62321-3-1	DIN EN 62321-3-1 (VDE 0042-1-3-1)	VDE 0042-1-3-1
–	IEC/PAS 62596:2009	–	–
EN ISO 5667-1	ISO 5667-1	DIN EN ISO 5667-1	–
–	ISO 3696	DIN ISO 3696	–
–	ISO 5725-1	DIN ISO 5725-1	–
–	ISO 5725-2	DIN ISO 5725-2	–
–	ISO 6206	–	–
–	ISO 8466-1	–	–
EN ISO 10304-1	ISO 10304-1	DIN EN ISO 10304-1	–

Nationaler Anhang NB (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 14346, *Charakterisierung von Abfällen – Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes oder des Wassergehaltes*

DIN EN 14582, *Charakterisierung von Abfällen – Halogen- und Schwefelgehalt - Sauerstoffverbrennung in geschlossenen Systemen und Bestimmungsmethoden*

DIN EN 15002, *Charakterisierung von Abfällen – Herstellung von Prüfmengen aus der Laborprobe*

DIN EN 60754-1 (VDE 0482-754-1):2015-08, *Prüfung der bei der Verbrennung der Werkstoffe von Kabeln und isolierten Leitungen entstehenden Gase – Teil 1: Bestimmung des Gehaltes an Halogenwasserstoffsäure (IEC 60754-1:2011 + Cor. Nov. 2013); Deutsche Fassung EN 60754-1:2014*

DIN EN 60754-2 (VDE 0482-754-2), *Prüfung der bei der Verbrennung der Werkstoffe von Kabeln und isolierten Leitungen entstehenden Gase – Teil 2: Bestimmung der Azidität (durch Messung des pH-Wertes) und Leitfähigkeit*

DIN EN 62321-1 (VDE 0042-1-1), *Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik – Teil 1: Einleitung und Übersicht*

DIN EN 62321-2 (VDE 0042-1-2), *Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik – Teil 2: Demontage, Zerlegung und mechanische Probenvorbereitung*

DIN EN 62321-3-1 (VDE 0042-1-3-1), *Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik – Teil 3-1: Screening – Blei, Quecksilber, Cadmium, Gesamtchrom und Gesamtbrom durch Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie*

DIN EN ISO 5667-1, *Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken*

DIN EN ISO 10304-1, *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeitsionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat*

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

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*

**Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der
Elektrotechnik –**

**Teil 3-2: Screening der Halogene (Fluor, Brom und Chlor) in Polymeren und
Elektronik durch Verbrennungsaufschluss –
Ionen-Chromatographie (C-IC)**

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 (z. B. Blei (Pb), Cadmium (Cd) und polybromierte Diphenylether (PBDE)) in elektrotechnischen Produkten ist Anlass zur Berücksichtigung in geltenden und künftigen regionalen Vorschriften.

Der Zweck der Normenreihe IEC 62321 besteht daher in der Bereitstellung von Prüfverfahren, die der elektrotechnischen Industrie die Bestimmung der Gehalte bestimmter Problemstoffe in elektrotechnischen Produkten auf einer konsistenten globalen Basis ermöglicht.

Die vorliegende Internationale Norm beschreibt die auf C-IC beruhenden Prüfverfahren für Halogene (Fluor, Chlor und Brom) in Polymeren und Elektronik.

WARNUNG – Personen, die diese Internationale Norm anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm behandelt nicht alle mit der Normanwendung verbundenen Sicherheitsaspekte, sofern vorhanden. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, die angemessenen Maßnahmen zur Sicherheit und zum Gesundheitsschutz zu treffen und die Einhaltung jeglicher nationaler gesetzlicher Bestimmungen sicherzustellen.

1 Anwendungsbereich

Teil 3-2 von IEC 62321 legt die Screeninganalyse der Halogene (Fluor, Brom und Chlor) in homogenen, für elektrotechnische Produkte verwendeten Polymere und Materialien mit dem Analysenverfahren der Ionenchromatographie nach Verbrennungsaufschluss (C-IC) fest.

Dieses Prüfverfahren wurde für ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol), EMC (Epoxidgießharz-Formmasse), PE (Polyethylen) und andere Materialien innerhalb der Konzentrationsbereiche nach Tabelle 1 bewertet.

Die Anwendung des Verfahrens für andere Materialien und Konzentrationsbereiche außerhalb der hier festgelegten wurde nicht bewertet.

Tabelle 1 – Mit C-IC geprüfte Konzentrationsbereiche für Halogene (Fluor, Brom und Chlor) in verschiedenen Materialien

Stoff/Element	Brom			
Parameter	Maßeinheit	Medium/geprüftes Material		
		ABS	EMC	PE
Geprüfte(r) Konzentration oder Konzentrationsbereich	mg/kg	124 bis 890	195 bis 976	96

ANMERKUNG Wird ergänzt, nachdem IIS-Untersuchungen (internationale Ringversuche) in Bezug auf Fluor und Chlor durchgeführt wurden.

Diese Norm behandelt nicht alle mit der Normanwendung verbundenen Sicherheitsaspekte, sofern vorhanden. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, vor der Anwendung die angemessenen Maßnahmen zur Sicherheit und zum Gesundheitsschutz zu treffen und die Einhaltung jeglicher nationaler gesetzlicher Bestimmungen sicherzustellen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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).

IEC 60754-1:2011, *Test on gases evolved during combustion of materials from cables – Part 1: Determination of the halogen acid gas content*

IEC 62321-1, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 1: Introduction and overview*

IEC 62321-2, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation*

IEC 62321-3-1, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 3-1: Screening – Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine in electrotechnical products using X-ray fluorescence spectrometry*

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

ISO 5725-1, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definitions*

ISO 6206, *Chemical products for industrial use – Sampling – Vocabulary*

ISO 8466-1, *Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics – Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*

ISO 10304-1, *Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate*

3 Begriffe und Abkürzungen

3.1 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1.1

Genauigkeit

Ausmaß der Annäherung zwischen einem Ermittlungsergebnis und dem anerkannten Bezugswert

Anmerkung 1 zum Begriff: Wird der Ausdruck „Genauigkeit“ auf eine Serie von Ermittlungsergebnissen angewendet, umfasst er eine Kombination von Zufallskomponenten sowie eine gemeinsame systematische Abweichung oder eine gemeinsame Abweichungskomponente.

[Beruht auf ISO 5725-1]

3.1.2

Präzision

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen unabhängigen Ermittlungsergebnissen, die unter festgelegten Bedingungen gewonnen wurden

[Beruht auf ISO 5725-1]

3.1.3

Wiederholpräzision

Präzision unter Wiederholbedingungen

[Beruht auf ISO 5725-1]

3.1.4

Wiederholgrenze

Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Wiederholbedingungen gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Das benutzte Symbol ist r .

[Beruht auf ISO 5725-1]

3.1.5

Vergleichspräzision

Präzision unter Vergleichsbedingungen

[Beruht auf ISO 5725-1]

3.1.6

Vergleichsgrenze

Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Vergleichsbedingungen gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Das benutzte Symbol ist R .

[Beruht auf ISO 5725-1]

3.1.7

Auswahlprüfverfahren

Screening

analytisches Messverfahren zur Bestimmung der Anwesenheit oder Abwesenheit von Substanzen einer kennzeichnenden Probe oder Komponente eines Produktes in Abhängigkeit zum Messwert oder zu Messwerten, die als Maßstab für die Anwesenheit, Abwesenheit oder weitere Untersuchungen festgelegt sind

Anmerkung 1 zum Begriff: Sofern ein Auswahlprüfverfahren keine schlüssigen Messergebnisse liefert, sollten zusätzliche Messverfahren eingesetzt oder geeignete Maßnahmen getroffen werden, um eine abschließende Entscheidung über die An- oder Abwesenheit von Substanzen treffen zu können.

[Beruht auf IEC 62321-1]

3.1.8

Untersuchungsprobe

Probe, die aus der Laborprobe hergestellt und von der Prüfmengen entnommen wurde

[Beruht auf ISO 6206]

3.1.9

Prüfmenge

Menge des aus der Untersuchungsprobe (oder aus der Laborprobe, falls beide gleich sind) entnommenen Materials, an der die eigentliche Prüfung oder Beobachtung vorgenommen wird

[Beruht auf ISO 6206]

3.2 Abkürzungen

ABS	Acrylonitril-Butadien-Styrol
CCV	fortlaufende Verifizierung der Kalibrierung
CD	Leitfähigkeitsdetektor
C-IC	Ionenchromatographie nach Verbrennungsaufschluss
EMC	Epoxidgießharz-Formmasse
IC	Ionenchromatograph(ie)
IS	interner Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
KRISS	Korea Research Institute of Standards and Science (Koreanisches Forschungsinstitut für Normung und Wissenschaft)
LCS	Laborkontrollprobe
LCSD	Duplikat der Laborkontrollproben
LOD	Nachweisgrenze
LOQ	Bestimmungsgrenze
MDL	Nachweisgrenze des Verfahrens
PBBs	polybromierte Biphenyle
PBDEs	polybromierte Diphenylether
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
XRF	Röntgenfluoreszenzspektroskopie
US EPA	United States Environmental Protection Agency (US-Umweltbehörde)

ANMERKUNG Wird ergänzt, nachdem IIS-Untersuchungen (internationale Ringversuche) in Bezug auf Fluor und Chlor durchgeführt wurden.

4 Kurzbeschreibung

Eine Probe mit bekannter Masse oder bekanntem Volumen wird in ein Probenschiffchen gegeben und bei einer geregelten Geschwindigkeit in ein Hochtemperatur-Verbrennungsrohr eingeführt. Darin wird die Probe in einer sauerstoffreichen pyrohydrolytischen Atmosphäre verbrannt. Die gasförmigen Nebenprodukte der verbrannten Probe werden in einem Absorptionsmedium aufgefangen, in dem der bei der Verbrennung gebildete Halogenwasserstoff (HF, HBr, HCl) in die entsprechenden Ionen H^+ und F^- , Br^- bzw. Cl^- dissoziiert. Anschließend wird ein Aliquot bekannten Volumens der Absorptionslösung über ein Probeninjektionsventil manuell oder automatisch in einen Ionenchromatographen (IC) eingespritzt. Die Halogenidionen, einschließlich Fluorid, Bromid und Chlorid, werden auf der Trennsäule des IC in einzelne Elutionsbanden (Peaks) getrennt. Die Leitfähigkeit des Eluenten wird mit einer Anionen-Suppressoreinrichtung vermindert, die vor dem Leitfähigkeitsdetektor des Ionenchromatographen, in dem die betrachteten Anionen gemessen werden, angeordnet ist. Die quantitative Bestimmung der Halogene (Fluor, Brom und Chlor) in der ursprünglich verbrannten Probe wird durch Kalibrierung des Systems mit einer Reihe von Standards, die bekannte Mengen an Fluorid, Bromid und Chlorid enthalten, und anschließende Analyse der unbekannten Probe unter denselben Bedingungen wie bei den Standards erreicht. Das kombinierte System aus pyrohydrolytischer Verbrennung und nachfolgendem ionenchromatographischem Nachweis wird als Ionenchromatographie nach Verbrennungsaufschluss (C-IC) bezeichnet.

5 Reagenzien und Materialien

WARNUNG – Während der Ausführung der in dieser Internationalen Norm festgelegten Arbeitsschritte müssen alle anerkannten Gesundheits- und Sicherheitsvorkehrungen getroffen sein. Jegliche Nichtbeachtung der in dieser Internationalen Norm enthaltenen Anweisungen oder der Anweisungen des Geräteherstellers kann zu einer Verletzung oder Gerätebeschädigung führen.

Es sind ausschließlich Reagenzien von anerkanntem analytischem Reinheitsgrad zu verwenden. Die Reagenzien sind, sofern nicht anders angegeben, mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ der Nennmasse einzuwägen. Die in 5 b) und 5 g) bis 5 k) angeführten Reagenzien können als repräsentative Beispiele für die Herstellung von Eluenten (5 i)) betrachtet werden.

a) Wasser, Qualität 1, wie in ISO 3696 festgelegt.

b) Wasserstoffperoxid (H_2O_2), 30 % (m/m).

Wasserstoffperoxid ist stark ätzend, weshalb der Durchführende Schutzbrille und -handschuhe tragen und bei der Handhabung dieses Reagens unter einem Abzug arbeiten muss. Da bei diesem Verfahren ein Gas (Sauerstoff) bei einer hohen Temperatur und einem hohen Druck verwendet wird, muss der Durchführende entsprechende Vorkehrungen treffen.

c) Quarz(glas)wolle, fein, oder ein anderes geeignetes Medium.

d) Argon-Trärgas mit einer Reinheit von mindestens 99,9 %.

Es werden Gaswäscher zur Reinigung empfohlen, um das Entfernen von Verunreinigungen wie Feuchtigkeit (Molekularsieb) oder Kohlenwasserstoffe (Auffangfilter mit Aktivkohle oder gleichwertigem) sicherzustellen.

e) Sauerstoff, als Verbrennungsgas mit einer Reinheit von mindestens 99,6 %.

f) Verbrennungshilfsmittel, Wolframoxid (WO_3) oder Eisenoxid (Fe_3O_4) usw. Die Mindestkorngröße der Verbrennungshilfsmittel sollte kleiner als 50 μm sein.

g) Blindwertlösung, ein Messkolben (z. B. 100-ml-Kolben) ist mit Wasser (5 a)) zu füllen.

h) Kalibrierstandardlösungen.

Es werden zertifizierte Kalibrierstandards aus gewerblichen Quellen oder im Laboratorium hergestellte Kalibrierstandards verwendet, die die untersuchten Elemente in den relevanten Konzentrationen enthalten. In Abhängigkeit von den in der Probe erwarteten Konzentrationen ist die Standardlösung zur Herstellung von z. B. 5 bis 10 Kalibrierlösungen mit möglichst gleichmäßig über den erwarteten Arbeitsbereich verteilten Konzentrationen zu verwenden.

ANMERKUNG 1 Die Lösung wird entweder aus einem Primärstandard hergestellt oder anderweitig eingemessen.

ANMERKUNG 2 Im Handel sind viele Standardreferenzlösungen erhältlich, die zum Herstellen von Standardlösungen verwendet werden können.

i) Eluenten.

Die Eluenten werden als Lösemittel zum Trennen der Materialien beim Eluieren verwendet. Die Wahl des Eluenten hängt von der gewählten Säule und dem Detektor ab (Empfehlung vom Säulenhersteller einholen). Die Herstellung der Eluenten wird entsprechend den Festlegungen in ISO 10304-1:2006, 5.10 durchgeführt:

- 1) Natriumhydrogencarbonat, NaHCO_3 ;
- 2) Natriumcarbonat, Na_2CO_3 ;
- 3) Natriumhydroxid, NaOH ;
- 4) Kaliumhydroxid, KOH .

j) Lösung des internen Standards (IS) (freigestellt).

Ein interner Standard kann zum Korrigieren von Analysenfehlern verwendet werden.

Der in der Absorptionslösung verwendete interne Standard sollte keinen der Probenbestandteile enthalten und sollte auf Grundlage der Bedingungen von Säule und mobiler Phase (z. B. Phosphat, Citronensäure, Oxalsäure, Methansulfonsäure usw.) ausgewählt werden.

k) Absorptionslösung für die quantitative Bestimmung von Halogenen. 3 ml H_2O_2 (5 b)) werden in einen 1 000-ml-Messkolben gegeben und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, worauf durchmischt wird. Diese Lösung enthält in Abhängigkeit der zu analysierenden Proben zwischen 20 mg/kg und 900 mg/kg H_2O_2 .

ANMERKUNG Insbesondere hohe Konzentrationen von fluorhaltigen Proben erfordern eine sehr sorgfältige Verwendung von H_2O_2 . Bei der Analyse von Proben mit hohen Fluorkonzentrationen ist eine minimale Menge von Wasserstoffperoxid zu verwenden, um Probleme bei der Identifizierung der IC-Peaks zu vermindern.

l) Referenzmaterialien. Ein Referenzmaterial kann verwendet werden, um Wiederfindungsraten für Halogene zwischen 90% und 110 % sicherzustellen. Für diesen Zweck ist ein zertifiziertes Referenzmaterial am besten. Wenn kein zertifiziertes Referenzmaterial verfügbar ist, kann das Referenzmaterial durch Mischen bestimmter Mengen an Halogenverbindungen (von Fluor, Brom und Chlor), Verdünnen mit Cellulose oder Aluminiumoxiden zum Erhalt geeigneter Konzentration und anschließendes Pulverisieren des Gemischs zum Homogenisieren hergestellt werden.

6 Geräte

Folgende Geräte müssen verwendet werden.

- a) Analysenwaage zum Wägen mit einer Genauigkeit von 0,000 1 g (0,1 mg).
- b) Schere.
- c) Verbrennungssystem, das im Allgemeinen aus den folgenden Bestandteilen besteht (siehe Bild C.1):
 - 1) Automatischer Probengeber (freigestellt). Ein automatischer Probengeber kann genau eingewogene Proben von 1 mg bis 100 mg in das Probenschiffchen geben. Ein automatischer Probengeber darf verwendet werden, solange die Genauigkeit und Leistung des Verfahrens nicht beeinträchtigt werden.
 - 2) Probenschiffchen aus Quarz, Nickel, Keramik, Platin oder nichtrostendem Stahl.

- 3) Probenzufuhrsystem. Das System stellt eine Probeeinspritzöffnung für die Überführung der Probe in das Probenschiffchen bereit und wird an den Einlass des pyrohydrolytischen Verbrennungsrohres angeschlossen. Das System wird von einem befeuchteten inerten Trägergas durchströmt und muss in der Lage sein, die quantitative Zufuhr des zu analysierenden Materials in die pyrohydrolytische Oxidationszone mit geregelter und wiederholbarer Geschwindigkeit zuzulassen.
- 4) Elektrischer Ofen, der auf 900 °C bis 1 100 °C erwärmt werden kann und ein innerhalb des Geräts installiertes und an die Einrichtung für die Probeninjektion angeschlossenes Quarzrohr aufweist. Daher ist er so gestaltet, dass das Verbrennungsgas der Probe ohne Verlust abgeführt werden kann.
- 5) Pyrohydrolytisches Verbrennungsrohr aus Quarz, das so gebaut ist, dass bei Verbrennung der Probe in Gegenwart von befeuchtetem Sauerstoff die Nebenprodukte der Verbrennung in die befeuchtete pyrohydrolytische Verbrennungszone getragen werden. Die Einlassseite muss ein stufenweises Einführen und Verschieben des Probenschiffchens in die beheizte Zone ermöglichen und einen Seiteneinlass für die Zufuhr des befeuchteten Trägergases und Sauerstoffs haben. Das pyrohydrolytische Verbrennungsrohr muss ein großzügig bemessenes Volumen haben sowie eine beheizte Zone mit Quarzwolle oder einem anderen geeigneten Medium aufweisen, welches eine genügende Oberfläche aufweist, damit die vollständige pyrohydrolytische Verbrennung der Probe sichergestellt ist. Wenn die Probe Halogene (Fluor, Brom und Chlor) in hoher Konzentration enthält, sollte zwischen dem Absorptionsrohr und dem Verbrennungsrohr eine Sammelsäule eingebaut werden.
- 6) Wasserversorgungseinrichtung. Diese Einrichtung muss dem Verbrennungsrohr Wasser der Qualität 1 (5 a)) mit einer geregelten Geschwindigkeit zuführen können, die zur Herstellung einer pyrohydrolytischen Umgebung ausreicht.
- 7) Absorptionsrohr. Ein Glasrohr, das bei Einbringen von 10 ml bis 20 ml Absorptionslösung etwa halb-voll ist. Es ist so konfiguriert, dass das aus dem Verbrennungssofen kommende Gas durch die Absorptionslösung geleitet wird, um das eingeleitete Gas zu absorbieren. Außerdem erlaubt der Aufbau die Injektion der Absorptionslösung durch die Verbindungseinheit in den Ionenchromatographen. Zum Verhindern einer Verunreinigung aus anderen Proben sollte das Absorptionsrohr nach jeder Probenanalyse gewaschen werden.
- d) Ionenchromatographiesystem, das im Allgemeinen aus den folgenden Bestandteilen besteht (siehe Bild C.2):
 - 1) Eluentenvorratsgefäß;
 - 2) IC-Pumpe;
 - 3) Probeninjektionssystem mit eingebauter Probenschleife von angemessenem Volumen (z. B. 0,02 ml) oder automatischem Probengebersystem;
 - 4) Vorsäule;
 - 5) Trennsäule;
 - 6) Suppressor;
 - 7) Leitfähigkeitsdetektor (CD);
 - 8) Aufzeichnungsgerät, z. B. Rechner, Integrator.

7 Probenahme

Die Probenahme muss entsprechend den Beschreibungen in IEC 62321-2 durchgeführt werden. Sie sollte nach dem Stichprobenverfahren erfolgen, und die Probenteile sollten die gesamte Probe wiedergeben.

a) Feste Probe

Die Probe muss mit der Schere (6 b)) in kleine Stücke (kleiner als etwa 3 mm × 3 mm) geschnitten werden.

b) Flüssige Probe

Bei einer Probenahme von Flüssigproben sollte die Probenahme erst erfolgen, nachdem das Innere der Pipette mehrmals mit der Probenlösung gespült wurde.

8 Durchführung

8.1 Verbrennung

Allgemeine Verbrennungsverfahren mit elektrischem Ofen sind in IEC 60754-1:2011, Abschnitt 7 (Prüfverfahren) beschrieben.

- a) Nachdem das Probenschiffchen ausreichend im elektrischen Ofen erhitzt wurde, um die Verunreinigungen zu entfernen, ist das Probenschiffchen mit einer sauberen Zange aus dem Ofen zu nehmen und auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen, worauf 1 mg bis 100 mg der Proben mit einer Genauigkeit von 0,1 mg in das Probenschiffchen eingewogen werden. Wenn die Proben schwierig zu verbrennen sind (Flussmittel, Lotpaste), muss ein Verbrennungshilfsmittel (z. B. WO_3) verwendet werden. Im Allgemeinen ist ein Verhältnis der Verbrennungshilfsmittel zur Probe von 5 : 1 ausreichend. Wenn ein Verbrennungshilfsmittel verwendet wird, sind etwa 100 mg davon in einer dünnen Schicht auf die Oberfläche des Probenschiffchens aufzutragen, worauf die eingewogene Probe gleichmäßig darauf zu verteilen und die Probe mit etwa 300 mg des Verbrennungshilfsmittels zu bedecken ist.
- b) Das Probenschiffchen wird anschließend im Verbrennungsofen für 10 min bis 20 min zusammen mit Argon, Sauerstoff und Wasser erhitzt, wobei das in der Mitte des Quarzrohrs vom Verbrennungsofen befindliche Probenzufuhrsystem genutzt wird. In Tabelle F.1 ist ein Beispiel für die Verbrennungsbedingungen beschrieben. Wenn das Verbrennungsschiffchen Anzeichen von Rußbildung oder unverbrannten Probenteilchen zeigt, muss die Verbrennung als unzureichend bewertet und das Verfahren wiederholt werden. Der kontaminierte Bereich muss vor der Wiederholung des Verfahrens gründlich gereinigt werden.
- c) Nach Abschluss der Verbrennungsvorgänge sind die Rohre am Verbrennungsgas-Auslass zu waschen und alle Waschlösungen in die für die Messung bestimmte Absorptionsflasche zu gießen.
- d) Für die Blindprobe ist ein ähnlicher Ablauf ohne Einführen der Probe oder des Verbrennungsschiffchens durchzuführen, und die erhaltene Absorptionslösung ist als Blindwertlösung zu verwenden.

ANMERKUNG Wenn der Verbrennungsofen und der IC miteinander verbunden sind und automatisch betrieben werden, kann die Absorptionslösung, die die Verbrennungsprodukte absorbiert, direkt in den IC eingespritzt werden.

8.2 IC-Analyse

Es sind die in ISO 10304-1 aufgeführten allgemeinen Regeln für die ionenchromatographische Analyse zu befolgen:

- a) Einrichtung des IC entsprechend den Anweisungen des Geräteherstellers. Typische IC-Betriebsbedingungen sind in Tabelle G.1 angegeben.
- b) Durchlauf des Eluenten und Abwarten einer stabilen Grundlinie.
- c) Durchführung der Kalibrierung entsprechend den Beschreibungen in 8.5. Messen der Proben, Kalibrier- (5 h)) und Blindwertlösung (5 g)) nach 8.5.

Die Betriebsbedingungen sollten entsprechend den Angaben des Geräteherstellers ausgewählt und stabilisiert werden.

8.3 Blindprobe

Die Blindprobe erfolgt durch quantitative Bestimmung der Blindwertlösung (5 g)), die durch genaues Befolgen des oben beschriebenen Verfahrens, aber ohne eigentliche Probe hergestellt wird. Eine Blindwertlösung (5 g)), die keine Halogene (weniger als 0,05 mg/l) enthält, kann als Verfahrensblindprobe verwendet werden.

8.4 Reinigung und Neukalibrierung

Verkockung und Ruß sind entsprechend den Herstelleranweisungen zu entfernen. Nach der Reinigung oder Einstellung ist die Messapparatur zusammenzubauen und auf Undichtheiten zu prüfen. Durch Messung eines Überprüfungsstandards ist festzustellen, ob das Gerät neu kalibriert werden muss.

8.5 Kalibrierung

Für die quantitative Analyse muss eine Kalibrierkurve erstellt werden. Die Kalibrierkurve wird mit einer Standardlösung für Fluorid, Bromid und Chlorid erstellt.

Wenn das Analysensystem anfänglich und danach in regelmäßigen Abständen bewertet wird, ist eine Kalibrierfunktion (z. B. entsprechend ISO 8466-1) für die Messung zu erstellen. Ein Beispiel ist in Tabelle G.2 angeführt.

Die folgenden Kalibrierlösungen werden aus der Stammlösung (1 000 mg/l) der Halogene (Fluor, Brom und Chlor) hergestellt. Die in Tabelle G.2 angeführten Konzentrationen der Standardkalibrierlösung werden durch Überführung von 0,5 ml bis 8 ml der 1 000 mg/l-Halogenstammlösung mit einer Pipette in einen 1 000-ml-Messkolben, Auffüllen mit Wasser (5 a)) bis zur Marke und Durchmischen hergestellt. Diese Lösung enthält 0,5 mg/l bis 8,0 mg/l der Halogene (Fluor, Brom und Chlor).

- a) Herstellung der Kalibrierstandardlösungen (5 h));
- b) direktes Einspritzen der Kalibrierstandardlösungen (5 h)) in den IC;
- c) Identifizieren der Peaks für bestimmte Anionen durch Vergleichen der Retentionszeiten mit denen der Kalibrierstandardlösungen (5 h)). Die Abweichung der Retentionszeiten darf innerhalb einer Charge $\pm 10\%$ nicht überschreiten.
- d) Mindestens fünf Kalibrierlösungen mit abstandsgleichen Konzentrationsstufen müssen hergestellt werden. Die quantitative Bestimmung erfolgt auf Grundlage der Peakflächen oder -höhen. Zum Beispiel wird für den Bereich von 0,5 mg/l bis 8,0 mg/l wie folgt verfahren.

8.6 Messung der Probe

Nach Erstellung der Kalibrierkurve werden die Laborblindlösung und die Probenlösung gemessen. Liegt die Probenkonzentration oberhalb des Bereichs der Konzentrationskurve, muss die Lösung mit Wasser (5 a)) auf den Bereich der Kalibrierkurve verdünnt und nochmals gemessen werden. Die Präzision wird in regelmäßigen Abständen (z. B. alle 10 Proben) mit den Standardkalibrierlösungen überprüft. Erforderlichenfalls wird die Kalibrierkurve neu erstellt.

Das erhaltene Chromatogramm sollte die gleiche Trennung für jedes der Halogenidionen zeigen wie in Bild G.1, das ein Beispiel eines mittels IC erhaltenen Chromatogramms für eine Standardlösung (4 mg/l) enthält.

8.7 Störungen

Stoffe, die mit den anionischen Analyten koeluieren, stören. Ein Anion hoher Konzentration kann sich mit anderen Bestandteilen überlagern, wenn ihre Retentionszeiten nahe genug beieinander liegen und somit die Auflösung der Peaks beeinträchtigen. Zusätzliche Informationen zu geprüften Störungen sind in ISO/DIS 10304-1:2006, Anhang B, enthalten.

9 Berechnung

Die Halogenkonzentration (Fluor, Brom und Chlor) in den Proben (Peakfläche oder Peakhöhe des Halogenions (Fluorid, Bromid und Chlorid)) wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$F, Br, Cl \text{ (mg/l)} = [(A - Y) \times V_a] / (S \times V_i \times D)$$

Dabei ist

- A* die Peakfläche oder Peakhöhe des Halogenid-Standardbestandteils (Fluorid, Bromid und Chlorid);
V_a das Volumen der Absorptionslösung, ml;
D der Verdünnungsfaktor der Volumenmethode, Masse der Probe geteilt durch Volumen der verdünnten Probe (Prüfmenge), g/ml;

- S die Steigung der Kalibrierkurve;
 die Steigung der Standardkurve mit Peakfläche oder Peakhöhe des Anion-Standardbestandteils (y -Achse) und Konzentration der Standardprobe (x -Achse), mg/l;
 V_i das Volumen der in das Probenschiffchen eingebrachten Probe (M / ρ), ml;
 Y der y -Achsenabschnitt der Kalibrierkurve;
 y der Schnittpunkt der Standardkurve mit Achsenabschnitt Peakfläche oder Peakhöhe des Anion-Standardbestandteils (y -Achse) und Konzentration der Standardprobe (x -Achse), mg/l.

10 Präzision

Wenn die Werte von zwei unabhängigen Einzelprüfergebnissen, die mit demselben Verfahren an identischem Prüfmaterial innerhalb desselben Laboratoriums durch denselben Bediener mit denselben Geräten innerhalb eines kurzen Zeitabstands erhalten wurden, und innerhalb des Bereichs der nachfolgend angeführten Mittelwerte liegen, überschreitet der Differenzbetrag zwischen den beiden erhaltenen Prüfergebnissen nicht die Wiederholgrenze r , hergeleitet durch statistische Analyse der Ergebnisse der internationalen Vergleichsstudie Nr. 4A (IIS 4A), in mehr als 5 % der Fälle.

Brom-Mittelwert (mg/l):	94,8	896,2
r (mg/l):	18,97	137,49

Bezüglich der zugrunde liegenden Daten siehe die Ergebnisse des internationalen Ringversuches (IIS 4A) in Anhang D.

ANMERKUNG Wird ergänzt, nachdem IIS-Untersuchungen (internationale Ringversuche) in Bezug auf Fluor und Chlor durchgeführt wurden.

11 Qualitätssicherung und -kontrolle

11.1 Allgemeines

Die folgenden Parameter in Tabelle 2 werden zur Qualitätskontrolle herangezogen.

Tabelle 2 – Annahmekriterien für Bestandteile der Qualitätskontrolle

Parameter	Konzentration mg/kg in Untersuchungsprobe	Annahmekriterien
Kalibrierkurve		$R^2 > 0,995$
Anfängliche Verifizierung der Kalibrierung (ICV)	z. B. 1 mg/kg für F, Br, Cl	Wiederfindungsrate: 90 % bis 110 %
Fortlaufende Verifizierung der Kalibrierung (CCV)	z. B. 1 mg/kg für F, Br, Cl	Wiederfindungsrate: 90 % bis 110 %
Blindwert des Verfahrens		< MDL
Laborkontrollprobe (LCS)	Mitte des Kalibrierbereichs	Wiederfindungsrate: 80 % bis 120 %
Duplikat der Laborkontrollprobe	Mitte des Kalibrierbereichs	Relative Abweichung < 20 %

ANMERKUNG 1 Die anfängliche Verifizierung der Kalibrierung (ICV) wird immer dann durchgeführt, wenn eine Kalibrierkurve erstellt wird, und erfolgt mit einem Standard aus einer Quelle, die verschieden ist vom Kalibrierstandard.

ANMERKUNG 2 Je Analysensequenz sollte sogleich ein Blindwert des Verfahrens analysiert werden. Eine Blindprobenmatrix, die keine Halogene (Fluor, Brom und Chlor) enthält, kann als Verfahrensblindprobe verwendet werden.

ANMERKUNG 3 Je Analysensequenz sollten eine Laborkontrollprobe (LCS) und ein Duplikat der Laborkontrollprobe (LCSD) mit Hilfe von eines zertifizierten Referenzmaterials (CRM) oder durch Versetzen (Aufstocken) der Blindprobenmatrix mit Halogenen (Fluor, Brom und Chlor) analysiert werden.

ANMERKUNG 4 Nach jeder zehnten Probe und am Ende jeder Probenreihe ist ein Standard für die fortlaufende Verifizierung der Kalibrierung (CCV) zu analysieren. Die prozentuale Wiederfindung(srate) für die Halogene (Fluor, Brom und Chlor) muss zwischen 90 % und 110 % betragen. Wenn die prozentuale Wiederfindung für F, Br, Cl im CCV-Standard außerhalb dieses Bereichs liegt, sollte der CCV-Standard innerhalb von 12 h nochmals analysiert werden. Wenn die Wiederfindung nach der erneuten Analyse des CCV-Standards weiterhin außerhalb des Bereichs liegt, wird die Analyse abgebrochen, und es muss eine Wartung am System vorgenommen werden, um wieder optimale Betriebsbedingungen herzustellen. Alle vor der letzten erfolgreichen Analyse des CCV-Standards analysierten Proben dürfen in den Prüfbericht aufgenommen werden, während alle Proben nach der letzten erfolgreichen Analyse des CCV-Standards mit neuer Kalibrierung nochmals analysiert werden müssen.

11.2 Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ)

In ihrer einfachsten Form wird eine Nachweisgrenze (LOD) oder Nachweisgrenze des Verfahrens (MDL) üblicherweise als die geringste Menge oder Konzentration des Analyten in einer Untersuchungsprobe beschrieben, die bei einem bestimmten Messsystem zuverlässig von null unterschieden werden kann.

Die Nachweisgrenzen eines Messgeräts geben die Fähigkeit des Messgeräts wieder, geringe Konzentrationen von Analyten von „null“ in einer Blindwert- oder Standardlösung zu unterscheiden, und werden von Herstellern häufig verwendet, um die Messleistung eines Systems (z. B. Atomabsorptionsspektrometer) nachzuweisen. Obwohl Gerätenachweisgrenzen praktisch sind, sind sie oft beträchtlich geringer als eine Nachweisgrenze, die den gesamten Messprozess eines Analysenverfahrens wiedergibt.

Nachweisgrenzen von einem vollständigen Arbeitsablauf eines analytischen Messverfahrens lassen sich am zweckmäßigsten experimentell durch Wiederholungsprüfungen, unabhängige Messungen an Proben mit geringer Konzentration oder mit verstärkten Matrices (z. B. Kunststoff) bestimmen, die im Verlauf des gesamten Prüfverfahrens einschließlich Probenaufschluss oder Extraktion durchgeführt werden. Als für diese Analyse geeignet wurden mindestens sechs Wiederholungsprüfungen und Analytkonzentrationen des Dreibis Fünffachen der abgeschätzten Nachweisgrenze des Verfahrens vorgeschlagen. Die Nachweisgrenze eines vollständigen Arbeitsablaufs eines analytischen Messverfahrens für ein gesamtes Prüfverfahren wird durch Multiplizieren der Standardabweichung der Wiederholungsprüfungen mit einem entsprechenden Faktor ermittelt. Die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) empfiehlt bei mindestens sechs Wiederholungsprüfungen einen Faktor von 3, während die US Environmental Protection Agency (US-EPA) einen einseitigen Vertrauensbereich mit einem Multiplikator gleich dem Student'schen t -Wert anwendet, der für die Anzahl an Wiederholungsprüfungen und das Vertrauensniveau gewählt wird (d. h. $t = 3,36$ für sechs Wiederholungsprüfungen bei 99 % Vertrauen).

ANMERKUNG Alle zur Berechnung einer MDL herangezogenen Analysen sollten aufeinanderfolgend sein.

Tabelle 3 – Student'sche t -Werte für die Berechnung der Nachweisgrenze des Verfahrens
($MDL = t \times s_{n-1}$)

Probenanzahl	Student'sche t -Statistik (99 % Vertrauen)
6	3,36
7	3,14
8	3,00
9	2,90
10	2,82

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

12 Prüfbericht

Informationen müssen über mindestens die folgenden Aspekte der Prüfung gegeben werden:

- die Probe;
- die angewendete Internationale Norm (einschließlich ihres Jahrs der Veröffentlichung);
- das angewendete Prüfverfahren (wenn die Norm mehrere Verfahren enthält);
- Ergebnis(se), einschließlich Bezug auf Abschnitt 9;
- jegliche Abweichungen vom festgelegten Verfahren;
- alle beobachteten ungewöhnlichen Besonderheiten;
- das Datum der Prüfung.

Anhang A (informativ)

Ionenchromatographie nach Verbrennung in Sauerstoffbombe

A.1 Allgemeines

Dieser Anhang beschreibt ein Verbrennungsverfahren für die Screeninganalyse von Halogengehalten (Fluor, Brom und Chlor) in Polymeren und Elektronik durch Ionenchromatographie nach Verbrennung in einer Sauerstoff(kalorimeter)bombe. Dieses Verfahren gilt für feste, pastenförmige und flüssige Proben, die mehr als 0,025 g/kg der Halogene (Fluor, Brom und Chlor) enthalten.

Die Nachweisgrenze ist vom Element, von der Matrix und vom angewendeten Analysenverfahren abhängig. In der ursprünglichen Probe vorliegende oder bei der Verbrennung erzeugte unlösliche Halogenverbindungen (Fluor-, Brom- und Chlorverbindungen) werden mit diesem Verfahren nicht vollständig bestimmt.

A.2 Kurzbeschreibung

Die Probe wird durch Sauerstoffbombenverbrennung in einem geschlossenen System unter Druck oxidiert. Die halogenierten (fluor-, brom- und chlorhaltigen) Verbindungen werden in Halogenide (Fluoride, Bromide und Chloride) überführt, die in einer Absorptionslösung absorbiert und/oder gelöst werden. Im Allgemeinen gilt dieses Verfahren für Konzentrationen über 0,025 g/kg, was vom Element, der Matrix und der Analysentechnik abhängt. Es kann für wässrige oder schwerbrennbare Proben angewendet werden, was die Verwendung eines Verbrennungshilfsmittels erfordert.

A.3 Reagenzien und Materialien

Alle Reagenzien müssen von anerkanntem analytischem Reinheitsgrad und für ihre spezifischen Zwecke geeignet sein. Außerdem dürfen sie keine Halogene (Fluor, Brom und Chlor) enthalten:

- a) Wasser, Qualität 1, wie in ISO 3696 festgelegt;
 - b) Wasserstoffperoxid (H_2O_2), 30 % (m/m);
 - c) Absorptionslösung für die Bestimmung der Halogene (Fluor, Brom und Chlor), deren Art und Konzentration von der letztendlichen Analysentechnik und vom erwarteten Halogengehalt (Fluor, Brom und Chlor) abhängen kann. Zum Beispiel:
 - Wasser (a)); oder
 - 0,3 mol/l Kalium- oder Natriumhydroxidlösung: 16,8 g KOH- oder 12,0 g NaOH-Plätzchen sind in Wasser (a)) zu lösen und auf 1 l zu verdünnen; oder
 - Carbonat-/Hydrogencarbonatlösung: 2,52 g Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) und 2,54 g Natriumcarbonat (Na_2CO_3) sind in Wasser (a)) zu lösen und auf 1 l zu verdünnen.
- ANMERKUNG Ascorbinsäure und große Mengen Nitrat können die Bestimmung der zeitig eluierenden Halogene (Fluorid, Chlorid und Bromid) bei ionenchromatographischem Nachweis stören.
- d) Sauerstoff, der frei von brennbaren Stoffen ist und mit einem Druck von 3 MPa bis 4 MPa (30 bar bis 40 bar) bereitgestellt wird (z. B. medizinische Qualität);
 - e) Verbrennungshilfsmittel (z. B. Paraffin);
 - f) Aluminiumoxid (Al_2O_3) – neutral, Korngröße kleiner als 200 μm und vorgeheizt auf 600 °C;
 - g) Referenzmaterialien – es ist sicherzustellen, dass die Wiederfindungsraten zwischen 90 % und 110 % betragen;
 - h) Gelatine- oder Acetobutyrat-Kapseln.

A.4 Geräte

- a) Sauerstoffbombe mit einem Fassungsvermögen von mindestens 200 ml und ausgestattet mit einem Spülsystem.

Diese Bombe darf bei der Prüfung nicht undicht sein und muss eine quantitative Wiederfindung der Flüssigkeit zulassen. Die Innenoberfläche kann aus nichtrostendem Stahl oder einem anderen Werkstoff sein, der von den Verbrennungsgasen nicht angegriffen wird. Die für die Bombenbaugruppe verwendeten Materialien, wie z. B. Kopfdichtung und Drahtisolierung, müssen hitze- und chemikalienbeständig sein und dürfen keine Reaktion eingehen, die die Ergebnisse beeinflusst. Bomben mit korrodierten Oberflächen sollten niemals verwendet werden, da sie zum Zurückhalten von Halogenen (Fluor, Brom und Chlor) neigen. Nach wiederholter Verwendung der Bombe, kann sich auf der Innenoberfläche ein Film bilden. Diese Stumpfheit sollte regelmäßig durch Polieren der Bombe entsprechend den Herstelleranweisungen entfernt werden.

ANMERKUNG Bei einigen Kalorimeterbomben kann auf Grund der besseren Korrosionsbeständigkeit die Innenoberfläche eine keramische Beschichtung haben oder werden Platintiegel verwendet.

- b) Probengefäß aus Platin, nichtrostendem Stahl oder Quarz.
c) Zünddraht aus Platin oder nichtrostendem Stahl.
d) Zündstromkreis, der ausreichend Strom zum Zünden der Probe ohne Schmelzen des Drahtes führen kann.
e) Gewöhnliche Laborausstattung wie Geräte zum Homogenisieren (z. B. Mischer, Rührwerke, Mühlen), Analysenwaage (mindestens auf 0,1 mg genau) usw..
f) Sicherheits-/Schutzeinrichtungen.

Die Bombe darf keine organischen Rückstände (Dämpfe von organischen Lösemitteln, Fett usw.) enthalten.

Es ist den Herstelleranweisungen zu folgen, insbesondere bezüglich des Sauerstoffdrucks in der Bombe und des höchstzulässigen Wärmewerts der Prüfmenge.

ANMERKUNG Die Verbrennung von 1 g Kohlenwasserstoffen, z. B. Schmieröl, erzeugt etwa 40 kJ (die Heizkraftwerte von Benzoesäure und Isooctan betragen etwa 26 MJ/kg und 48 MJ/kg).

A.5 Probenahme

Die Untersuchungsprobe wird nach IEC 62321-2 hergestellt. Bei Feststoffen sollte die Korngröße kleiner als 200 µm sein. Bei der Vorbereitung der Probe sollte der Gebrauch von halogenierten (F, Br, Cl) Polymeren vermieden werden. Die Laborprobe darf zu Homogenisierungszwecken getrocknet werden, wenn die Probe entsprechend der Genauigkeit des Verfahrens lediglich vernachlässigbare Mengen an Halogenverbindungen (F-, Br-, Cl-Verbindungen) enthält, die bei der zum Trocknen vorgesehenen Temperatur flüchtig sind. Die Trockenmasse wird nach EN 14346 [11] an einer getrennten Teilprobe bestimmt (das Ergebnis wird für die Berechnung verwendet).

ANMERKUNG Heterogene feuchte oder pastenförmige Proben können mit Aluminiumoxid (A.3 f)) vermischt werden, bis ein körniges Material erhalten wird, das anschließend zu Kornpulver, vorzugsweise mit einer Korngröße kleiner als 200 µm, zerkleinert wird. In diesem Fall sollte das Verhältnis von Aluminiumoxid zur Probe in die Berechnung der Halogengehalte (Fluor-, Brom- und Chlor-Gehalte) einfließen und sollten gegebenenfalls Verbrennungshilfsmittel hinzugefügt werden.

A.6 Durchführung

A.6.1 Allgemeines

Vor jeder Bestimmungsreihe muss eine Blindwert- und Qualitätsüberprüfung durchgeführt werden. Die Blindprobe wird durch quantitative Bestimmung der Blindwertlösung (5 g)) durchgeführt, die genau nach demselben, oben beschriebenen Verfahren hergestellt wird, nur ohne Probe.