

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium
and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 5: Du cadmium, du plomb et du chrome dans les polymères et les
produits électroniques, du cadmium et du plomb dans les métaux par AAS,
AFS, ICP-OES et ICP-MS**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2013 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester.

If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de la CEI ou du Comité national de la CEI du pays du demandeur.

Si vous avez des questions sur le copyright de la CEI ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de la CEI de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembé
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

Useful links:

IEC publications search - www.iec.ch/searchpub

The advanced search enables you to find IEC publications by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...).

It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details all new publications released. Available on-line and also once a month by email.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 30 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) on-line.

Customer Service Centre - webstore.iec.ch/csc

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre: csc@iec.ch.

A propos de la CEI

La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des Normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications CEI

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

Liens utiles:

Recherche de publications CEI - www.iec.ch/searchpub

La recherche avancée vous permet de trouver des publications CEI en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...).

Elle donne aussi des informations sur les projets et les publications remplacées ou retirées.

Just Published CEI - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications de la CEI. Just Published détaille les nouvelles publications parues. Disponible en ligne et aussi une fois par mois par email.

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire en ligne au monde de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 30 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans les langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (VEI) en ligne.

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions contactez-nous: csc@iec.ch.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium
and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 5: Du cadmium, du plomb et du chrome dans les polymères et les
produits électroniques, du cadmium et du plomb dans les métaux par AAS,
AFS, ICP-OES et ICP-MS**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

PRICE CODE
CODE PRIX

W

ICS 13.020; 43.040.10

ISBN 978-2-83220-842-7

**Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor.
Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.**

CONTENTS

FOREWORD.....	4
INTRODUCTION.....	6
1 Scope.....	7
2 Normative references	8
3 Terms, definitions and abbreviations	8
3.1 Terms and definitions	8
3.2 Abbreviations	9
4 Reagents.....	9
4.1 General.....	9
4.2 Reagents.....	9
5 Apparatus.....	11
5.1 General.....	11
5.2 Apparatus.....	12
6 Sampling	13
6.1 General.....	13
6.2 Test portion	13
6.2.1 Polymers	13
6.2.2 Metals	13
6.2.3 Electronics	13
7 Procedure.....	13
7.1 Polymers	13
7.1.1 General	13
7.1.2 Dry ashing method	14
7.1.3 Acid digestion method	15
7.1.4 Microwave digestion	15
7.2 Metals	16
7.2.1 General	16
7.2.2 Common methods of sample digestion.....	17
7.2.3 Samples containing Zr, Hf, Ti, Ta, Nb or W	17
7.2.4 Samples containing Sn	17
7.3 Electronics	18
7.3.1 General	18
7.3.2 Digestion with aqua regia	18
7.3.3 Microwave digestion	19
7.4 Preparation of reagent blank solution	20
8 Calibration.....	20
8.1 General.....	20
8.2 Preparation of the calibration solution	20
8.3 Development of the calibration curve.....	20
8.4 Measurement of the sample	21
9 Calculation	22
10 Precision	22
11 Quality control	24
11.1 General.....	24
11.2 Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ).....	25

Annex A (informative) Practical application of determination of Cd , Pb and Cr in polymers and electronics and Cd and Pb in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS	27
Annex B (informative) Results of international interlaboratory study nos. 2 (IIS2) and 4A (IIS 4A).....	33
Bibliography.....	36
Figure A.1 – Background correction	31
Table 1 – Repeatability and reproducibility.....	22
Table 2 – Acceptance criteria of items for the quality control.....	24
Table 3 – Method detection limit = $t \times s_{n-1}$	26
Table A.1 – Spectral interferences for the wavelengths of Cd and Pb	28
Table A.2 – Spectral interferences for the wavelengths of Cr	29
Table A.3 – Examples of mass/charge (m/z) ratios.....	30
Table A.4 – Examples of wavelengths for AAS.....	30
Table A.5 – Examples of wavelengths for AFS	31
Table A.6 – Program for microwave digestion of samples	32
Table B.1 – Statistical data for AAS	33
Table B.2 – Statistical data for AFS	33
Table B.3 – Statistical data for ICP-OES	34
Table B.4 – Statistical data for ICP-MS	35

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

FOREWORD

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 62321-5 has been prepared by IEC technical committee 111: Environmental standardization for electrical and electronic products and systems.

The first edition of IEC 62321:2008 was a 'stand-alone' standard that included an introduction, an overview of test methods, a mechanical sample preparation as well as various test method clauses.

This first edition of IEC 62321-5 is a partial replacement of IEC 62321:2008, forming a structural revision and generally replacing Clauses 8 to 10, as well as Annexes F, G and H.

Future parts in the IEC 62321 series will gradually replace the corresponding clauses from IEC 62321:2008. Until such time as all parts are published, however, IEC 62321:2008 remains valid for those clauses not yet re-published as a separate part.

The text of this standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
111/297/FDIS	111/307/RVD

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

A list of all parts in the IEC 62321 series can be found on the IEC website under the general title: *Determination of certain substances in electrotechnical products*.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

IMPORTANT – The 'colour inside' logo on the cover page of this publication indicates that it contains colours which are considered to be useful for the correct understanding of its contents. Users should therefore print this document using a colour printer.

INTRODUCTION

The widespread use of electrotechnical products has drawn increased attention to their impact on the environment. In many countries this has resulted in the adaptation of regulations affecting wastes, substances and energy use of electrotechnical products.

The use of certain substances (e.g. lead (Pb), cadmium (Cd) and polybrominated diphenyl ethers (PBDE's)) in electrotechnical products, is a source of concern in current and proposed regional legislation.

The purpose of the IEC 62321 series is therefore to provide test methods that will allow the electrotechnical industry to determine the levels of certain substances of concern in electrotechnical products on a consistent global basis.

WARNING – Persons using this International Standard should be familiar with normal laboratory practice. This standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user to establish appropriate safety and health practices and to ensure compliance with any national regulatory conditions.

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

1 Scope

This Part of IEC 62321 describes the test methods for lead, cadmium and chromium in polymers, metals and electronics by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS.

This standard specifies the determination of the levels of cadmium (Cd), lead (Pb) and chromium (Cr) in electrotechnical products. It covers three types of matrices: polymers/polymeric workpieces, metals and alloys and electronics.

This standard refers to the sample as the object to be processed and measured. What the sample is or how to get to the sample is defined by the entity carrying out the tests. Further guidance on obtaining representative samples from finished electronic products to be tested for levels of regulated substances may be found in IEC 62321-2. It is noted that the selection and/or determination of the sample may affect the interpretation of the test results.

This standard describes the use of four methods, namely AAS (atomic absorption spectrometry), AFS (atomic fluorescence spectrometry), ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry), and ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) as well as several procedures for preparing the sample solution from which the most appropriate method of analysis can be selected by experts.

As the hexavalent-Cr analysis is sometimes difficult to determine in polymers and electronics, this standard introduces the screening methods for chrome in polymers and electronics except from AFS. Chromium analysis provides information about the existence of hexavalent-Cr in materials. However, elemental analyses cannot selectively detect hexavalent-Cr; it determines the amount of Cr in all oxidation states in the samples. If Cr amounts exceed the hexavalent-Cr limit, testing for hexavalent-Cr should be performed.

The test procedures described in this standard are intended to provide the highest level of accuracy and precision for concentrations of Pb, Cd and Cr that range, in the case of ICP-OES and AAS, from 10 mg/kg for Pb, Cd and Cr, in the case of ICP-MS, from 0,1 mg/kg for Pb and Cd in the case of AFS, the range is from 10 mg/kg for Pb and 1.5 mg/kg for Cd. The procedures are not limited for higher concentrations.

This standard does not apply to materials containing polyfluorinated polymers because of their stability. If sulfuric acid is used in the analytical procedure, there is a risk of losing Pb, thus resulting in erroneously low values for this analyte. In addition, sulfuric acid and hydrofluoric acid are not suitable for determining Cd by AFS, because it disturbs the reduction of Cd.

Limitations and risks occur due to the solution step of the sample, e.g. precipitation of the target or other elements may occur, in which case the residues have to be checked separately or dissolved by another method and then combined with the test sample solution.

2 Normative references

The following documents, in whole or in part, are normatively referenced in this document and are indispensable for its application. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

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

IEC 62321-2, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation*¹

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

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

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

3 Terms, definitions and abbreviations

3.1 Terms and definitions

For the purposes of this document, the terms and definitions given in IEC 62321-1, as well as the following, apply.

3.1.1

accuracy

closeness of agreement between a test result and an accepted reference value

3.1.2

calibration standard

substance in solid or liquid form with known and stable concentration(s) of the analyte(s) of interest used to establish instrument response (calibration curve) with respect to analyte(s) concentration(s)

3.1.3

calibration solution

solution used to calibrate the instrument prepared either from (a) stock solution(s) or from a (certified) reference material

3.1.4

certified reference material

reference material, accompanied by documentation issued by an authoritative body and providing one or more specified property values with associated uncertainties and traceabilities using valid procedures

3.1.5

laboratory control sample

known matrix spiked with compound(s) representative of the target analytes, used to document laboratory performance

¹ To be published.

[Based on US EPA SW-846] [1] ²

3.1.6

reagent blank solution

prepared by adding to the solvent the same amounts of reagents as those added to the test sample solution (same final volume)

3.1.7

test sample solution

solution prepared with the test portion of the test sample according to the appropriate specifications such that it can be used for the envisaged measurement

3.2 Abbreviations

CCV continuing calibration verification

LCS laboratory control sample

4 Reagents

4.1 General

For the determination of elements at trace level, the reagents shall be of adequate purity. The concentration of the analyte or interfering substances in the reagents and water shall be negligible compared to the lowest concentration to be determined.

All reagents for ICP-MS analysis, including acids or chemicals used shall be of high-purity: trace metals shall be less than 1×10^{-6} % in total.

For measurements by ICP-OES and ICP-MS, the memory effect occurs in cases where high concentrations of elements are introduced. Dilution of the sample solution is required for high levels of each element. If the memory effect is not decreased by dilution, thorough washing of the equipment is required.

4.2 Reagents

The following reagents are used:

- a) Water: Grade 1 specified in ISO 3696 used for preparation and dilution of all sample solutions.
- b) Sulfuric acid:
 - 1) Sulfuric acid: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84$ g/ml, a mass fraction of 95 %, “trace metal” grade.
 - 2) Sulfuric acid: dilution (1:2): dilute 1 volume of concentrated sulfuric acid (4.2 b 1)) with 2 volumes of water (4.2 a))
- c) Nitric acid:
 - 1) Nitric acid: $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40$ g/ml, a mass fraction of 65 %, “trace metal” grade.
 - 2) Nitric acid, a mass fraction of 10 %, “trace metal” grade.
 - 3) Nitric acid: 0,5 mol/l, “trace metal” grade.
 - 4) Nitric acid: dilution (1:2): dilute 1 volume of concentrated nitric acid (4.2.c 1)) with 2 volumes of water (4.2 a))
- d) Hydrochloric acid:
 - 1) Hydrochloric acid, $\rho(\text{HCl}) = 1,19$ g/ml, a mass fraction of 37 %, “trace metal” grade.

² Figures in square brackets refer to the Bibliography.

- 2) Hydrochloric acid: dilution (1:2): dilute 1 volume of concentrated hydrochloric acid (4.2.d) 1)) with 2 volumes of water (4.2 a))
- 3) Hydrochloric acid, a mass fraction of 5 %, "trace metal" grade.
- 4) Hydrochloric acid, a mass fraction of 10 %, "trace metal" grade.
- e) Hydrofluoric acid: $\rho(\text{HF}) = 1,18 \text{ g/ml}$, a mass fraction of 40 %, "trace metal" grade.
- f) Fluoroboric acid: HBF_4 , a mass fraction of 50 %, "trace metal" grade.
- g) Perchloric acid: $\rho(\text{HClO}_4) = 1,67 \text{ g/ml}$, a mass fraction of 70 %, "trace metal" grade.
- h) Phosphoric acid: $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,69 \text{ g/ml}$, more than a mass fraction of 85 %, "trace metal" grade.
- i) Hydrobromic acid: $\rho(\text{HBr}) = 1,48 \text{ g/ml}$, a mass fraction of 47 % to 49 %, "trace metal" grade.
- j) Boric acid (H_3BO_3): 50 mg/ml, a mass fraction of 5 %, "trace metal" grade.
- k) Hydrogen peroxide: $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,10 \text{ g/ml}$, a mass fraction of 30 %, "trace metal" grade.
- l) Mixed acid:
 - 1) Mixed acid 1, two parts hydrochloric acid (4.2 d) 1)), one part nitric acid (4.2 c)1)) and two parts water (4.2 a)).
 - 2) Mixed acid 2, one part nitric acid (4.2 c) 1)) and three parts hydrofluoric acid (4.2 e)).
 - 3) Mixed acid 3, three parts hydrochloric acid (4.2 d) 1)) and one part nitric acid (4.2 c)1)).
- m) Potassium hydroxide (KOH), "trace metal" grade.
- n) Potassium borohydride (KBH_4), "trace metal" grade.
- o) Potassium ferricyanide ($\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$), "trace metal" grade.
- p) Oxido – reduction agent: a mass fraction of 1,5 % KBH_4 – a mass fraction of 1 % $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ in a mass fraction of 0,2 % KOH .

Add approximately 800 ml of water (4.2 a)) to a 1 000 ml volumetric flask (5.2 e)3)) followed by the addition of 2 g potassium hydroxide (4.2 m)). Add 15 g potassium borohydride (4.2 n)) and 10 g potassium ferricyanide (4.2 o)), stir to dissolve. Fill up to the mark with water (4.2 a)). Prepare daily.
- q) Reducing agents:
 - 1) Reducing agent 1, a mass fraction of 3 % KBH_4 in a mass fraction of 0,2 % KOH :

Add approximately 800 ml of water (4.2 a)) to a 1 000 ml volumetric flask (5.2 e) 3)) followed by the addition of 2 g potassium hydroxide (4.2 m)). Add 30 g of potassium borohydride (4.2 n)), stir to dissolve. Fill up to the mark with water (4.2 a)). Prepare daily.
 - 2) Reducing agent 2, a mass fraction of 4 % KBH_4 in a mass fraction of 0,8 % KOH .

Add approximately 800 ml of water (4.2 a)) to a 1 000 ml volumetric flask (5.2 e) 3)), followed by the addition of 8 g potassium hydroxide (4.2 m)). Add 40 g of potassium borohydride (4.2 n)), stir to dissolve. Fill up to the mark with water (4.2 a)). Prepare daily.
- r) Carrier flow:
 - 1) Carrier flow 1, a mass fraction of 1,5 % HCl .
 - 2) Carrier flow 2, a mass fraction of 1 % HCl .
- s) Thiourea ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) solution, a mass fraction of 10 % . Prepare daily.
- t) Masking agent:
 - 1) Masking agent 1, a mass fraction of 5 % oxalic acid – a mass fraction of 5 % potassium sulfocyanate (KSCN) – a mass fraction of 0,5 % o-phenanthroline ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) solution:

Add 10 g oxalic acid, 10 g potassium sulfocyanate and 1 g o-phenanthroline to 200 ml of water (4.2 a)). Heat at low temperature and stir to dissolve, taking care to avoid

boiling of the solution. Use the solution before the solid crystallizes out. Discard the solution when it becomes dark and prepare a fresh one.

- 2) Masking agent 2, a mass fraction of thiourea 10 % – ascorbic acid a mass fraction of 10 % solution.

Dissolve 10 g thiourea and 10 g ascorbic acid in 100 ml of water. Prepare daily.

u) Cobalt solution, 50 mg/l.

v) Stock solution:

- 1) Stock solution with 1 000 mg/l of Pb.
- 2) Stock solution with 1 000 mg/l of Cd.
- 3) Stock solution with 1 000 mg/l of Cr.
- 4) Stock solution with 10 000 mg/l of Fe.
- 5) Stock solution 10 000 mg/l of Cu.

w) Internal standard stock solution.

- 1) Internal standard elements that do not interfere with the target element are used for ICP-OES and ICP-MS. Also, the presence of these internal standard elements in the sample solution shall be at negligible levels. Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi and Y may be used as internal standard elements.
- 2) For use with ICP-OES, Sc or Y is recommended. The recommended concentration is 1 000 mg/l.
- 3) For use with ICP-MS, Rh is recommended. The recommended concentration is 1 000 µg/l.

The toxicity of each reagent in this method has not been precisely defined; however, each chemical compound should be treated as a potential health hazard. From this viewpoint, exposure to these chemicals at the lowest possible level by whatever means available is recommended.

Preparation methods involve the use of strong acids, which are corrosive and cause burns. Laboratory coats, gloves and safety glasses should be worn when handling acids.

Nitric acid gives off toxic fumes. Always carry out digestion in a fume cupboard, and also when adding acid to samples because of the possibility of toxic gases being released.

The exhaust gases from the plasma should be ducted away by an efficient fume extraction system.

Special precautionary measures should be taken when hydrofluoric acid is used, i.e. HF antidote gel (2,5 % calcium gluconate in a water-soluble gel) for first aid treatment of HF burns on the skin.

Analytical grade reagents may be used as an alternative except when utilizing ICP-MS methods.

5 Apparatus

5.1 General

In general, the collection and storage of glassware are critical parts of trace analysis, regardless of the type of sample to be analysed. Because of the sensitivity of the Pb, Cd and Cr analysis techniques described, each individual sampling step shall be carried out with great care. All sampling, storage and manipulation apparatus shall be metal-free. Soak all glassware in 10 % nitric acid (4.2 c) 2)) for 24 h at room temperature, and then rinse thoroughly with water (4.2 a)).

5.2 Apparatus

The following equipment shall be used:

- a) Analytical balance: capable of measuring accurately to 0,000 1 g.
- b) HF-resistant sample introduction system: system in which the sample insertion section and torch have been treated for resistance to HF.
- c) Argon gas: gas with purity of over 99,99 %.
- d) Acetylene gas: gas with purity of over 99,99 %.
- e) Glassware: all glassware shall be cleaned with 10 % nitric acid (4.2 c) 2)) before use:
 - 1) Kjeldahl flask: 100 ml;
 - 2) Beakers: such as 100 ml, 200 ml, 500 ml etc.;
 - 3) Volumetric flasks: such as 50 ml, 100 ml, 200 ml, 500 ml, 1 000 ml, etc. Where appropriate, other types of volumetric equipment with acceptable precision and accuracy can be used as an alternative to volumetric flasks.
 - 4) Pipettes: such as 1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, etc.;
 - 5) Watch glass.
- f) Crucibles of platinum: such as 50 ml, 150 ml, etc.
- g) Crucibles of porcelain: such as 50 ml, 150 ml, etc.
- h) PTFE/PFA equipment (polytetrafluoroethylene (PTFE)/perfluoro alkoxy alkane resin (PFA): all equipment shall be cleaned with 10 % nitric acid (4.2 c) 2)) before use:
 - 1) Beakers: such as 100 ml, 200 ml, 500 ml etc.;
 - 2) Covers for breakers;
 - 3) Volumetric flasks: such as 100 ml, 200 ml, 500 ml, etc.
- i) Micropipettes: such as 10 µl, 100 µl, 200 µl, 500 µl, 1 000 µl etc.
- j) Containers: for storage of standard solution and calibrant.

Containers to be made of high-density polyethylene (PE-HD) or PFA bottles.
- k) For determination at the ultra-trace level, containers made of perfluoro alkoxy alkane resin (PFA) or perfluoro (ethylene-propylene) plastic (FEP) shall be used. In either case, the user shall confirm the suitability of the container selected.
- l) Electric hot plate or heated sand bath.
- m) Muffle furnace: capable of being maintained at 550 °C ± 25 °C.
- n) Bunsen burner or similar type of gas burner.
- o) Digestion with aqua regia: digestion apparatus equipped with a time and temperature microcontroller unit, a heating block thermostat, a set of vessels, each equipped with reflux coolers and absorption vessels.
- p) Microwave digestion system equipped with a sample holder and high-pressure polytetrafluoroethylene/tetrafluoroethylene modified (PTFE/TFM) or perfluoro alkoxy alkane resin/tetrafluoroethylene modified (PFA/TFM) or other vessels based on fluorocarbon materials.

There are many safety and operational recommendations specific to the model and manufacturer of the microwave equipment used in individual laboratories. The analyst is required to consult the specific equipment manual, manufacturer and literature for proper and safe operation of the microwave equipment and vessels.
- q) Heat-resistant thermal insulation board.
- r) Glass microfibre filter (borosilicate glass), pore size 0,45 µm and a suitable filter cup.
- s) Inductively coupled plasma optical atomic emission spectrometer (ICP-OES).
- t) Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS).
- u) Atomic absorption spectrometer (AAS).

v) Atomic fluorescence spectrometer (AFS).

6 Sampling

6.1 General

The different test methods, which can be used as alternatives according to this International Standard, need different amounts of sample to obtain the required quality of results. Generally it is advisable to start with the highest amount of sample suitable for the chosen procedure.

In the case of electronics, the sample shall first be destroyed mechanically by appropriate means (e.g. grinding, milling, mill cutting) before chemical dissolution of the powder can start. To ensure representative sample taking at this stage, a certain particle size as a function of the starting amount of sample is required (see IEC 62321-2).

It is recommended to analyse aqueous sample solutions directly after sample preparation. If this is not possible, it is highly recommended to stabilize the solutions in an adequate way, and to store the solutions no longer than 180 days at ambient temperature.

6.2 Test portion

6.2.1 Polymers

For acid digestion, weigh 400 mg of sample that has been ground, milled or cut to the nearest 0,1 mg. For the dry ashing method, or for microwave digestion method, weigh 200 mg of sample that has been ground, milled or cut is measured to the nearest 0,1 mg.

6.2.2 Metals

Weigh 1 g of sample to the nearest 0,1 mg and is placed in a glass beaker or a PTFE/PFA beaker (5.2 h) 1)) when using HF (4.2 e)). For AFS, the quantity of the sample measured is 0,2 g.

6.2.3 Electronics

For digestion with aqua regia, weigh 2 g of the ground sample (maximum particle size: 250 µm) to the nearest 0,1 mg level. For microwave digestion method, weigh 200 mg of ground sample (maximum particle size: 250 µm) to the nearest 0,1 mg.

7 Procedure

7.1 Polymers

7.1.1 General

The samples are pre-cut and/or milled to an appropriate size for the method selected according to the procedure described in Clause 6. Depending on the particular method of preparing the test solution, sample amounts may vary, as described in detail in this clause. The test solution may be prepared by dry ashing or by sample digestion with acids such as nitric acid or sulfuric acid. Acid digestion can be carried out in a closed system using a microwave digestion vessel. Depending on the presence of particular elements, the details of the approach to digestion varies – procedures are given in this clause. Information on the presence of these elements may have been gained from previous screening experiments (IEC 62321-3-1). Finally, in the digestion solution obtained, Pb, Cd and Cr are determined by ICP-OES, ICP-MS or by AAS. In the case of AFS, before determination the digestion solution should be treated additionally for Pb and Cd.

7.1.2 Dry ashing method

If the sample does not contain halogen compounds (information may be available from previous screening experiments), the following steps shall be carried out:

- a) Measure the sample into a crucible (5.2 g)) mounted in the hole in the heat-resistant thermal insulation board (5.2 q)).
- b) Heat the crucible (5.2 g)) gently with the burner (5.2 n)) in a hood for proper ventilation, taking care that the sample does not ignite.
- c) When the sample has decomposed to a charred mass, heating is gradually increased until the volatile decomposition products have been substantially expelled and a dry carbonaceous residue remains.
- d) Transfer the crucible and its contents to the muffle furnace (5.2 m)) at $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ with the door left slightly open to provide sufficient air to oxidize the carbon.
- e) Heating is continued until the carbon is completely oxidized and a clean ash is obtained.
- f) Remove the crucible (5.2 g)) and its contents from the furnace (5.2 m)) and allow to cool to ambient temperature. For AFS, see 7.1.2 h).
- g) Add 5 ml of nitric acid (4.2 c) 1)), transfer the resulting solution to a 50 ml volumetric flask (5.2 h) 3)) and fill with water (4.2 a)) to the mark. This is the concentrate sample solution. Dilute the concentrate sample solution with water (4.2 a)) to the appropriate concentration level for each measurement apparatus. If an internal standard (4.2 w)) is to be used, it shall be added before filling. For a final volume of 50 ml, add 500 μl of internal standard (4.2 w)) for ICP-OES and for ICP-MS (after a 1:1 000 dilution step) before filling.
- h) Transfer the resulting solution to a 100 ml volumetric flask (5.2 h) 3)) and fill with water (4.2 a)) to the mark. Pipet a 2,50 ml portion of the solution to a 100 ml beaker (5.2 e) 2)). Place the beaker on an electric hot plate (5.2 l)). Heat at low temperature until the solution dries completely. Rinse the inside wall of the beaker with some water (4.2 a)), add either 1,0 ml (for determining Cd) or 1,5 ml (for determining Pb) of hydrochloric acid solution (4.2 d) 2)). Heat up slightly to dissolve the salts in the beaker. Cool down the solution to room temperature, and transfer it to a 50 ml volumetric flask (5.2 h) 3)). The solution in the 50 ml flask will be treated in the following steps respectively:
 - For determination of Pb, fill with water (4.2 a)) to the mark and mix well.
 - For determination of Cd, provided the sample is without impurities such as copper, iron, zinc or nickel etc., add 1,0 ml of cobalt solution (4.2 u)) and 5,0 ml of thiourea solution (4.2 s)) to the volumetric flask. If the sample contains those foreign-metal impurities, then substitute 5,0 ml of thiourea solution (4.2 s) by 10,0 ml of masking agent 2 (4.2 t) 2)). Fill with water (4.2 a)) to the mark and mix well.

If the sample contains significant amounts of halogen compounds (information may be available from previous screening experiments), the following steps shall be carried out:

- i) Measure the sample into a crucible (5.2 g)).
- j) Add 5 ml to 15 ml of sulfuric acid (4.2 b) 1)) and heat the crucible (5.2 g)) and its contents slowly on a hot plate or sand bath (5.2 l)) until the plastic melts and blackens.
- k) After cooling, add 5 ml of nitric acid (4.2 c) 1)) and continue heating until the plastic degrades completely and white fumes are generated.
- l) After cooling, the crucible (5.2 g)) is placed in a muffle furnace (5.2 m)) maintained at $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the sample is evaporated, dried and ashed until the carbon has been completely incinerated.
- m) After ashing, add 5 ml of nitric acid (4.2 c) 1)) and transfer the resulting solution to a 50 ml volumetric flask (5.2 e) 3)) and fill with water (4.2 a)) to the mark. The resulting solution is the concentrate sample solution. Dilute the concentrate sample solution with water (4.2 a)) to the appropriate concentration level for each measurement apparatus. If an internal standard is to be used, it shall be added before filling. For a final volume of 50 ml 500 μl of internal standard (4.2 w)) for ICP-OES and ICP-MS (after a 1:1 000 dilution step) shall be added before filling.

- n) Any sample residues shall be separated by a centrifuge or a filter. The residues shall be checked by appropriate measurements (e.g. XRF, alkali fusion method, other acid digestion methods, etc) to confirm the absence of target elements. The instruction for XRF is given in IEC 62321-3-1.

NOTE This method does not apply to fluorocarbons.

7.1.3 Acid digestion method

This method is used to determine Cd and Cr. It is not suitable for determining Pb, because the sulfuric acid can cause a loss of Pb in the sample due to the formation of $PbSO_4$.

- a) Measure the sample into a flask (5.2 e) 1)). Add 5 ml of sulfuric acid (4.2 b.1)) and 1 ml of nitric acid (4.2 c) 1)) and heat the flask until the sample ashes and white fumes are generated. After heating is stopped, nitric acid (4.2 c) 1)) is added in small quantities (approximately 0,5 ml) and heating is continued until white fumes are generated. The heating and decomposition with nitric acid (4.2 c) 1)) are repeated until the decomposed solution turns pale yellow.
- b) Allow the sample to cool down for several minutes. Add hydrogen peroxide (4.2 k)) in small quantities, several millilitres at a time, and heat the sample until white fumes are generated. After cooling, transfer the solution to a 100 ml volumetric flask (5.2 e) 3)) and filled with water (4.2 a)) to the mark. The resulting solution is the concentrate sample solution. Dilute the concentrate sample solution with water (4.2 a)) to the appropriate concentration level for each measurement apparatus. If an internal standard is to be used, it shall be added before filling. For a final volume of 100 ml, add 1 000 µl of internal standard (4.2 w)) for ICP-OES and ICP-MS (after a 1:1 000 dilution step) before filling.
- c) When general digestion is inadequate or when the sample contains significant amounts of Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb, W (information may be available from previous screening) the following procedures shall be carried out:
 - Measure the sample into a flask. Add 5 ml of sulfuric acid and 1 ml of nitric acid and heat the flask until the sample ashes and white fumes are generated. Heating is stopped, add nitric acid (4.2 c) 1)) in small quantities (approximately 0,5 l, and heat until white fumes are generated. The heating and decomposition with nitric acid (4.2 c) 1)) are repeated until the decomposed solution turns pale yellow.
 - Allow the sample to cool for several minutes. Hydrogen peroxide is added in small quantities, several millilitres at a time, and heat the sample until white fumes are generated. After cooling, transfer the solution to PTFE/PFA beaker (5.2 h) 1). Add 5 ml of HF (4.2 e)) and heat the vessel until white fumes are generated. Add boric acid (4.2 j)) as desired to permit the complexation of fluoride for protection of the quartz plasma torch (if no acid-resistant sample introduction system is available). After cooling, transfer the solution to a 100 ml PTFE/PFA volumetric flask (5.2 h) 3)) and fill with water (4.2 a)) to the mark. The resulting solution is the concentrate sample solution. Dilute the concentrate sample solution with water (4.2 a)) to the appropriate concentration level for each measurement apparatus. If an internal standard is to be used it shall be added before filling. For a final volume of 100 l, add 1 000 µl of internal standard (4.2 w)) for ICP-OES and ICP-MS (after a 1:1 000 dilution step) before filling.
- d) Any sample residues shall be separated by a centrifuge or a filter. The residues shall be checked by appropriate measurements (e.g. XRF, alkali fusion method, other acid digestion methods, etc.) to confirm the absence of target elements. The instruction for XRF is given in IEC 62321-3-1.

NOTE This method is not suitable for AFS.

7.1.4 Microwave digestion

- a) Measure the sample into a microwave digestion vessel and add 5 ml of nitric acid (4.2 c) 1)). Add hydrogen peroxide (4.2 k)) in small or catalytic quantities (such as 0,1 ml to 1 ml) as desired to support the complete oxidation of organic matter. Cover the vessel with a lid and place it in a microwave digestion apparatus (5.2 p)). Digest in the microwave oven following a decomposition program specified in advance. Cool the sample. For AFS, carry out as 7.1.2 h). For ICP-OES, ICP-MS or AAS, transfer the solution to a 50 ml volumetric

flask (5.2 e) 3)), which is then filled with water (4.2 a)) to the mark. The resulting solution is the concentrate sample solution. Dilute the concentrate sample solution with water (4.2 a)) to the appropriate concentration level for each measurement apparatus. If an internal standard is to be used it shall be added before filling. For a final volume of 50 ml, add 500 µl of internal standard (4.2 w)) for ICP-OES, and ICP-MS (after a 1:1 000 dilution step) before filling.

Hydrogen peroxide should only be added when the reactive components of the sample are known. Hydrogen peroxide may react rapidly and violently with easily oxidizable materials and should not be added if the sample contains large quantities of easily oxidizable organic constituents.

- b) When decomposition is inadequate or when the sample contains significant amounts of Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb, W (information may be available from previous screening), the following procedure shall be carried out:
- Measure the sample into a microwave digestion vessel. Add 5 ml of nitric acid (4.2 c)1)) and 1 ml of HF (4.2 e)). Add hydrogen peroxide (4.2 k)) in small or catalytic quantities (such as 0,1 ml to 1 ml) to support the complete oxidation of organic matter. Cover the vessel with a lid and place it in a microwave digestion apparatus (5.2 p)). The sample is digested in the microwave oven following a decomposition program specified in advance. Add boric acid (4.2 j)) as desired to permit the complexation of fluoride to protect the quartz plasma torch (if no acid-resistant sample introduction system is available). Cool, the sample and transfer the solution to a 50 ml PTFE/PFA volumetric flask (5.2 h) 3)) and fill the flask with water (4.2 a)) to the mark. The resulting solution is the concentrate sample solution. Dilute the concentrate sample solution may be diluted with water (4.2 a)) to the appropriate concentration level for each measurement apparatus. If an internal standard is to be used it shall be added before filling. For a final volume of 50 ml, add 500 µl of internal standard (4.2 w)) for ICP-OES and ICP-MS (after a 1: 1 000 dilution step) before filling.

Hydrogen peroxide should only be added when the reactive components of the sample are known. Hydrogen peroxide may react rapidly and violently with easily oxidizable materials and should not be added when the sample contains large quantities of easily oxidizable organic constituents.

NOTE This method is not suitable for AFS.

- c) Any sample residues shall be separated by a centrifuge or a filter. The residues shall be checked by appropriate measurements (e.g. XRF, alkali fusion method, other acid digestion methods, etc) to confirm the absence of target elements. The instruction for XRF is given in IEC 62321-3-1.

7.2 Metals

7.2.1 General

The preparation of a test sample solution as described here does not necessarily cover all metals and their compounds. Generally, the preparation of a solution with hydrochloric acid, nitric acid or a mixture thereof is recommended. For samples that are difficult to dissolve with these acids, perchloric acid, sulfuric acid, etc. shall be added as necessary. It shall be borne in mind that the use of sulfuric acid is critical in the determination of Pb due to the risk of losing some of the target element. Samples shall be dissolved completely without any residues under heating at high temperatures. A sample may also be dissolved by using phosphoric acid.

When dissolving metals or especially mixtures thereof with strong acids, there is always a risk of precipitation (e.g. Pb and Ba with sulfuric acid and Ag with hydrochloric acid. Al may form oxides/oxide-hydrates and the like). Even if these elements are not covered by legislation, there is the risk of loss of the target element due to co-precipitation. For the purposes of this clause, it has to be ensured that no target elements are lost in the test sample solution. Any residues shall be checked either by a different method to determine whether they contain target elements, or after acid dissolution the residues shall be dissolved completely by other dissolution methods (such as alkali fusion or the use of an air-tight pressurized vessel). The residues treated in this way are then combined with the acid-dissolved solution and measured.

If there are sample residues, they are separated by a centrifuge or a filter. The residues shall be checked by appropriate measurements (e.g. XRF, alkali fusion method, other acid digestion methods, etc) to confirm the absence of target elements. The instruction for XRF is given in IEC 62321-3-1.

If there is a large quantity of tin in the presence of silver, i.e. Pb-free solder, the dissolving acid should be hydrochloric acid followed by the addition of 10 ml of hydrogen peroxide until digestion is complete.

7.2.2 Common methods of sample digestion

- a) A glass beaker (5.2 e) 2)) containing the sample is covered with a watch glass (5.2 e) 5)). Add 20 ml of mixed acid 1 (4.2 l) 1)) and heat the beaker until the sample has been dissolved. Allow to cool to room temperature, and rinse the underside of the watch glass and inside wall of the beaker with water (4.2 a)). Transfer the solution to a 100 ml volumetric flask (5.2 e) 3)) and fill with water (4.2 a)) to the mark. The resulting solution is the concentrate sample solution. Dilute the concentrate sample solution with water (4.2 a)) to the appropriate concentration level for each measurement apparatus. If necessary, an internal standard solution (4.2 w)), e.g. containing Rh is added before the flask (5.2 e) 3)) is filled with water (4.2 a)). The type of element and its amount depend on the analytical method selected. The particular paths of dilution shall be taken into account in the calculation of the results. Both the dilution and the internal standard addition shall be documented in the test report.
- b) In the case of AFS method, before diluting the concentrate sample solution, pipet a 2,50 ml of portion of the solution to a 100 ml beaker (5.2 e) 2)). Place the beaker on an electric hot plate (5.2 l)). Heat at low temperature until the solution dried completely. Rinse the inside wall of the beaker with some water (4.2 a)), add either 1,0 ml (for determining Cd) or 1,5 ml (for determining Pb) of hydrochloric acid solution (4.2 d) 2)). Heat up slightly to dissolve the salts in the beaker. Cool down the solution to room temperature, and then transfer it to a 50 ml volumetric flask (5.2 e) 3)). The solution in the 50 ml flask will be treated in following steps respectively:
 - For determining Pb, add 4,0 ml of masking agent 1 (4.2 t) 1)) to the volumetric flask and fill with water (4.2 a)) to the mark. After mixed, settle for about 30 min, and then filtrate directly with slow filter paper. Leave the filtrates for test.
 - For determining Cd, add 1,0 ml of cobalt solution (4.2 u)) and 5,0 ml of masking agent 2 (4.2 t) 2)) to the volumetric flask, and fill with water (4.2 a)) to the mark. Settle for about 30 min. Leave the solution for test.

7.2.3 Samples containing Zr, Hf, Ti, Ta, Nb or W

A PTFE/PFA beaker (5.2 h) 1)) containing the sample is covered (5.2 h) 2)). 20 ml of mixed acid 2 (4.2 l) 2)) is added and the beaker (5.2 h) 1)) is heated until the sample is dissolved. After cooling to room temperature, the underside of the cover (5.2 h) 2)) and the inside wall of the beaker (5.2 h) 1)) are rinsed with water (4.2 a)), and the cover (5.2 h) 2)) is removed. The solution is transferred to a 100 ml volumetric flask (5.2 h) 3)) and filled with water to the mark. The resulting solution is the concentrate sample solution. The concentrate sample solution is diluted with water (4.2 a)) to the appropriate concentration level for each measurement apparatus. If necessary, an internal standard solution (4.2 w)), e.g. containing Rh, is added before the flask (5.2 h) 3)) is filled with water (4.2 a)) to the mark. As hydrofluoric acid (4.2 e)) is used, the internal standard solution (4.2 w)) shall not contain rare earth elements. The element chosen and its amount depend on the analytical method selected. The particular paths of dilution shall be taken into account in the calculation of the results. Both the dilution and the internal standard addition shall be documented in the test report.

NOTE This method is not suitable for AFS.

7.2.4 Samples containing Sn

A beaker (5.2 e) 2)) containing the sample is covered. 10 ml of mixed acid 3 (4.2 l) 3)) is added in small quantities. After the violent reaction ends, the beaker (5.2 e) 2)) is heated slowly until the sample is completely dissolved. After cooling, the underside of the cover and

the inside wall of the beaker (5.2 e) 2)) are rinsed with water (4.2 a)), and the cover is removed. 10 ml of sulfuric acid (4.2 b) 1)) is added and the beaker (5.2 e) 2)) is heated until white fumes of SO_3 are generated. After cooling for several minutes, 20 ml of hydrobromic acid (4.2 j)) are added, and the beaker (5.2 e) 2)) is heated until white fumes become visible. This process is repeated three times. After cooling to room temperature, 10 ml of nitric acid (4.2 c) 1)) is added to dissolve the salts. The solution is transferred to a 100 ml volumetric flask (5.2 e) 3)) which is then filled with water (4.2 a)) to the mark. The resulting solution is the concentrate sample solution. The concentrate sample solution is diluted with water (4.2 a)) to the appropriate concentration level for each measurement apparatus. If necessary, an internal standard solution (4.2 w)), e.g. containing Rh, is added to the flask (4.1 e) 3)) before it is filled with water (4.2 a)). The element chosen and the amount depend on the analytical method selected. The particular paths of dilution shall be taken into account in the calculation of the results. Both the dilution and the addition of the internal standard solution (4.2 w)) shall be documented in the test report.

Alternatively, 1 g of sample is dissolved by the addition of 40 ml of water (4.2 a)), 12 ml of nitric acid (4.2 c) 1)) and 6 ml of freshly prepared fluoroboric acid (4.2 f)) (200 ml of 40 % hydrofluoric acid (4.2 e) with 75 g of boric acid (4.2 j)). A PTFE/PFA beaker (5.2 h) 3)) and a high-density polyethylene or PTFE/PFA volumetric flask (5.2 h) 1)) shall be used.

NOTE This method is not suitable for AFS.

7.3 Electronics

7.3.1 General

The preparation of a test sample solution, as described here, does not necessarily cover all electronics. It is highly likely that after the digestion methods have been carried out solid residues will be present. It has to be ensured (e.g. by using XRF) that there are no target elements in considerable amounts in the residues. If so, they shall be dissolved by different chemical methods and combined with the test sample solution.

The samples for analysis shall be available as ground material of those electronic products described in Clause 6. The powder is either digested with aqua regia or microwave enhanced with HNO_3 , HBF_4 , H_2O_2 , and HCl . The aqua regia digestion procedure is carried out according to ISO 5961. The elements Pb, Cd and Cr are determined either simultaneously in the digestion solution by ICP-OES or by ICP-MS or one element after the other procedures is determined by AAS or AFS.

NOTE If HBF_4 is not available in sufficient purity, HF can be used instead.

7.3.2 Digestion with aqua regia

- a) Weigh 2 g of the ground sample (maximum particle size: 250 μm) to the nearest 0,1 mg level into the reaction vessel and 30 ml of mixed acid 3 (4.2 l) 3) are added. The vessel is equipped with a reflux cooler and an absorption vessel containing 10 ml 0,5 mol/l HNO_3 (4.2 c) 2)). A temperature program is then started to digest the samples for 12 h at room temperature and for 2 h at 120 °C. After cooling to room temperature, the contents of the absorption tube are placed in the reaction vessel, the sample is filtered over a 0,45 μm glass microfibre filter (5.2 r)) and the solid residue is washed four times with 15 ml 5 % HCl (4.2 d) 3)). The solution obtained either is transferred to a 250 ml volumetric flask (5.2.e)3)) and filled with 5 % HCl (4.2 d) 3)) to the mark for ICP-OES, ICP-MS and AAS, or is transferred to a 1 000 ml volumetric flask (5.2 e) 3)) and filled with 5 % (m/m) HCl (4.2.d) 3)) to the mark for AFS.

The resulting solution is the concentrate sample solution. The concentrate sample solution may be diluted with 5 % HCl (4.2 d) 3)) to the appropriate concentration level for each measurement apparatus. If an internal standard is used, it shall be added before filling. For a final volume of 100 ml, an internal standard of 1 000 μl for ICP-OES and for ICP-MS (after a 1:1 000 dilution step) shall be added.

- b) In the case of AFS method, before diluting the concentrate sample solution pipet a 2,50 ml of portion of the solution to a 100 ml of beaker (5.2 e) 2)). Place the beaker on an electric

hot plate (5.2 l)). Heat at low temperature until the solution dried completely. Rinse the inside wall of the beaker with some water (4.2 a)), add either 1,0 ml (for determining Cd) or 1,5 ml (for determining Pb) of hydrochloric acid solution (4.2 d) 2)). Heat up slightly to dissolve the salts in the beaker. Cool down the solution to room temperature, and then transfer it to a 50 ml volumetric flask (5.2 e) 3)). The solution in the 50 ml flask will be treated in following steps respectively:

- For determining Pb, add 4,0 ml of masking agent 1 (4.2 t) 1)) to the volumetric flask and fill with water (4.2 a)) to the mark. After mixing, let settle for about 30 min, and then filtrate directly with a 0,45 µm glass microfibre filter (5.2 r)). Leave the filtrates for test.
- For determining Cd, add 1,0 ml of cobalt solution (4.2 u)) and 5,0 ml of masking agent 2 (4.2 t) 2)) to the volumetric flask and fill with water (4.2 a)) to the mark. Settle for about 30 min. Leave the solution for test.

If there are sample residues on the filter, they shall be checked by appropriate measurements (e.g. XRF, alkali fusion method, other acid digestion methods, etc.) to confirm the absence of target elements. The instruction for XRF is given in IEC 62321-3-1.

If the laboratory does not have the recommended equipment described above, it may be possible to use a simpler approach if the user can ensure the suitability of his approach. Deviations from the procedure described above have to be evaluated and documented in the test report. Such a simple approach may be based on a procedure as follows: a glass beaker (5.2 e) 2)) containing the sample is covered with a watch glass (5.2 e) 5)). 30 ml of mixed acid 3 (4.2 l) 3)) is added and the beaker (5.2 e) 2)) is heated for 2 h at 120 °C and then allowed to stand for 12 h at room temperature. The underside of the watch glass (5.2 e) 5)) and inside wall of the beaker (5.2 e) 2)) are rinsed with water (4.2 a)), and the watch glass (5.2 e) 5)) is removed. After cooling, the sample is filtered with a 0,45 µm glass microfibre filter (5.2 r)). The residues are rinsed with 5 % HCl (4.2 d) 3)). The solution is transferred to a volumetric flask (5.2 e) 3)) and filled with 5 % HCl (4.2 d) 3)) to the mark. The resulting solution is used for further measurements.

7.3.3 Microwave digestion

- a) Weigh 200 mg of ground sample (maximum particle size: 250 µm) to the nearest 0,1 mg level into a PTFE/TFM, a PTFE/PFA or a vessel made from another fluorocarbon material (5.2 h)). 4 ml of HNO₃ (4.2 c) 1)), 2 ml of HBF₄ (4.2 f)), 1 ml of H₂O₂ (4.2 k)) and 1 ml of water (4.2 a)) are added. The vessels are agitated carefully for approximately 10 s before sealing to allow the escape of immediately formed gases. The sample is then digested in a microwave oven (5.2 p)) following a digestion program specified in advance. During the first digestion step (step A), organic components such as polyvinyl chloride and also some of the metal elements are dissolved.

NOTE 1 If HBF₄ is not available in sufficient purity, HF can be used instead.

NOTE 2 HBF₄ and HF are not suitable for AFS. If only HCl, HNO₃ or a mixture thereof and H₂O₂ are used, then this microwave digestion method may be suitable for AFS.

- b) The vessel is opened after cooling to room temperature (approximate time required: 1 h), and 4 ml HCl (4.2 d) 1)) are added. After sealing the vessel again, further elements are dissolved with HCl (4.2 d) 1)) during a second microwave-enhanced digestion step (step B). An example of a suitable microwave program (steps A and B) is given in Table A.6.
- c) After cooling the vessel to room temperature (approximate time required: 1 h), it is opened and the solution is filtered over a glass microfibre filter (5.2 r)) into a 25 ml flask (5.2 e) 3)), washed and filled to the mark with 5 % HCl (4.2 d) 3)). If there are sample residues on the filter, they shall be checked by appropriate measurements (e.g. XRF, alkali fusion method, other acid digestion methods, etc.) to confirm the absence of target elements. The instruction for XRF is given in IEC 62321-3-1.

The procedure described above gives the minimum requirements for the microwave digestion system. It is highly recommended that the analysis for each sample is duplicated or triplicated in one run.

It is highly recommended that no more than 200 mg of ground sample be weighed into the digestion vessel. Powdered electronic products with mixtures of HNO_3 , HBF_4 , H_2O_2 and HCl may react rapidly and violently, and form gas (CO_2 , NO_x , etc.). This causes an increase in pressure in the closed vessel. With the sudden development of pressure, the safety system of the microwave oven can react and the vessel open. Target elements might be lost and in the worst case an explosion can occur.

Weigh in the same amounts of sample amounts and types of sample when duplicating or triplicating the analysis in one run.

In cases where more than 200 mg of sample is required to obtain a representative portion of the material to be tested, use the following procedure. Divide the sample into portions of approximately equal mass. Weigh each portion into a separate digestion vessel, follow the digestion procedure with each vessel, and combine the digestion solutions obtained.

EXAMPLE For the digestion of a printed wiring board, a minimum sample amount of 1,2 g is needed. Therefore 6×200 mg of ground sample should be weighed into six vessels. After cooling at the end of microwave step B, the vessels are opened, the solutions are combined by filtering over a $0,45 \mu\text{m}$ glass microfibre filter (5.2 r)) into a 100 ml volumetric flask (5.2 e) 3)), washed and the flask is filled to the mark with 5 % (m/m) HCl (4.2 d) 3)).

If there are sample residues on the filter, they shall be checked by appropriate measurements (e.g. XRF, alkali fusion method, other acid digestion methods, etc.) to confirm the absence of target elements. The instruction for XRF is given in IEC 62321-3-1.

7.4 Preparation of reagent blank solution

The procedure is identical to that of sample preparation and is carried out concurrently but without the sample.

8 Calibration

8.1 General

The sample shall be assumed to be of unknown composition, in which case the internal standard method (intensity comparison method) is recommended. If necessary, a standard addition method or matrix match method may be used. If there are no interfering matrix elements or if the composition of the sample is known, the calibration curve method can be applied.

8.2 Preparation of the calibration solution

After gradually diluting each standard element solution, the diluted standard solutions containing $0 \mu\text{g}$ to $100 \mu\text{g}$ of each element are transferred to a 100 ml volumetric flask (5.2 e) 3)). Next, add each reagent, and in the case of AFS or the internal standard method, the appropriate amounts of solution for cobalt solution (4.2 u)) and thiourea solution (4.2 s)), or masking agents (4.2 u)), or the internal standard solutions (4.2 w)) to achieve reagent concentrations identical to those present in the sample solution.

The resulting solution is the mixed calibrant solution for ICP-OES, ICP-MS or AAS.

8.3 Development of the calibration curve

The spectrometers are prepared for quantification. Some of the solution obtained as described in 8.2 is nebulized into the argon plasma or the acetylene/air flame in the case of ICP-OES, ICP-MS or AAS. A HF-resistant sample introduction system shall be used when the sample solution contains HF. In the case of AFS, either Pb(II) in the test solution is oxidized into Pb(IV) by potassium ferricyanide and then reacts with KBH_4 and generates volatile hydride PbH_4 , or ionic Cd in the test solution reacts with KBH_4 and generates volatile gas. PbH_4 or gaseous Cd then is separated from the liquid and introduced to quartz furnace with carrier gas (Ar) and atomized.

a) ICP-OES

- Readings are determined for the emission intensity of the target elements (and, if required, of the internal standard element). In the calibration curve method, the curve showing the relationship between the emission intensity of the target elements and their concentrations is developed as the calibration curve. In the internal standard method, the curve showing the relationship between intensity ratio and concentration of the target elements with respect to the curve of the internal standard elements is developed as the calibration curve.
- Recommended wavelengths and interfering elements are shown in Tables A.1 and A.2.

b) ICP-MS

- Readings are determined for the mass/charge (m/z) of the target elements (and, if required, of the internal standard element). In the calibration curve method, the curve showing the relationship between the intensities of the m/z of the target elements and their concentration is developed as the calibration curve. In the internal standard method, the curve showing the relationship between intensity ratio and concentration of the target elements with respect to the curve of the internal standard elements is developed as the calibration curve.
- The m/z ratio may be defined on the basis of the data given in Table A.3.

c) AAS

- Readings are determined for the absorbance of the target elements. In the calibration method, the curve showing the relationship between the absorbance of the target elements and concentration is developed as the calibration curve.
- In the standard additions method, the standards are added into the sample solution and the unknown concentration is determined by extrapolation of the additions curve to zero absorbance.
- The wavelengths shall be selected with regard to typical measurement wavelengths for elements given in Table A.4. If there is interference from co-present substances, the standard additions method should be applied.

d) AFS

- For determining Pb, carrier flow 1 (4.2 r) 1)) and oxido – reduction agent (4.2 p)) should be used. For determining Cd, carrier flow 2 (4.2 r) 2)) and reducing agent 1 (4.2 q) 1)) should be used; Readings are determined for the fluorescence intensity of the target elements. In the calibration method, the curve showing the relationship between the fluorescence intensity of the target elements and concentration is developed as the calibration curve.
- In the standard additions method, the standards are added into the sample solution and the unknown concentration is determined by extrapolation of the additions curve to zero absorbance.
- The wavelengths shall be selected with regard to typical measurement wavelengths for elements given in Table A.5.

8.4 Measurement of the sample

Once the calibration curve has been developed, the laboratory reagent blank and the sample solution are measured. If the sample concentration is above the range of the concentration curve, the solution shall be diluted to the range of the calibration curve, ensuring an appropriate acidification of the calibrants and measured once again.

Measurement precision is checked with a standard substance, calibration solution, etc. at regular intervals (such as once every 10 samples). If necessary, a calibration curve is developed again.

In the event that the calibrant result differs from the expected value by more than 20 %, the calibration and all samples in the sequence shall be re-measured.

If the sample is diluted to the range of calibration, it has to be ensured that the acid, internal standard and other reagents concentration in the diluted sample solution is adjusted to the standard solution.

9 Calculation

The concentration measured in 8.4 is the concentration of each element in the sample solution. The concentration of each element in the sample is calculated from the equation:

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

where

c is the concentration of Pb, Cd or Cr in the sample, in µg/g;

A_1 is the concentration of Pb, Cd or Cr in the sample solution, in mg/l;

A_2 is the concentration of Pb, Cd or Cr in the laboratory reagent blank in mg/l;

V is the total volume for the sample solution, in ml, which depends on the particular series of dilutions made;

m is the measured quantity of the sample, in g.

10 Precision

When the values of two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table 1 below, the absolute difference between the two test results obtained will not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis on the international interlaboratory study nos. 2 (IIS2) and 4A (IIS 4A) results in more than 5 % of cases.

When the values of two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited Table 1 below, the absolute difference between the two results will not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis on interlaboratory study nos. 3 (IIS2) and 4A (IIS 4A) results in more than 5 % of cases.

Table 1 – Repeatability and reproducibility

Material type	IIS	Technique	Element	Mean value mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
Polymer	2	AAS	Pb	480,0	21,1	Insufficient data
Polymer	4A		Pb	953,8	22,5	60,4
				98,3	3,5	3,6
Metal	2		Pb	26,2	4,7	10,6
				188,0	11,9	Insufficient data
Electronic	2		Pb	17 050	990	
Polymer	4A		Cd	98,2	4,2	7,3
				138,5	11,1	9,5
Electronic	2		Cd	14.0	7.9	Insufficient data

Material type	IIS	Technique	Element	Mean value mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg	
Polymer	4A		Cr	15,2	3,4	7,8	
				98,1	9,7	9,9	
Polymer	2	AFS	Pb	109,0	10,1	Insufficient data	
				17,3	4,3	Insufficient data	
				15,6	2,0	2,6	
				902,1	36,2	143,4	
				15,6	2,00	2,6	
	902,1			36,2	143,4		
4A							
Metal	2				1 016,0	259,6	Insufficient data
Polymer	2		Cd	131,3	26,0	Insufficient data	
				21,3	3,2	Insufficient data	
				173,6	6,5	18,0	
	4A					91,0	7,1
Polymer	2	ICP-OES	Pb	444,0	25,9	119,4	
				426,2	21,3	307,1	
				106,8	15,4	19,7	
				14,7	5,2	6,7	
				94,8	4,5	17,5	
				933	57,0	133,4	
				16,5	2,4	10,8	
	950,8			32,59	114,8		
4A							
Metal	2		Pb	206,0	7,4	Insufficient data	
				988,0	26,4	61,9	
				23,0	1,6	3,0	
				193,1	16,9	87,9	
Electronic	2		Pb	1 6790	739	2097	
		22 450		1 293	1 153		
		207 483		42 942	74 907		
Polymer	4A	Cd	179,3	8,0	15,7		
			98,1	4,0	11,8		
Electronic	2	Cd	16,5	3,8	13,1		
Polymer	4A	Cr	46,1	3,1	10,9		
			15,5	3,3	9,8		
Polymer	2	ICP-MS	Pb	481,2	35,5	124,6	
				462,3	39,8	194,1	
				102,3	1,6	Insufficient data	
				16,2	8,1	15,4	
				103,8	5,1	7,3	
				1049	59,9	332,3	

Material type	IIS	Technique	Element	Mean value mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
	4A			15,1	0,73	3,3
				949,2	52,8	70,5
Metal	2		Pb	26,5	2,1	15,1
				156,1	10,8	15,5
				922,4	74,5	327,0
				36,7	4,3	Insufficient data
				190,7	18,6	
Electronic	2		Pb	23 633	1060	Insufficient data
				22 220	4167	6707
Polymer	2		Cd	137,3	8,1	Insufficient data
				22,0	0,0	
				10,0	0,6	1,3
				103,7	3,8	33,1
				180,9	7,8	20,1
	94,4			3,6	12,4	
Electronic	2		Cd	24,7	1,6	Insufficient data
Polymer	4A		Cr	39,7	8,7	20,0
	4A			14,2	2,1	3,7
NOTE Repeatability and reproducibility data for some techniques and material types are not available due to limited availability of participating laboratories and appropriate samples for international interlaboratory study.						

See Annex B for supporting data.

11 Quality control

11.1 General

Where applicable the quality assurance and control clauses of the individual test method standards shall include control sample requirements regarding testing frequency and acceptance criteria. This clause shall also include method specific quality control concerns regarding the determination of limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ). Where applicable, the LOD and LOQ shall be consistent with the descriptions in 11.2. Examples of other method specific quality control concerns include requirements regarding Initial calibration verification, method blanks, laboratory control samples (LCS), and so forth are listed in Table 2.

Table 2 – Acceptance criteria of items for the quality control

Items	Concentration mg/kg in test sample	Acceptance criteria
Calibration curve		$R^2 > 0,995$
Initial calibration verification	e.g. 1 mg/kg for Pb, Cd or Cr	Recovery: (90 to 110) %
Continuing calibration verification (CCV)	e.g. 1 mg/kg for Pb, Cd or Cr	Recovery: (90 to 110) %
Method blank		< MDL
Laboratory control sample (LCS)	Middle of calibration range	Recovery: (80 to 120) %

Laboratory control sample duplicate	Middle of calibration range	Relative deviation < 20 %
-------------------------------------	-----------------------------	---------------------------

- Initial calibration verification is performed whenever a calibration curve is established, using a standard from a source different than calibration standard.
- One method blank should be analysed at once per a batch. A blank matrix which does not contain Pb, Cd or Cr can be used as a method blank sample.
- One laboratory control sample (LCS) and laboratory sample duplicate per batch, should be analysed by means spiking Pb, Cd or Cr in the blank matrix. Alternatively, a certified reference material containing Pb, Cd or Cr can be tested in duplicate.
- After every tenth sample run and at the end of each sample set, analyse a continuing calibration verification standard (CCV). The per cent recovery for Pb, Cd or Cr shall be between 90 % and 110 %. If the per cent recovery for Pb, Cd or Cr in the CCV standard falls outside of this range, the CCV standard should be re-analysed within 12 h. If the recovery is still out of range after re-analysis of the CCV standard, the analysis is stopped and maintenance shall be performed on the system to return it to optimal operating conditions. All samples loaded before the last successful CCV standard may be reported, but all samples after the failing CCC standard shall be re-analysed with a new calibration.

11.2 Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ)

The following experimental procedure is performed to determine the method detection limit and limit of quantification for Pb, Cd or Cr.

- Accurately weigh out the appropriate amount of sample known not to contain Pb, Cd or Cr (e.g. certified reference materials) or other compounds that may interfere with the analysis according to the procedure of interest in Clause 7. Place the sample into each vessel. Repeat this step a minimum of 5 times.
- Spike each of the vessels with 10 µg Pb, Cd or Cr using the standard solution (4.2 v)).
- Follow the test procedure of interest in Clause 7 through the digestion and spectroscopic measurement.
- Calculate the concentration of each element (µg/g) as indicated in Clause 9 and determine the per cent recovery of the spiked element for each of the samples:

$$SR = \frac{C \times M}{SA} \times 100$$

where

SR is the rate of recovery in % of the spiked Pb, Cd or Cr;

C is the measured concentration in µg/g;

M is the sample mass in g;

SA is the spike amount (10 µg).

The per cent recovery of element shall be between 70 % and 125 % for each of the samples. If the recovery is outside the limits for any of the replicates, the entire extraction and analysis procedure shall be repeated.

- The method detection limit is obtained by calculating the standard deviation, *s*, for the replicate (minimum of 6) analyses. The standard deviation is then multiplied by Student's *t* value for the total number of replicates (*n*) for *n*-1 degrees of freedom. A list of Student's *t* values for 6 to 10 replicates is shown in Table 3.

EXAMPLE For 6 replicates and 6 – 1 = 5 degrees of freedom, the *t* value would be 3,36.

NOTE All analyses used to calculate an MDL should be consecutive.

Table 3 – Method detection limit = $t \times s_{n-1}$

Number of samples	Student's t-statistic 99 % confidence
6	3,36
7	3,14
8	3,00
9	2,90
10	2,82

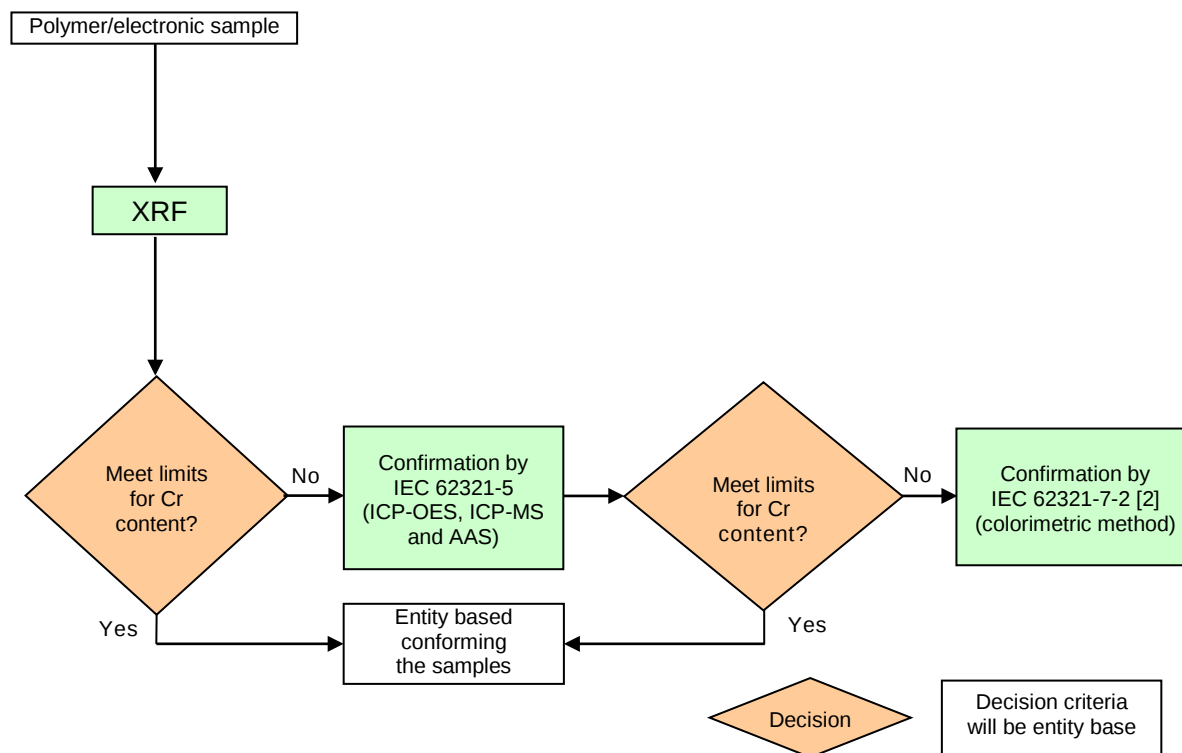
- f) The limit of quantification is determined by multiplying the method detection limit by a factor of 5.

Method detection limits and limits of quantification will vary from laboratory to laboratory. Generally, a method detection limit of 2 µg/g (limit of quantification of 10 µg/g) has been found achievable using this method.

Annex A (informative)

Practical application of determination of Cd , Pb and Cr in polymers and electronics and Cd and Pb in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

A.1 Flow chart for Cr analysis



A.2 ICP-OES

Table A.1 – Spectral interferences for the wavelengths of Cd and Pb (1 of 2)

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

Table A.1 (2 of 2)

Element	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
nm	214,439	226,502	228,802	361,051	217,000	220,353	261,417	283,305
Ta	–	–	–	–	–	+	–	++
Pb	+	+	+	+	–	–	–	–
Cd	–	–	–	–	+	+	+	+
NOTE Table A.1 shows the strength of interference for the wavelengths of Cd and Pb when 1 000 mg/kg of the corresponding matrix elements are introduced.								
+ No or small interference (typically less than 0,05 mg/kg).								
++ Medium interference (typically between 0,05 mg/kg and 0,2 mg/kg).								
+++ Strong interference (typically more than 0,2 mg/kg).								

Table A.2 – Spectral interferences for the wavelengths of Cr

Element	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
nm	205,560	206,158	267,716	283,563	284,325	357,869
Ag	–	–	–	–	+	–
As	–	–	–	–	–	–
Au	–	–	–	+	–	–
B	–	–	–	–	–	–
Ca	–	–	–	–	–	+
Co	–	–	–	–	–	+
Cr	–	+	–	+	+	–
Cu	–	–	–	–	–	–
Eu	–	–	–	–	–	–
Ga	–	–	–	–	–	–
Ge	–	–	–	–	–	–
In	–	–	–	+	–	–
Ir	+	+	–	+	–	–
Mg	–	–	–	–	–	–
Mn	–	–	+	–	–	–
Mo	+	–	+	++	++	+
Ni	+	+	–	–	–	–
Pd	–	–	–	–	–	–
Pt	–	+	+	–	–	–
Re	–	–	–	–	+	+
Ru	–	–	+	+	+	–
Sb	–	++	–	–	–	–
Sc	–	–	–	–	–	–
Sn	–	–	–	–	–	–
V	+	+	+	+	+	+
W	–	+	++	+	+	–
Zn	–	+	–	–	–	–
Al	–	+	–	–	–	–

Element	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
Ti	–	–	–	+	–	+
Fe	–	–	+	++	++	–
Nb	–	+	++	+	++	+
Hf	–	+	++	+	–	–
Ta	–	+	–	+	++	–
Pb	–	+	–	–	–	–
Cd	–	–	+	–	–	–
NOTE Table A.2 shows the strength of interference for the wavelengths of Cd and Pb when 1 000 mg/kg of the corresponding matrix elements are introduced.						
+ No or small interference (typically less than 0,05 mg/kg).						
++ Medium interference (typically between 0,05 mg/kg and 0,2 mg/kg).						
+++ Strong interference (typically more than 0,2 mg/kg).						

A.3 ICP-MS

If a stable isotope is found, the mass/charge (m/z) number of several isotopes can be measured to estimate the level of spectral interference). This is illustrated in Table A.3. If the sample contains tin or molybdenum, attention shall be paid to positive interference in Cd mass measurement.

Table A.3 – Examples of mass/charge (m/z) ratios

Element	Isotope	Isobar	Polyatomic ion
Cd	¹¹¹ Cd		MoO, MoOH, ZrOH
	¹¹² Cd	Sn	MoO, MoOH
	¹¹³ Cd	In	MoO, MoOH, ZrOH, RuO
	¹¹⁴ Cd	Sn	MoO, MoOH, RuO
Pb	²⁰⁴ Pb		
	²⁰⁶ Pb		PtO
	²⁰⁷ Pb		IrO
	²⁰⁸ Pb		PtO
Cr	⁵² Cr		SO, ClO, HClO, ArC, ArN, ArO
	⁵³ Cr		HSO, ClO, HClO, ArC

A.4 AAS

Recommended measurement wavelengths for AAS are shown in Table A.4.

Table A.4 – Examples of wavelengths for AAS

Element	Wavelength nm	Slit width nm
Cd	228,8	0,7
Pb	261,4	0,7
	217,0	0,7
	283,3	0,7
Cr	357,9	0,7

Light source: electrodeless discharge lamp or hollow cathode lamp, gas type: acetylene/air.

A.5 AFS

Recommended measurement wavelengths for AFS are shown in Table A.5.

Table A.5 – Examples of wavelengths for AFS

Element	Wavelength nm
Cd	228,8
Pb	283,3

Light source: electrodeless discharge lamp or hollow cathode lamp, gas type: argon.

A.6 Background correction

In the event of changing background by the main matrix of the solution which affects the emission intensities (I_x), these emission intensities shall be obtained by deducting the background intensities (I_x'). Figure A.1 shows an example of the effect of background correction. Figure A.1a shows an example of uniform background versus wavelength. In this case, the background could be corrected by both positions A and B. Figure A.1b shows an example of changing background versus wavelength. In this case, background intensities shall be corrected by obtaining the background intensities (I_x'), which are calculated by both position A and position B of the emission intensities.

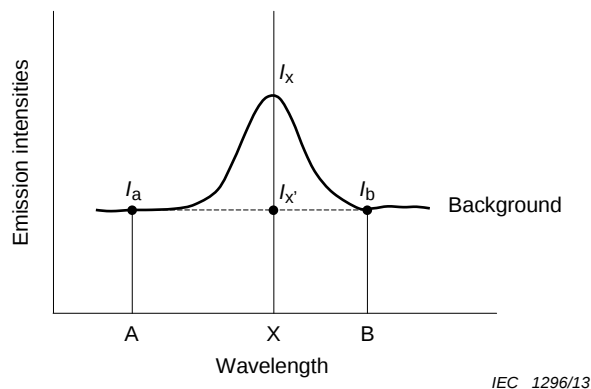


Figure A.1a – Uniform background versus wavelength

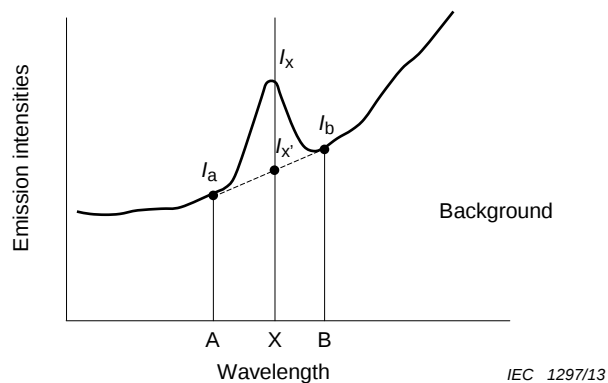


Figure A.1b – Changing background versus wavelength

Figure A.1 – Background correction

When using a standard addition method, the background shall be subtracted by the above background correction method before a standard addition calibration can be made.

A.7 Program for microwave digestion

Table A.6 provides an example of program for microwave digestion of samples.

Table A.6 – Program for microwave digestion of samples^a

Step	Time min	Power output W	Pressure limited to MPa
1A	5	300	2,5
2A	5	350	2,5
3A	17	450	2,5
4A	2	300	2,5
Ventilation step A	3	0	2,5
1B	5	300	2,5
2B	5	400	2,5
3B	17	450	2,5
Ventilation step B	3	0	2,5
^a Power output for five vessels.			

Annex B (informative)

Results of international interlaboratory study nos. 2 (IIS2) and 4A (IIS 4A)

Table B.1 – Statistical data for AAS³

Polymer sample	Parameter	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-B09	Pb	480,0	380-640	3	7,5	21,1	Insufficient data	
IIS4A-05	Pb	953,8	954,3	10	8,04	22,51	21,56	60,37
IIS4A-08	Pb	98,3	98	10	1,26	3,54	1,29	3,60
IIS4A-05	Cd	98,2	100	10	1,50	4,20	2,619	7,333
IIS4A-08	Cd	138,5	137	10	3,98	11,14	3,39	9,49
IIS4A-05	Cr	15,2	16	10	1,21	3,38	2,78	7,79
IIS4A-08	Cr	98,1	100	9	3,45	9,67	3,54	9,92
Metal sample								
IIS2-D17	Pb	26,2	30	6	1,7	4,7	3,8	10,6
IIS2-D15	Pb	188,0	190	2	4,2	11,9	Insufficient data	
Electronic sample								
IIS2-F20	Cd	14,0	20	2	2,8	7,9	Insufficient data	
IIS2-F20	Pb	17050	23 000	2	354	990	Insufficient data	

Table B.2 – Statistical data for AFS

Polymer sample	Parameter	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-C10	Pb	109,0	107,6	3	3,6	10,1	Insufficient data	
IIS2-C11	Pb	17,3	13,8	3	1,5	4,3		
IIS4A-04	Pb	15,6	15,7	18	0,71	1,98	0,94	2,63
IIS4A-05	Pb	902,1	954	18	12,93	36,21	51,21	143,38
IIS2-C10	Cd	131,3	140,8	3	9,3	26,0	Insufficient data	
IIS2-C11	Cd	21,3	21,7	3	1,2	3,2		
IIS4A-04	Cd	173,6	183	18	2,33	6,53	6,44	18,02
IIS4A-05	Cd	91,0	100	18	2,53	7,08	7,33	20,51
Metal sample								
IIS2-D16	Pb	1016,0	930	3	92,7	259,6	Insufficient data	

³ An explanation for the symbols in the column header for Tables B.1, B.2, B.3 and B.4 is given in Table B.4.

Table B.3 – Statistical data for ICP-OES

Polymer sample	Parameter	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-B08	Pb	444,0	390-665	9	9,3	25,9	42,6	119,4
IIS2-B09	Pb	426,2	380-640	9	7,6	21,3	109,7	307,1
IIS2-C10	Pb	106,8	107,6	25	5,5	15,4	7,0	19,7
IIS-C11	Pb	14,7	13,8	23	1,9	5,2	2,4	6,7
IIS2-C12	Pb	94,8	108,9	12	1,6	4,5	6,3	17,5
IIS-C13	Pb	933	1084	12	20,4	57,0	47,6	133,4
IIS4A-04	Pb	16,5	15,70	21	0,85	2,37	3,87	10,84
IIS4A-05	Pb	950,8	954	24	11,64	32,59	40,99	114,78
IIS2-C10	Cd	142,4	140,8	23	2,6	7,3	3,9	11,0
IIS2-C11	Cd	20,9	21,7	28	1,5	4,3	2,6	7,3
IIS2-C12	Cd	9,7	10,8	12	0,6	1,5	0,7	2,0
IIS2-C13	Cd	95,8	106,9	12	2,7	7,5	6,6	18,5
IIS4A-04	Cd	179,3	183	27	2,84	7,96	5,62	15,73
IIS4A-05	Cd	98,1	100	24	1,43	4,00	4,22	11,82
IIS4A-04	Cr	46,1	47	18	1,11	3,10	3,89	10,90
IIS4A-05	Cr	15,5	16	21	1,18	3,29	3,52	9,84
Metal sample								
IIS2-D18	Pb	206,0	174	3	2,6	7,4	Insufficient data	
IIS2-D16	Pb	988,0	930	6	9,4	26,4	22,1	61,9
IIS2-D17	Pb	23,0	30	6	0,6	1,6	1,1	3,0
IIS2-D15	Pb	193,1	190	11	6,0	16,9	31,4	87,9
Electronic sample								
IIS2-F20	Cd	16,5	20	11	1,3	3,8	4,7	13,1
IIS2-F20	Pb	16 790	23 000	11	264	739	749	2 097
IIS2-F21	Pb	22 450	22 000	6	462	1293	412	1 153
IIS2-F22	Pb	207 483	222 534	12	15 336	42 942	26 752	74 907

Table B.4 – Statistical data for ICP-MS

Polymer sample	Parameter	m^a mg/kg	v^b mg/kg	n^c	$s(r)^d$ mg/kg	r^e mg/kg	$s(R)^f$ mg/kg	R^g mg/kg
IIS2-B08	Pb	481,2	390-665	12	12,7	35,5	44,5	124,6
IIS2-B09	Pb	462,3	380-640	6	14,2	39,8	69,3	194,1
IIS2-C10	Pb	102,3	107,6	3	0,6	1,6	Insufficient data	
IIS-C11	Pb	16,2	13,8	6	2,9	8,1	5,5	15,4
IIS2-C12	Pb	103,8	108,9	6	1,8	5,1	2,6	7,3
IIS-C13	Pb	1049	1084	6	21,4	59,9	118,7	332,3
IIS4A-04	Pb	15,1	15,7	15	0,26	0,73	1,17	3,28
IIS4A-05	Pb	949,2	954	15	18,84	52,75	25,19	70,52
IIS2-C10	Cd	137,3	140,8	3	2,9	8,1	Insufficient data	
IIS2-C11	Cd	22,0	21,7	3	0,0	0,0		
IIS2-C12	Cd	10,0	10,8	6	0,2	0,6	0,5	1,3
IIS-C13	Cd	103,7	106,9	6	1,4	3,8	11,8	33,1
IIS4A-04	Cd	180,9	183	12	2,78	7,79	7,19	20,14
IIS4A-05	Cd	94,4	100	15	1,27	3,55	4,44	12,43
IIS4A-04	Cr	39,7	47	15	3,10	8,69	7,16	20,04
IIS4A-05	Cr	14,2	16	15	0,75	2,09	1,32	3,69
Metal sample								
IIS2-D14	Pb	26,5	30	9	0,7	2,1	5,4	15,1
IIS2-D18	Pb	156,1	174	9	3,9	10,8	5,5	15,5
IIS2-D16	Pb	922,4	930	12	26,6	74,5	116,8	327,0
IIS2-D17	Pb	36,7	30	3	1,5	4,3	Insufficient data	
IIS2-D15	Pb	190,7	190	3	6,7	18,6		
Electronic sample								
IIS2-F20	Cd	24,7	20	3	0,6	1,6	Insufficient data	
IIS2-F20	Pb	23 633	23 000	3	379	1060		
IIS2-F21	Pb	22 220	22 000	12	1488	4167	2 395	6 707
^a m is the arithmetic mean of test results. ^b v is the expected value. ^c n is the number of accepted results. ^d $s(r)$ is the repeatability standard deviation. ^e r is the repeatability limit. ^f $s(R)$ is the reproducibility standard deviation. ^g R is the reproducibility limit.								

Bibliography

- [1] ERNST, T., POPP, R., WOLF, M., VAN ELDIK, R., *Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP-OES and EDXRF*, Anal. Bioanal. Chem., 2003, 375:p.805-814
- [2] IEC 62321-7-2, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 7-2: Hexavalent chromium (Cr(VI)) in polymers and electronics by the colorimetric method*

Additional non-cited references

EN 1122, *Plastics – Determination of cadmium – Wet decomposition method*

EN 13346, *Characterization of sludges – Determination of trace elements and phosphorus – Aqua regia extraction methods*

EDGEELL, K., US EPA Method Study 37 – SW-846 Method 3050 Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. EPA Contract No. 68-03-3254, November 1988

United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 3052, *Microwave-assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*

United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 6010B, *Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*

United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 7000, *Series measurement methods for lead, cadmium, chromium and mercury*

RITTER, A. MICHEL, E. SCHMID, M. AFFOLTER, S., *Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices*, Polymer testing 23 (2004), 467-474

ASTM D 4004-93, *Standard test methods for rubber determination of metal content by flame atomic absorption (AAS) analysis*

ASTM D 3335-85A, *Standard test method of low concentration of lead, cadmium and cobalt in paint by atomic absorption spectroscopy*

ASTM D 1224-92, *Standard test methods for zinc and cadmium in paper*

ASTM D 3624-85A, *Standard test method for low concentration of mercury in paint by atomic absorption spectroscopy*

ASTM C 146-94A, *Standard test methods for chemical analysis of glass sand*

ASTM C 169-92, *Standard test methods for chemical analysis of soda-lime and borosilicate glass*

EN 10181, *Chemical analysis of ferrous materials determination of lead in steels flame atomic absorption spectrometric method*

ASTM E 350-95, *Standard test methods for chemical analysis of carbon steel, low-alloy steel, silicon electrical steel, ingot iron, and wrought iron*

ASTM E 353-93, *Standard test methods for chemical analysis of stainless, heat resisting, maraging, and other similar chromium-nickel-iron alloys*

ASTM E 363-93, *Standard methods for chemical analysis of chromium and ferrochromium*

ASTM E 361-99, *Standard test methods for the determination of arsenic and lead in ferromanganese*

ASTM E 362-99, *Standard test methods for the determination of arsenic and lead in silicomanganese and ferrosilicon manganese*

ASTM E 34-94, *Standard test methods for chemical analysis of aluminum and aluminum-base alloys*

ASTM E 478-03, *Standard test methods for chemical analysis of copper alloys*

ASTM E 1834-96, *Standard test method for determination of lead in nickel alloys by electrothermal atomic absorption spectrometric method*

ASTM E 536, *Standard test methods for chemical analysis of zinc and zinc alloys*

EN 12441-3, *Zinc and zinc alloys – Chemical analysis – Part 3: Determination of lead, cadmium and copper – Flame atomic absorption spectrometric method*

United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Chapter 1--Quality Control, Revision 1: July 1992

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	40
INTRODUCTION	42
1 Domaine d'application	43
2 Références normatives	44
3 Termes, définitions et abréviations	44
3.1 Termes et définitions	44
3.2 Abréviations	45
4 Réactifs	45
4.1 Généralités	45
4.2 Réactifs	45
5 Appareillage	48
5.1 Généralités	48
5.2 Appareillage	48
6 Echantillonnage	49
6.1 Généralités	49
6.2 Prise d'essai	50
6.2.1 Polymères	50
6.2.2 Métaux	50
6.2.3 Produits électroniques	50
7 Procédure	50
7.1 Polymères	50
7.1.1 Généralités	50
7.1.2 Méthode d'incinération par voie sèche	50
7.1.3 Méthode de digestion acide	51
7.1.4 Digestion aux micro-ondes	52
7.2 Métaux	53
7.2.1 Généralités	53
7.2.2 Méthodes communes de digestion de l'échantillon	54
7.2.3 Echantillons qui contiennent du Zr, Hf, Ti, Ta, Nb ou W	54
7.2.4 Echantillons qui contiennent de l'étain	55
7.3 Produits électroniques	55
7.3.1 Généralités	55
7.3.2 Digestion à l'eau régale	55
7.3.3 Digestion aux micro-ondes	56
7.4 Préparation de la solution à base de réactif témoin	57
8 Calibrage	58
8.1 Généralités	58
8.2 Préparation de la solution d'étalonnage	58
8.3 Elaboration de la courbe d'étalonnage	58
8.4 Mesure de l'échantillon	59
9 Calcul	59
10 Précision	60
11 Contrôle de la qualité	62
11.1 Généralités	62
11.2 Limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ)	63

Annexe A (informative) Application pratique de la détermination du cadmium, du plomb et du chrome dans les polymères et les produits électroniques, du cadmium et du plomb dans les métaux par AAS, AFS, ICP-OES et ICP-MS.....	65
Annexe B (informative) Résultats des études internationales inter-laboratoires n° 2 (IIS2) et 4A (IIS 4A).....	71
Bibliographie.....	74
Figure A.6 – Correction de fond	70
Tableau 1 – Répétabilité et reproductibilité	61
Tableau 2 – Critères d'acceptation des éléments pour le contrôle qualité.....	63
Tableau 3 – Limite de détection de la méthode = $t \times s_{n-1}$	64
Tableau A.1 – Interférences spectrales pour les longueurs d'onde du cadmium et du plomb	66
Tableau A.2 – Interférences spectrales pour les longueurs d'onde du chrome.....	67
Tableau A.3 – Exemples de rapports masse/charge (m/z).....	68
Tableau A.4 – Exemples de longueurs d'onde pour AAS.....	69
Tableau A.5 – Exemples de longueurs d'onde pour AFS	69
Tableau A.6 – Programme pour la digestion d'échantillons aux micro-ondes.....	70
Tableau B.1 – Données statistiques pour AAS	71
Tableau B.2 – Données statistiques pour AFS	71
Tableau B.3 – Données statistiques pour ICP-OES.....	72
Tableau B.4 – Données statistiques pour ICP-MS.....	73

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 5: Du cadmium, du plomb et du chrome dans les polymères et les produits électroniques, du cadmium et du plomb dans les métaux par AAS, AFS, ICP-OES et ICP-MS

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de la CEI"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de la CEI intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de la CEI se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de la CEI. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que la CEI s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; la CEI ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de la CEI dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de la CEI et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) La CEI elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de la CEI. La CEI n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à la CEI, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de la CEI, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de la CEI ou de toute autre Publication de la CEI, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de la CEI peuvent faire l'objet de droits de brevet. La CEI ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale CEI 62321-5 a été établie par le comité d'études 111 de la CEI: Normalisation environnementale pour les produits et les systèmes électriques et électroniques.

La première édition de la CEI 62321:2008 était un document séparé qui comprenait une introduction, une présentation des méthodes d'essai, la préparation mécanique d'échantillon, ainsi que différentes articles sur des méthodes d'essai.

Cette première édition de la CEI 62321-5 remplace en partie la CEI 62321:2008, faisant une révision structurelle et remplaçant, en général, les Articles 8 à 10, ainsi que les Annexes F, G et H.

Les futures parties de la série CEI 62321 remplaceront, au feu et à mesure, les articles correspondant de la CEI 62321:2008. Cependant, et jusqu'au moment où toutes les parties seront publiées, la CEI 62321:2008 reste valable pour les articles pas encore publiées en tant que nouvelle partie.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
111/297/FDIS	111/307/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/CEI, Partie 2.

Une liste de toutes les parties de la série CEI 62321 regroupées sous le titre général *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques*, peut être consultée sur le site web de la CEI.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de la CEI sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

IMPORTANT – Le logo "colour inside" qui se trouve sur la page de couverture de cette publication indique qu'elle contient des couleurs qui sont considérées comme utiles à une bonne compréhension de son contenu. Il convient donc que les utilisateurs impriment cette publication en utilisant une imprimante couleur.

INTRODUCTION

L'utilisation largement répandue des produits électrotechniques a attiré une attention accrue concernant leur impact sur l'environnement. Dans de nombreux pays, ceci a conduit à une adaptation des réglementations relatives aux déchets, aux substances et à la consommation d'énergie des produits électrotechniques.

L'emploi de certaines substances (comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et les diphenyléthers polybromés (PBDE)) dans les produits électrotechniques est une source de préoccupation dans la législation régionale en vigueur et en cours d'élaboration.

L'objet de la série CEI 62321 est par conséquent de fournir, à une échelle mondiale cohérente, des méthodes d'essai qui permettront à l'industrie électrotechnique de déterminer les niveaux de certaines substances, sources de préoccupation, dans les produits électrotechniques.

Les parties restantes spécifient la détection et les méthodes d'essai de vérification pour la détermination de certaines substances, avec chaque partie organisée par substance.

AVERTISSEMENT – Il convient que les personnes utilisant la présente Norme internationale aient une bonne connaissance des pratiques normales de laboratoire. La présente norme ne prétend pas aborder tous les problèmes de sécurité éventuels associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de mettre en place les pratiques adéquates de sécurité et de santé, mais aussi d'assurer la conformité avec les conditions réglementaires nationales.

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 5: Du cadmium, du plomb et du chrome dans les polymères et les produits électroniques, du cadmium et du plomb dans les métaux par AAS, AFS, ICP-OES et ICP-MS

1 Domaine d'application

La présente partie de la CEI 62321 décrit les méthodes d'essai pour le plomb, le cadmium et le chrome dans les polymères, les métaux et les produits électroniques par AAS, AFS, ICP-OES et ICP-MS.

La présente norme spécifie la détermination des niveaux de cadmium (Cd), de plomb (Pb) et de chrome (Cr) dans les produits électrotechniques. Elle aborde trois types de matrices: polymères/pièces en polymère, métaux et alliages et produits électroniques.

La présente norme fait référence à l'échantillon comme étant l'objet à traiter et à mesurer. L'entité qui exécute les essais est définie par la nature de l'échantillon et la manière de l'obtenir. Des instructions supplémentaires quant à la manière d'obtenir des échantillons représentatifs à partir de produits électroniques finis qui vont être soumis à essai pour vérifier leur teneur en substances réglementées peuvent être trouvées dans la CEI 62321-2. Il faut noter que la sélection et/ou la détermination de l'échantillon peuvent affecter l'interprétation des résultats de l'essai.

La présente norme décrit l'utilisation de quatre méthodes, à savoir l'AAS (spectrométrie d'absorption atomique), l'AFS (spectrométrie de fluorescence atomique), l'ICP-OES (spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma induit) et l'ICP-MS (spectrométrie de masse couplée à un plasma induit), ainsi que plusieurs procédures de préparation de la solution d'échantillon à partir desquelles les experts peuvent choisir la méthode d'analyse la plus appropriée.

Etant donné que l'analyse du chrome hexavalent est parfois difficile à déterminer dans les polymères et les produits électroniques, la présente norme présente les méthodes de détection du chrome dans les polymères et les produits électroniques, à l'exception de l'AFS. L'analyse du chrome peut nous permettre d'obtenir des informations sur l'existence de chrome hexavalent dans les matériaux. Cependant, les analyses élémentaires ne peuvent pas détecter le chrome hexavalent de manière sélective; elles permettent de déterminer la quantité de chrome dans tous les états d'oxydation des échantillons. Si les quantités de chrome dépassent la limite du chrome hexavalent, il convient que ce dernier soit mis à l'essai.

Les procédures d'essai décrites dans la présente norme sont prévues pour donner le niveau le plus élevé d'exactitude et de précision pour les concentrations de Pb, de Cd et de Cr dans une plage donnée, à partir de 10 mg/kg pour le Pb, le Cd et le Cr avec les méthodes ICP-OES et AAS; de 0,1 mg/kg pour le Pb et le Cd avec la méthode ICP-MS et de 10 mg/kg pour le Pb et 1,5 mg/kg pour le Cd avec la méthode AFS. Les procédures ne sont pas limitées pour les concentrations plus élevées.

La présente norme ne s'applique pas aux matériaux contenant des polymères polyfluorés du fait de leur stabilité. Si de l'acide sulfurique est utilisé dans la procédure d'analyse, il existe alors un risque de perdre le plomb et ainsi d'obtenir des valeurs faussement basses pour cet analyte. De plus, l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique ne conviennent pas pour déterminer le cadmium au moyen de la méthode AFS, car la réduction du Cd est perturbée.

Des limites et des risques découlent de l'étape de dissolution de l'échantillon; par exemple, la précipitation d'éléments cibles ou d'autres éléments peut survenir. Dans ce cas, les résidus doivent être vérifiés séparément ou dissous selon une autre méthode, puis combinés à la solution d'échantillon d'essai.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités en référence de manière normative, en intégralité ou en partie, dans le présent document et sont indispensables pour son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

CEI 62321-1, *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques – Partie 1: Introduction et présentation*¹

CEI 62321-2, *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques – Partie 2: Démontage, désassemblage et préparation mécanique de l'échantillon*¹

CEI 62321-3-1, *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques – Partie 3-1: Méthodes d'essai – Plomb, du mercure, du cadmium, du chrome total et du brome total dans les produits électrotechniques par spectrométrie par fluorescence X*¹

ISO 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique – Spécification et méthodes d'essai*

ISO 5961, *Qualité de l'eau – Dosage du cadmium par spectrométrie d'absorption atomique*

3 Termes, définitions et abréviations

3.1 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions de la CEI 62321-1 s'appliquent, ainsi que les suivants.

3.1.1

précision

proximité d'un accord entre un résultat d'essai et une valeur de référence acceptée

3.1.2

norme d'étalonnage

substance sous forme solide ou liquide avec concentrations connues et stables des analytes d'intérêt et utilisée pour établir la réponse de l'instrument (courbe d'étalonnage) vis-à-vis des concentrations d'analytes

3.1.3

solution d'étalonnage

solution utilisée pour étalonner l'instrument et préparée depuis (une) des solution(s) de réserve ou depuis un matériau de référence (certifié)

3.1.4

matériau de référence certifié

matériau de référence, accompagné par de la documentation émise par organisme faisant autorité et qui fournit une ou plusieurs valeurs de propriété avec des traçabilités et des incertitudes associées qui utilisent des procédures valides

¹ A l'étude.

3.1.5**échantillon de contrôle de laboratoire**

solution dopée avec des composés représentatifs de la solution à analyser, utilisée dans le cadre du suivi qualité du laboratoire

[Basé sur US EPA SW-846] [1] ²

3.1.6**solution à base de réactif témoin**

préparée par ajout au solvant des mêmes quantités de réactifs que ceux ajoutés à la solution d'échantillon d'essai (même volume final)

3.1.7**solution d'échantillon d'essai**

solution préparée avec la prise d'essai de l'échantillon d'essai conformément aux spécifications appropriées de sorte qu'elle peut être utilisée pour la mesure envisagée

3.2 Abréviations

Abr.	Français	Anglais
AFS	spectrométrie de fluorescence atomique	atomic fluorescence spectrometry
CCV	vérification continue de l'étalonnage	continuing calibration verification
LCS	échantillon de contrôle de laboratoire	laboratory control sample

4 Réactifs**4.1 Généralités**

La pureté des réactifs utilisés pour la détermination des traces d'éléments doit être adéquate. La concentration de l'analyte ou de substances interférentes dans les réactifs et l'eau doit être négligeable par rapport à la concentration la plus basse à déterminer.

Tous les réactifs servant à l'analyse par ICP-MS, y compris les acides ou les produits chimiques utilisés, doivent avoir un haut degré de pureté: les traces de métaux doivent être inférieurs à une fraction massique de 1×10^{-6} % au total.

Pour les mesures par ICP-OES et ICP-MS, l'effet de mémoire se produit quand des concentrations élevées d'éléments sont introduites. La solution d'échantillon doit être diluée quand le niveau de chaque élément est élevé. Si cette dilution n'atténue pas l'effet de mémoire, un nettoyage approfondi de l'équipement est exigé.

4.2 Réactifs

Les réactifs sont les suivants:

- a) Eau: La qualité 1 spécifiée par l'ISO 3696 sert à la préparation et à la dilution de toutes les solutions d'échantillon.
- b) Acide sulfurique:
 - 1) Acide sulfurique: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$, à une fraction massique de 95 %, de qualité "traces de métaux".
 - 2) Acide sulfurique: dilution (1:2): diluer 1 volume d'acide sulfurique concentré (4.2 b 1)) dans 2 volumes d'eau (4.2 a))

² Les chiffres entre crochets se réfèrent à la Bibliographie.

- c) Acide nitrique:
- 1) Acide nitrique: $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$, à une fraction massique de 65 %, de qualité "traces de métaux".
 - 2) Acide nitrique, à une fraction massique de 10 %, de qualité "traces de métaux".
 - 3) Acide nitrique: 0,5 mol/l, de qualité "traces de métaux".
 - 4) Acide nitrique: dilution (1:2): diluer 1 volume d'acide nitrique concentré (4.2.c 1)) dans 2 volumes d'eau (4.2 a))
- d) Acide chlorhydrique:
- 1) Acide chlorhydrique, $\rho(\text{HCl}) = 1,19 \text{ g/ml}$, à une fraction massique de 37 %, de qualité "traces de métaux".
 - 2) Acide chlorhydrique: dilution (1:2): diluer 1 volume d'acide chlorhydrique concentré (4.2 d) 1)) dans 2 volumes d'eau (4.2 a))
 - 3) Acide chlorhydrique, à une fraction massique de 5 %, de qualité "traces de métaux".
 - 4) Acide chlorhydrique, à une fraction massique de 10 %, de qualité "traces de métaux".
- e) Acide fluorhydrique: $\rho(\text{HF}) = 1,18 \text{ g/ml}$, à une fraction massique de 40 %, de qualité "traces de métaux".
- f) Acide fluoroborique: HBF_4 , à une fraction massique de 50 %, de qualité "traces de métaux".
- g) Acide perchlorique: $\rho(\text{HClO}_4) = 1,67 \text{ g/ml}$, à une fraction massique de 70 %, de qualité "traces de métaux".
- h) Acide phosphorique: $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,69 \text{ g/ml}$, à une fraction massique de plus de 85 %, de qualité "traces de métaux".
- i) Acide hydrobromique: $\rho(\text{HBr}) = 1,48 \text{ g/ml}$, fraction massique de 47 % à 49 %, de qualité "traces de métaux".
- j) Acide borique (H_3BO_3): 50 mg/ml, à une fraction massique de 5 %, de qualité "traces de métaux".
- k) Peroxyde d'hydrogène: $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,10 \text{ g/ml}$, à une fraction massique de 30 %, de qualité "traces de métaux".
- l) Acide mélangé:
- 1) Acide mélangé 1, deux parties d'acide chlorhydrique (4.2 d) 1)), une partie d'acide nitrique (4.2 c) 1)) et deux parties d'eau (4.2 a)).
 - 2) Acide mélangé 2, une partie d'acide nitrique (4.2 c) 1)) et trois parties d'acide fluorhydrique (4.2 e)).
 - 3) Acide mélangé 3, trois parties d'acide chlorhydrique (4.2 d) 1)) et une partie d'acide nitrique (4.2 c) 1)).
- m) Hydroxyde de potassium (KOH), de qualité "traces de métaux".
- n) Borohydrure de potassium (KBH_4), de qualité "traces de métaux".
- o) Ferricyanure de potassium ($\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$), de qualité "traces de métaux".
- p) Agent oxydoréducteur: à une fraction massique de 1,5 % KBH_4 – à une fraction massique de 1 % $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ à une fraction massique de 0,2 % KOH.
- Ajouter environ 800 ml d'eau (4.2 a)) dans un flacon volumétrique de 1 000 ml (5.2.e) 3)), puis ajouter 2 g d'hydroxyde de potassium (4.2 m)). Ajouter 15 g de borohydrure de potassium (4.2.n)) et 10 g de ferricyanure de potassium (4.2 o)), puis mélanger pour dissoudre. Remplir d'eau jusqu'au repère (4.2 a)). Préparer la solution quotidiennement.
- q) Agents réducteurs:
- 1) Agent réducteur 1, à une fraction massique de 3 % KBH_4 à une fraction massique de 0,2 % KOH:
- Ajouter environ 800 ml d'eau (4.2 a)) dans un flacon volumétrique de 1 000 ml (5.2.e) 3)), puis ajouter 2 g d'hydroxyde de potassium (4.2 m)). Ajouter 30 g de borohydrure

- de potassium (4.2 n)) et mélanger pour dissoudre. Remplir d'eau jusqu'au repère (4.2 a)). Préparer la solution quotidiennement.
- 2) Agent réducteur 2, à une fraction massique de 4 % KBH_4 à une fraction massique de 0,8 % KOH.
- Ajouter environ 800 ml d'eau (4.2 a)) dans un flacon volumétrique de 1 000 ml (5.2 e) 3), puis ajouter 8 g d'hydroxyde de potassium (4.2 m). Ajouter 40 g de borohydrure de potassium (4.2 n)) et mélanger pour dissoudre. Remplir d'eau jusqu'au repère (4.2 a)). Préparer la solution quotidiennement.
- r) Flux transporteur:
- 1) Flux transporteur 1, à une fraction massique de 1,5 % HCl.
- 2) Flux transporteur 2, à une fraction massique de 1 % HCl.
- s) Solution de thiourée ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$), à une fraction massique de 10 %. Préparer la solution quotidiennement.
- t) Agent de masquage:
- 1) Agent de masquage 1, à une fraction massique de 5 % d'acide oxalique – à une fraction massique de 5 % de sulfocyanure de potassium (KSCN) – à une fraction massique de 0,5 % de solution d'o-phénanthroline ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$):
- Ajouter 10 g d'acide oxalique, 10 g de sulfocyanure de potassium et 1 g d'o-phénanthroline dans 200 ml d'eau (4.2 a)). Chauffer à basse température et mélanger pour dissoudre, en veillant à éviter que la solution ne bouille. Utiliser la solution avant cristallisation. Jeter la solution lorsqu'elle noircit et en préparer à nouveau.
- 2) Agent de masquage 2, à une fraction massique de thiourée à 10 % – solution d'acide ascorbique à une fraction massique de 10 %.
- Dissoudre 10 g de thiourée et 10 g d'acide ascorbique dans 100 ml d'eau. Préparer la solution quotidiennement.
- u) Solution de cobalt, 50 mg/l.
- v) Solution de réserve:
- 1) Solution de réserve avec 1 000 mg/l de Pb.
- 2) Solution de réserve avec 1 000 mg/l de Cd.
- 3) Solution de réserve avec 1 000 mg/l de Cr.
- 4) Solution de réserve avec 10 000 mg/l de Fe.
- 5) Solution de réserve avec 10 000 mg/l de Cu.
- w) Solution de réserve normalisée interne.
- 1) Des éléments normalisés internes qui n'interfèrent pas avec l'élément cible sont utilisés pour les méthodes ICP-OES et ICP-MS. De même, la présence de ces éléments normalisés internes dans la solution d'échantillon doit rester négligeable. Les Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi et Y peuvent servir d'éléments normalisés internes.
- 2) Il est recommandé d'utiliser Sc ou Y avec ICP-OES. La concentration recommandée est de 1 000 mg/l.
- 3) Il est recommandé d'utiliser Rh avec ICP-MS. La concentration recommandée est de 1 000 µg/l.

La toxicité de chaque réactif utilisé dans cette méthode n'a pas été définie de manière précise; cependant, il convient de traiter chaque composé chimique comme s'il présentait un danger potentiel pour la santé. Une exposition à ces produits chimiques au niveau le plus bas possible par tout moyen disponible est donc recommandée.

Les méthodes de préparation impliquent l'emploi d'acides puissants corrosifs, causant des brûlures. Il convient de porter des vêtements et des gants de laboratoire ainsi que des lunettes de sécurité pour manipuler ces acides.

L'acide nitrique dégage des fumées toxiques. Toujours effectuer la digestion ainsi que l'ajout d'acide aux échantillons, du fait du risque de dégagement de gaz toxiques, dans une armoire à fumées.

Il convient de canaliser les gaz d'échappement du plasma par un système efficace d'extraction des fumées.

Il convient de prendre des mesures de précaution spéciales lors de l'utilisation de l'acide fluorhydrique, c'est-à-dire un gel antidote HF (du gluconate de calcium à 2,5 % dans un gel soluble dans l'eau) de première urgence pour les brûlures HF de la peau.

Les réactifs de type analytique peuvent être utilisés comme une option alternative à l'exception d'ICP-MS.

5 Appareillage

5.1 Généralités

En général, la collecte et le stockage du matériel en verre constituent la partie critique de l'analyse des traces, indépendamment du type d'échantillon à analyser. Du fait de la sensibilité des techniques d'analyse du plomb, du cadmium et du chrome décrites, chaque étape individuelle de l'échantillonnage doit être exécutée avec le plus grand soin. Tous les appareils d'échantillonnage, de stockage et de manipulation doivent être exempts de métal. Tremper tous les matériels en verre dans de l'acide nitrique (4.2 c) 2) à une fraction massique de 10 % pendant 24 h à température ambiante, puis les rincer minutieusement avec de l'eau (4.2 a)).

5.2 Appareillage

Le matériel suivant doit être utilisé:

- a) Balance d'analyse: précision de mesure de 0,000 1 g.
- b) Système d'introduction des échantillons résistant aux HF: système dont la section d'insertion de l'échantillon et la torche ont été traitées pour résister à l'acide fluorhydrique.
- c) Gaz argon: gaz d'une pureté volumétrique supérieure à 99,99 %.
- d) Gaz acétylène: gaz d'une pureté volumétrique supérieure à 99,99 %.
- e) Matériel en verre: tout le matériel en verre doit être nettoyé à l'acide nitrique (4.2 c)2)), à une fraction massique de 10 %, avant utilisation:
 - 1) Flacon Kjeldhal: 100 ml;
 - 2) Bêchers: par exemple 100 ml, 200 ml, 500 ml, etc.;
 - 3) Flacons volumétriques: par exemple 50 ml, 100 ml, 200 ml, 500 ml, 1 000 ml, etc. Le cas échéant, d'autres types d'équipements volumétriques d'une précision et d'une exactitude acceptables peuvent être utilisés en remplacement des flacons volumétriques.
 - 4) Pipettes: par exemple 1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, etc.;
 - 5) Verre de montre.
- f) Creusets en platine: par exemple 50 ml, 150 ml, etc.
- g) Creusets en porcelaine: par exemple 50 ml, 150 ml, etc.
- h) Equipements en PTFE/PFA (polytétrafluoroéthylène, PTFE/résine de polyester perfluoroalcoyl, PFA): tout le matériel doit être nettoyé à l'acide nitrique (4.2 c) 2)), à une fraction massique de 10 %, avant utilisation:
 - 1) Bêchers: par exemple 100 ml, 200 ml, 500 ml, etc.;
 - 2) Couvercles de bêchers;

- 3) Flacons volumétriques: par exemple 100 ml, 200 ml, 500 ml, etc.
- i) Micropipettes: par exemple 10 µl, 100 µl, 200 µl, 500 µl, 1 000 µl, etc.
- j) Conteneurs: pour la conservation de la solution normalisée et de l'étalonneur.
Conteneurs en polyéthylène haute densité (PE-HD) ou bouteilles en PFA.
- k) Des conteneurs en résine polyester perfluoroalcoyl (PFA) ou en plastique de perfluoro(éthylène-propylène) (FEP) doivent être utilisés pour déterminer le niveau des ultratracés. Dans les deux cas, l'utilisateur doit confirmer que le conteneur choisi est convenable.
- l) Plaque chauffante électrique ou bain de sable chauffé.
- m) Four à moufle: pouvant être maintenu à une température de 550 °C ± 25 °C.
- n) Bec Bunsen ou brûleur à gaz de type similaire.
- o) Digestion à l'eau régale: appareil de digestion, équipé d'un microcontrôleur de temps et de température, d'un thermostat du bloc de chauffage, d'un jeu de récipients, chacun étant équipé de réfrigérants à reflux et de récipients d'absorption.
- p) Système de digestion aux micro-ondes équipé d'un porte-échantillon et de récipients en polytétrafluoroéthylène/tétrafluoroéthylène modifié (PTFE/TFM) à haute pression, ou en résine d'alcane perfluoroalcoyl/tétrafluoroéthylène modifié (PFA/TFM) ou d'autres récipients en fluorocarbure.
- Il existe de nombreuses recommandations de sécurité et de fonctionnement spécifiques au modèle et au fabricant du matériel à micro-ondes utilisé dans les différents laboratoires. L'analyste doit consulter le manuel de l'équipement particulier, le fabricant et les ouvrages de référence pour utiliser correctement et en toute sécurité l'équipement à micro-ondes et les récipients.
- q) Plaque d'isolation thermique résistante à la chaleur.
- r) Filtre en microfibre de verre (verre au borosilicate), taille des pores de 0,45 µm et une coupelle filtre adéquate.
- s) Spectromètre d'émission atomique optique couplé à un plasma induit (ICP-OES).
- t) Spectromètre de masse couplé à un plasma induit (ICP-MS).
- u) Spectromètre d'absorption atomique (AAS).
- v) Spectromètre de fluorescence atomique (AFS).

6 Echantillonnage

6.1 Généralités

Les méthodes d'essai qui peuvent être utilisées en remplacement, conformément à la présente Norme internationale, ont besoin de quantités différentes d'échantillon pour obtenir des résultats de la qualité exigée. En général, il est conseillé de commencer par la quantité la plus élevée d'échantillon convenant à la procédure choisie.

Dans le cas de produits électroniques, l'échantillon doit d'abord être détruit mécaniquement par des moyens appropriés (par exemple meulage, broyage, découpe) avant que la dissolution chimique de la poudre ne puisse commencer. Pour assurer une prise d'échantillon représentative à cette étape, une certaine taille de particules est exigée, en fonction de la quantité de départ de l'échantillon (voir la CEI 62321-2).

Il est recommandé d'analyser les solutions d'échantillon aqueuses directement après préparation. Autrement, il est fortement recommandé de stabiliser les solutions de façon adéquate et de les stocker au plus 180 jours à température ambiante.

6.2 Prise d'essai

6.2.1 Polymères

Pour la digestion acide, peser 400 mg d'échantillon broyé, concassé ou découpé au 0,1 mg le plus proche. Pour la méthode d'incinération par voie sèche ou de digestion aux micro-ondes, peser 200 mg d'échantillon broyé, concassé ou découpé au 0,1 mg le plus proche.

6.2.2 Métaux

Peser 1 g d'échantillon au 0,1 mg le plus proche et le placer dans un bécher de verre ou, avec de l'acide fluorhydrique (4.2 e)), un bécher en PTFE/PFA (5.2 h) 1)). Pour l'AFS, la quantité d'échantillon mesurée est de 0,2 g.

6.2.3 Produits électroniques

Pour la digestion à l'eau régale, peser 2 g d'échantillon broyé (grosueur maximum de grain: 250 µm) au niveau de 0,1 mg le plus proche. Pour la digestion aux micro-ondes, peser 200 mg d'échantillon broyé (grosueur maximum de grain: 250 µm) au 0,1 mg le plus proche.

7 Procédure

7.1 Polymères

7.1.1 Généralités

Les échantillons sont prédécoupés et/ou broyés à la taille voulue pour la méthode choisie, conformément à la procédure décrite dans l'Article 6. Selon la méthode de préparation de la solution d'essai, les quantités d'échantillons peuvent varier comme détaillé dans le présent article. La solution d'essai peut être préparée par incinération par voie sèche ou par digestion des échantillons par des acides comme l'acide nitrique ou l'acide sulfurique. La digestion acide peut se faire dans un système fermé à l'aide d'un récipient de digestion aux micro-ondes. Les détails de l'approche utilisée pour la digestion varient en fonction de la présence d'éléments particuliers. Les procédures correspondantes sont décrites dans le présent article. Les informations relatives à la présence de ces éléments peuvent être obtenues par les expériences de détection décrites précédemment (voir la CEI 62321-3-1). Enfin, le plomb, le cadmium et le chrome, dans la solution de digestion obtenue, sont déterminés simultanément par ICP-OES, ICP-MS ou AAS. Pour l'AFS, avant détermination, il convient que la solution de digestion soit appliquée en complément pour Pb et Cd.

7.1.2 Méthode d'incinération par voie sèche

Si l'échantillon ne contient pas de composés halogènes (l'information peut avoir été obtenue lors de détections précédentes), les opérations suivantes doivent être effectuées:

- Mesurer l'échantillon dans un creuset (5.2 g)) monté dans l'orifice d'une plaque d'isolation thermique résistant à la chaleur (5.2 q)).
- Chauffer le creuset (5.2 g)) doucement à l'aide du brûleur (5.2 n)) dans une hotte assurant la ventilation voulue, tout en veillant à ce que l'échantillon ne prenne pas feu.
- Lorsque l'échantillon s'est décomposé en une masse carbonisée, le chauffage est progressivement augmenté jusqu'à ce que les produits de décomposition volatils aient été expulsés et qu'il reste un résidu charbonneux.
- Transférer le creuset et son contenu dans le four à moufle (5.2 m)) à $550\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$, avec la porte entrouverte, afin d'amener suffisamment d'air pour oxyder le carbone.
- Le chauffage se poursuit jusqu'à ce que le carbone soit complètement oxydé et laisse une cendre propre.
- Sortir le creuset (5.2 g)) et son contenu du four (5.2 m)) et laisser refroidir à température ambiante. Pour AFS, voir 7.1.2 h).

- g) Ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.2 c) 1)), transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 50 ml (5.2 h) 3)) et compléter avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. Il s'agit de la solution d'échantillon concentrée. Diluer cette solution avec de l'eau (4.2 a)) au niveau de concentration approprié pour chaque appareil de mesure. Si une norme interne (4.2 w)) doit être utilisée, elle doit être ajoutée avant le remplissage de complément. Pour un volume final de 50 ml, ajouter 500 µl de norme interne (4.2 w)) pour les méthodes ICP-OES et ICP-MS (après une phase de dilution à 1:1 000) avant le remplissage.
- h) Transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 100 ml (5.2 h) 3)) et compléter avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. Prélever à la pipette 2,50 ml de la solution et les placer dans un bécher de 100 ml (5.2 e) 2)). Placer le bécher sur une plaque chauffante électrique (5.2 l)). Chauffer à basse température jusqu'à ce que la solution soit complètement sèche. Rincer la paroi interne du bécher à l'eau (4.2 a)), ajouter 1,0 ml (pour déterminer le cadmium) ou 1,5 ml (pour déterminer le plomb) de solution à l'acide chlorhydrique (4.2 d) 2)). Chauffer légèrement pour dissoudre les sels du bécher. Laisser refroidir la solution à température ambiante et la transvaser dans un flacon volumétrique de 50 ml (5.2 h) 3)). La solution du flacon de 50 ml sera traitée dans les étapes suivantes respectivement:
- Pour déterminer le plomb, remplir d'eau (4.2 a)) jusqu'au repère et mélanger.
 - Pour déterminer le cadmium, à condition que l'échantillon ne contienne pas d'impuretés telles que du cuivre, du fer, du zinc ou du nickel, ajouter 1,0 ml de solution au cobalt (4.2 u)) et 5,0 ml de solution de thiourée (4.2 s)) dans le flacon volumétrique. Si l'échantillon contient des impuretés métalliques étrangères, remplacer les 5,0 ml de solution de thiourée (4.2 s) par 10,0 ml d'agent de masquage 2 (4.2 t)2)). Remplir d'eau (4.2 a)) jusqu'au repère et mélanger.

Si l'échantillon contient des quantités significatives de composés halogènes (l'information peut avoir été obtenue lors de détections précédentes), les opérations suivantes doivent être effectuées:

- i) Mesurer l'échantillon dans un creuset (5.2 g)).
- j) Ajouter de 5 ml à 15 ml d'acide sulfurique (4.2 b) 1)) puis chauffer le creuset (5.2 g)) et son contenu lentement sur une plaque chaude ou dans un bain de sable (5.2 l)) jusqu'à ce que le plastique fonde et noircisse.
- k) Après refroidissement, ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.2 c) 1)) et poursuivre le chauffage jusqu'à ce que le plastique se dégrade entièrement et que des fumées blanches se dégagent.
- l) Après refroidissement, le creuset (5.2 g)) est placé dans un four à moufle (5.2 m)) maintenu à $550\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ et l'échantillon est évaporé, séché et réduit en cendres jusqu'à ce que le carbone ait été complètement incinéré.
- m) Après réduction de l'échantillon en cendres, ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.2 c) 1)) transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 50 ml (5.2 e) 3)) et compléter avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. La solution obtenue est la solution d'échantillon concentrée. Diluer cette solution avec de l'eau (4.2 a)) au niveau de concentration approprié pour chaque appareil de mesure. Si une norme interne doit être utilisée, elle doit être ajoutée avant le remplissage. Pour un volume final de 50 ml, 500 µl de norme interne (4.2 w)) pour les méthodes ICP-OES et ICP-MS (après une phase de dilution à 1:1 000) doivent être ajoutés avant le remplissage.
- n) Les résidus d'échantillon éventuels doivent être séparés par une centrifugeuse ou un filtre. Les résidus doivent être vérifiés par des mesures appropriées (par exemple XRF, fusion alcaline, autres méthodes de digestion acide, etc.) afin de confirmer l'absence d'éléments cible. L'instruction pour XRF est donnée dans la CEI 62321-3-1.

NOTE Cette méthode ne s'applique pas aux fluorocarbures

7.1.3 Méthode de digestion acide

Cette méthode est utilisée pour déterminer le cadmium et le chrome. Elle ne permet pas de déterminer le plomb, dans la mesure où l'acide sulfurique peut entraîner une perte de Pb dans l'échantillon du fait de la formation de PbSO₄.

- a) Mesurer l'échantillon dans un flacon (5.2 e) 1)). Ajouter 5 ml d'acide sulfurique (4.2 b.1)) et 1 ml d'acide nitrique (4.2 c) 1)) et chauffer le flacon jusqu'à ce que l'échantillon soit réduit en cendres et que des fumées blanches se dégagent. Après arrêt du chauffage, de petites quantités d'acide nitrique (4.2 c) 1)) sont ajoutées (environ 0,5 ml). Le chauffage reprend jusqu'à ce que des fumées blanches se dégagent. Le chauffage et la décomposition à l'acide nitrique (4.2 c) 1)) sont répétés jusqu'à ce que la solution décomposée devienne jaune pâle.
- b) Laisser l'échantillon refroidir pendant plusieurs minutes. Ajouter du peroxyde d'hydrogène (4.2 k)) en petites quantités, plusieurs millilitres à la fois, et chauffer l'échantillon jusqu'à ce que des fumées blanches se dégagent. Après refroidissement, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 ml (5.2 e) 3)) et compléter avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. La solution obtenue est la solution d'échantillon concentrée. Diluer cette solution avec de l'eau (4.2 a)) au niveau de concentration approprié pour chaque appareil de mesure. Si une norme interne doit être utilisée, elle doit être ajoutée avant le remplissage. Pour un volume final de 100 ml, ajouter 1 000 µl de norme interne (4.2 w)) pour les méthodes ICP-OES et ICP-MS (après une phase de dilution à 1:1 000) avant le remplissage.
- c) Lorsque la digestion générale n'est pas appropriée ou lorsque l'échantillon contient des quantités significatives de Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb, W, etc. (l'information peut avoir été obtenue lors de détections précédentes), les opérations suivantes doivent être effectuées:
 - Mesurer l'échantillon dans un flacon. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique et 1 ml d'acide nitrique et chauffer le flacon jusqu'à ce que l'échantillon soit réduit en cendres et que des fumées blanches se dégagent. Arrêter le chauffage, ajouter de petites quantités d'acide nitrique (4.2 c) 1)) (environ 0,5 ml) et reprendre le chauffage jusqu'à ce que des fumées blanches se dégagent. Le chauffage et la décomposition à l'acide nitrique (4.2 c) 1)) sont répétés jusqu'à ce que la solution décomposée devienne jaune pâle.
 - Laisser l'échantillon refroidir pendant plusieurs minutes. Ajouter du peroxyde d'hydrogène en petites quantités, plusieurs millilitres à la fois et chauffer l'échantillon jusqu'à ce que des fumées blanches se dégagent. Après refroidissement, transvaser la solution dans un bécher PTFE/PFA (5.2.h) 1). Ajouter 5 ml d'acide sulfurique (4.2 e)) et chauffer le flacon jusqu'à ce que des fumées blanches se dégagent. Ajouter de l'acide borique (4.2 j)), selon la quantité souhaitée, pour permettre la complexation du fluorure et protéger la torche à plasma en quartz (si aucun système d'introduction de l'échantillon résistant à l'acide n'est disponible). Après refroidissement, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 ml en PTFE/PFA (5.2 h) 3)) et compléter avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. La solution obtenue est la solution d'échantillon concentrée. Diluer cette solution avec de l'eau (4.2 a)) au niveau de concentration approprié pour chaque appareil de mesure. Si une norme interne doit être utilisée, elle doit être ajoutée avant le remplissage de complément. Pour un volume final de 100 ml, ajouter 1 000 µl de norme interne (4.2 w)) pour les méthodes ICP-OES et ICP-MS (après une phase de dilution à 1:1 000) avant le remplissage.
- d) Les résidus d'échantillon éventuels doivent être séparés par une centrifugeuse ou un filtre. Les résidus doivent être vérifiés par des mesures appropriées (par exemple XRF, fusion alcaline, autres méthodes de digestion acide, etc.) afin de confirmer l'absence d'éléments cible. L'instruction pour XRF est donnée dans la CEI 62321-3-1.

NOTE Cette méthode ne s'applique pas à l'AFS.

7.1.4 Digestion aux micro-ondes

- a) Mesurer l'échantillon dans un récipient de digestion aux micro-ondes et ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.2 c) 1)). Ajouter du peroxyde d'hydrogène (4.2 k)) en petites quantités ou en quantités catalytiques (par exemple de 0,1 ml à 1 ml), selon la quantité souhaitée, pour aider à l'oxydation complète de la matière organique. Recouvrir le récipient d'un couvercle et le placer dans un appareil de digestion aux micro-ondes (5.2 p)). Digérer dans un four à micro-ondes suivant un programme de décomposition spécifié par avance. Laisser refroidir l'échantillon. Pour l'AFS, procéder comme décrit en 7.1.2 h). Pour l'ICP-OES, l'ICP-MS ou l'AAS, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 50 ml (5.2 e) 3)) et le compléter ensuite avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. La solution obtenue est la solution d'échantillon concentrée. Diluer cette solution avec de l'eau (4.2 a))

au niveau de concentration approprié pour chaque appareil de mesure. Si une norme interne doit être utilisée, elle doit être ajoutée avant le remplissage de complément. Pour un volume final de 50 ml, ajouter 500 µl de norme interne (4.2 w)) pour les méthodes ICP-OES et ICP-MS (après une phase de dilution à 1:1 000) avant le remplissage.

Il convient de ne procéder à l'ajout de peroxyde d'hydrogène que si les composants réactifs de l'échantillon sont connus. Le peroxyde d'hydrogène peut réagir rapidement et violemment avec des matériaux facilement oxydables; il convient de ce fait de ne pas l'ajouter si l'échantillon contient de grandes quantités de constituants organiques facilement oxydables.

- b) Lorsque la décomposition n'est pas appropriée ou que l'échantillon contient des quantités significatives de Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb, W, etc. (l'information peut avoir été obtenue lors de détections précédentes), l'opération suivante doit être effectuée:

- Mesurer l'échantillon dans un récipient de digestion aux micro-ondes. Ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.2 c)1)) et 1 ml d'acide fluorhydrique (4.2 e)). Ajouter du peroxyde d'hydrogène (4.2 k)) en petites quantités ou en quantités catalytiques (par exemple de 0,1 ml à 1 ml) pour aider à l'oxydation complète de la matière organique. Recouvrir le récipient d'un couvercle et le placer dans un appareil de digestion aux micro-ondes (5.2 p)). Laisser l'échantillon être digéré dans un four à micro-ondes suivant un programme de décomposition spécifié par avance. Ajouter de l'acide borique (4.2 j)), selon la quantité souhaitée, pour permettre la complexation du fluorure et protéger la torche à plasma en quartz (si aucun système d'introduction de l'échantillon résistant à l'acide n'est disponible). Laisser l'échantillon refroidir, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 50 ml (5.2 h)3)) en PTFE/PFA et le compléter ensuite avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. La solution obtenue est la solution d'échantillon concentrée. Cette solution peut être diluée avec de l'eau (4.2 a)) au niveau de concentration approprié pour chaque appareil de mesure. Si une norme interne doit être utilisée, elle doit être ajoutée avant le remplissage de complément. Pour un volume final de 50 ml, ajouter 500 µl de norme interne (4.2 w)) pour les méthodes ICP-OES et ICP-MS (après une phase de dilution à 1: 1 000) avant le remplissage.

Il convient de ne procéder à l'ajout de peroxyde d'hydrogène que si les composants réactifs de l'échantillon sont connus. Le peroxyde d'hydrogène peut réagir rapidement et violemment avec des matériaux facilement oxydables; il convient de ce fait de ne pas l'ajouter lorsque l'échantillon contient de grandes quantités de constituants organiques facilement oxydables.

NOTE Cette méthode ne s'applique pas à l'AFS.

- c) Les résidus d'échantillon éventuels doivent être séparés par une centrifugeuse ou un filtre. Les résidus doivent être vérifiés par des mesures appropriées (par exemple XRF, fusion alcaline, autres méthodes de digestion acide, etc.) afin de confirmer l'absence d'éléments cible. L'instruction pour XRF est donnée dans la CEI 62321-3-1.

7.2 Métaux

7.2.1 Généralités

La préparation d'une solution d'échantillon d'essai telle que décrite ici, ne couvre pas nécessairement tous les métaux et leurs composés. En général, la préparation d'une solution à l'acide chlorhydrique, à l'acide nitrique ou à base d'un mélange de ces derniers est recommandée. Si nécessaire, de l'acide perchlorique, de l'acide sulfurique, etc., doivent être ajoutés aux échantillons difficiles à dissoudre avec ces acides. On doit garder à l'esprit que l'utilisation de l'acide sulfurique est critique pour déterminer le plomb à cause du risque de perte d'une partie de l'élément cible. Les échantillons doivent être dissous entièrement sans qu'il ne subsiste de résidu par un chauffage à hautes températures. Un échantillon peut également être dissous à l'acide phosphorique.

La dissolution de métaux ou plus particulièrement de mélanges de ces mêmes métaux dans des acides forts, génère toujours un risque de précipitation (par exemple Pb et Ba avec l'acide sulfurique et Ag avec l'acide chlorhydrique. L'Al peut former des oxydes/oxyhydrates et similaires). Même si ces éléments ne sont pas couverts par la législation, il existe un risque de perte de l'élément cible par coprécipitation. Pour les besoins du présent article, on doit

s'assurer qu'aucun élément cible n'est perdu dans la solution d'échantillon d'essai. Les restes éventuels doivent être vérifiés par une méthode différente pour déterminer s'ils contiennent des éléments cible ou si les résidus, après dissolution acide, doivent être dissous complètement par d'autres méthodes (par exemple la fusion alcaline ou l'utilisation d'un récipient sous pression étanche à l'air). Les résidus ainsi traités sont alors combinés à la solution dissoute à l'acide puis soumis à la mesure.

Les éventuels résidus d'échantillon sont séparés par une centrifugeuse ou un filtre. Les résidus doivent être vérifiés par des mesures appropriées (par exemple XRF, fusion alcaline, autres méthodes de digestion acide, etc.) afin de confirmer l'absence d'éléments cible. L'instruction pour XRF est donnée dans la CEI 62321-3-1.

Si une grande quantité d'étain se trouve en présence d'argent, c'est-à-dire une soudure sans plomb, il convient que l'acide de dissolution soit l'acide chlorhydrique suivi d'un ajout de 10 ml de peroxyde d'hydrogène jusqu'à digestion complète.

7.2.2 Méthodes communes de digestion de l'échantillon

- a) Couvrir un bécher en verre (5.2 e) 2)) contenant l'échantillon avec un verre de montre (5.2 e) 5)). Ajouter 20 ml d'acide mélangé 1 (4.2 l) 1)) et chauffer le bécher jusqu'à la dissolution de l'échantillon. Laisser refroidir à température ambiante et rincer la face inférieure du verre de montre et la paroi intérieure du bécher à l'eau (4.2 a)). Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 ml (5.2 e) 3)) et compléter avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. La solution obtenue est la solution d'échantillon concentrée. Diluer cette solution avec de l'eau (4.2 a)) au niveau de concentration approprié pour chaque appareil de mesure. Si nécessaire, ajouter une solution normalisée interne (4.2 w)), par exemple contenant du Rh, avant de remplir le flacon (5.2 e) 3)) avec de l'eau (4.2 a)). Le type d'élément et la quantité correspondante dépendent de la méthode d'analyse sélectionnée. Les moyens particuliers de dilution doivent être pris en compte dans le calcul des résultats. La dilution et l'ajout de norme interne doivent être documentés dans le rapport d'essai.
- b) Pour la méthode AFS, avant de diluer la solution d'échantillon concentrée, prélever à la pipette 2,50 ml de la solution et les placer dans un bécher de 100 ml (5.2 e) 2)). Placer le bécher sur une plaque chauffante électrique (5.2 l)). Chauffer à basse température jusqu'à ce que la solution soit complètement sèche. Rincer la paroi interne du bécher à l'eau (4.2 a)), ajouter 1,0 ml (pour déterminer le cadmium) ou 1,5 ml (pour déterminer le plomb) de solution à l'acide chlorhydrique (4.2 d) 2)). Chauffer légèrement pour dissoudre les sels du bécher. Laisser refroidir la solution à température ambiante et la transvaser dans un flacon volumétrique de 50 ml (5.2 e) 3)). La solution du flacon de 50 ml sera traitée dans les étapes suivantes respectivement:
 - Pour déterminer le plomb, ajouter 4,0 ml d'agent de masquage 1 (4.2 t) 1)) dans le flacon volumétrique et compléter avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. Après mélange, laisser reposer pendant environ 30 min, puis filtrer directement avec un papier filtre à débit lent. Conserver les filtrats pour essai.
 - Pour déterminer le cadmium, ajouter 1,0 ml de solution au cobalt (4.2 u)) et 5,0 ml d'agent de masquage 2 (4.2 t) 2)) dans le flacon volumétrique, puis compléter avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. Laisser reposer pendant environ 30 min. Conserver la solution pour essai.

7.2.3 Échantillons qui contiennent du Zr, Hf, Ti, Ta, Nb ou W

Recouvrir (5.2 h) 2)) un bécher en PTFE/PFA (5.2 h) 1)) contenant l'échantillon. Ajouter 20 ml d'acide mélangé 2 (4.2 l) 2)) et chauffer le bécher (5.2 h) 1)) jusqu'à ce que l'échantillon soit dissous. Après refroidissement à température ambiante, la face inférieure du couvercle (5.2 h) 2)) et la paroi intérieure du bécher (5.2 h) 1)) sont rincées à l'eau (4.2 a)), et le couvercle (5.2 h) 2)) est enlevé. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 ml (5.2 h) 3)) et compléter avec de l'eau jusqu'au repère. La solution obtenue est la solution d'échantillon concentrée. Diluer cette solution avec de l'eau (4.2 a)) au niveau de concentration approprié pour chaque appareil de mesure. Si nécessaire, ajouter une solution normalisée interne (4.2 w)), par exemple contenant du Rh, avant de remplir le flacon (5.2 h) 3)) avec de l'eau

(4.2 a)) jusqu'au repère. Du fait de l'utilisation de l'acide fluorhydrique (4.2 e)), la solution normalisée interne (4.2 w)) ne doit contenir aucun élément de terre rare. L'élément choisi et la quantité correspondante dépendent de la méthode d'analyse sélectionnée. Les moyens particuliers de dilution doivent être pris en compte dans le calcul des résultats. La dilution et l'ajout de norme interne doivent être documentés dans le rapport d'essai.

NOTE Cette méthode ne s'applique pas à l'AFS.

7.2.4 Echantillons qui contiennent de l'étain

Recouvrir un bécher (5.2 e) 2)) contenant l'échantillon. Ajouter 10 ml d'acide mélangé 3 (4.2 l) 3)) en petites quantités. Lorsque la réaction violente est terminée, le bécher (5.2 e) 2)) est chauffé lentement jusqu'à dissolution complète de l'échantillon. Après refroidissement, la face inférieure du couvercle et la paroi intérieure du bécher (5.2 e) 2)) sont rincées à l'eau (4.2 a)) et le couvercle est enlevé. 10 ml d'acide sulfurique (4.2 b) 1)) sont ajoutés et le bécher (5.2 e) 2)) est chauffé jusqu'à ce que des fumées blanches de SO_3 soient générées. Après un refroidissement de plusieurs minutes, 20 ml d'acide bromhydrique (4.2 j)) sont ajoutés et le bécher (5.2 e) 2)) est chauffé jusqu'à ce que des fumées blanches apparaissent. Ce processus se répète trois fois. Après refroidissement à température ambiante, 10 ml d'acide nitrique (4.2 c) 1)) sont ajoutés pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 ml (5.2 e) 3)) et le remplir ensuite avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. La solution obtenue est la solution d'échantillon concentrée. Diluer cette solution avec de l'eau (4.2 a)) au niveau de concentration approprié pour chaque appareil de mesure. Si nécessaire, ajouter au flacon (4.1 e) 3)) une solution normalisée interne (4.2 w)), par exemple contenant du Rh, avant de le remplir avec de l'eau (4.2 a)). L'élément choisi et la quantité correspondante dépendent de la méthode d'analyse sélectionnée. Les moyens particuliers de dilution doivent être pris en compte dans le calcul des résultats. La dilution et l'ajout de la solution normalisée interne (4.2 w)) doivent être documentées dans le rapport d'essai.

Autrement, 1 g d'échantillon est dissous par ajout de 40 ml d'eau (4.2 a)), de 12 ml d'acide nitrique (4.2 c) 1)) et 6 ml d'acide fluoroborique fraîchement préparé (4.2 f)) (200 ml d'acide fluorhydrique (4.2 e) à une fraction massique de 40 % avec 75 g d'acide borique (4.2 j)). Un bécher en PTFE/PFA (5.2 h) 3)) et un flacon volumétrique (5.2 h) 1)) en polyéthylène haute densité ou en PTFE/PFA doivent être utilisés.

NOTE Cette méthode ne s'applique pas à l'AFS.

7.3 Produits électroniques

7.3.1 Généralités

La préparation d'une solution d'échantillon d'essai, telle que décrite ici, ne couvre pas nécessairement tous les produits électroniques. Il est très probable que l'application des méthodes de digestion laissera des résidus solides. On doit s'assurer (par exemple par XRF) que les résidus ne contiennent pas d'éléments cible en quantités considérables. Dans ce cas, ils doivent être dissous au moyen de différentes méthodes chimiques en combinaison avec la solution d'échantillon d'essai.

Les échantillons à analyser doivent être disponibles sous forme de produits électroniques broyés comme décrit dans l'Article 6. La poudre est digérée à l'eau régale ou potentialisée aux micro-ondes au HNO_3 , HBF_4 , H_2O_2 , HCl . La procédure de digestion à l'eau régale est réalisée conformément à la norme ISO 5961. Les éléments plomb, cadmium et chrome, dans la solution de digestion, sont soit déterminés simultanément par ICP-OES ou par ICP-MS, soit déterminés l'un après l'autre par AAS ou AFS.

NOTE Si la pureté du HBF_4 disponible n'est pas suffisante, du HF peut être utilisé à la place.

7.3.2 Digestion à l'eau régale

- a) Peser 2 g d'échantillon broyé (grosseur maximum de grain: 250 μm) au 0,1 mg le plus proche dans le récipient de réaction et ajouter 30 ml d'acide mélangé 3 (4.2 l) 3). Le récipient est muni d'un réfrigérant à reflux et d'une cellule d'absorption contenant 10 ml

0,5 mol/l HNO_3 (4.2 c) 2)). Un programme de chauffage est ensuite lancé afin de digérer les échantillons pendant 12 h à température ambiante, puis pendant 2 h à 120 °C. Après refroidissement à température ambiante, le contenu du tube d'absorption est placé dans le récipient de réaction, l'échantillon est filtré à travers un filtre en microfibres de verre de 0,45 μm (5.2 r)) et le résidu solide est lavé quatre fois dans 15 ml de HCl (4.2 d) 3)) à une fraction massique de 5 %. La solution obtenue est transvasée dans un flacon volumétrique de 250 ml (5.2 e) 3)) et est complétée jusqu'au repère avec du HCl 5 % (4.2 d) 3)) jusqu'au repère pour ICP-OES, ICP-MS and AAS ou est transférée dans un flacon volumétrique de 1 000 ml (5.2.e) 3)) et est remplie à une fraction massique de 5 % (m/m) HCl (4.2 d) 3)) jusqu'au repère pour l'AFS.

La solution obtenue est la solution d'échantillon concentrée. Cette solution peut être diluée avec du HCl (4.2 d) 3)) à une fraction massique de 5 % au niveau de concentration requis pour chaque appareil de mesure. Si une norme interne est utilisée, elle doit être ajoutée avant le remplissage de complément. Pour un volume final de 100 ml, une norme interne de 1 000 μl pour les méthodes ICP-OES et ICP-MS (après une phase de dilution à 1:1 000) doit être ajoutée.

- b) Pour la méthode AFS, avant de diluer la solution d'échantillon concentrée, prélever à la pipette 2,50 ml de la solution et les placer dans un bécher de 100 ml (5.2 e) 2)). Placer le bécher sur une plaque chauffante électrique (5.2 l)). Chauffer à basse température jusqu'à ce que la solution soit complètement sèche. Rincer la paroi interne du bécher à l'eau (4.2 a)), ajouter 1,0 ml (pour déterminer le cadmium) ou 1,5 ml (pour déterminer le plomb) de solution à l'acide chlorhydrique (4.2 d) 2)). Chauffer légèrement pour dissoudre les sels du bécher. Laisser refroidir la solution à température ambiante et la transvaser dans un flacon volumétrique de 50 ml (5.2 e) 3)). La solution du flacon de 50 ml sera traitée dans les étapes suivantes respectivement:
- Pour déterminer le plomb, ajouter 4,0 ml d'agent de masquage 1 (4.2 t) 1)) dans le flacon volumétrique et compléter avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. Après mélange, laisser reposer pendant environ 30 min, puis filtrer directement avec un filtre en microfibres de verre (5.2 r)) de 0,45 μm . Conserver les filtrats pour essai.
 - Pour déterminer le cadmium, ajouter 1,0 ml de solution au cobalt (4.2 u)) et 5,0 ml d'agent de masquage 2 (4.2 t) 2)) dans le flacon volumétrique, puis compléter avec de l'eau (4.2 a)) jusqu'au repère. Laisser reposer pendant environ 30 min. Conserver la solution pour essai.

Les résidus éventuels d'échantillons présents sur le filtre doivent être vérifiés au moyen de mesures adaptées (par exemple XRF, fusion alcaline, autres méthodes de digestion acide, etc.) afin de confirmer l'absence d'éléments cible. L'instruction pour XRF est donnée dans la CEI 62321-3-1.

Si le laboratoire ne dispose pas de l'équipement recommandé décrit ci-dessus, recourir à une approche plus simple peut être envisagé si l'utilisateur peut s'assurer de son adéquation. Les divergences par rapport à la procédure décrite ci-dessus doivent être évaluées et documentées dans le rapport d'essai. Cette approche simple peut être fondée sur la procédure suivante: couvrir un bécher en verre (5.2 e) 2)) contenant l'échantillon avec un verre de montre (5.2 e) 5)). Ajouter 30 ml d'acide mélangé 3 (4.2 l) 3)) et chauffer le bécher (5.2 e) 2)) pendant 2 h à 120 °C, puis le laisser reposer pendant 12 h à température ambiante. La face inférieure du verre de montre (5.2 e) 5)) et la paroi intérieure du bécher (5.2 e) 2)) sont rincées à l'eau (4.2 a)), et le verre de montre (5.2 e) 5)) est enlevé. Après refroidissement, l'échantillon est filtré à travers un filtre en microfibres de verre de 0,45 μm (5.2 r)). Les résidus sont rincés dans de l'acide chlorhydrique (4.2 d) 3)) à une fraction massique de 5 %. La solution est transvasée dans un flacon volumétrique (5.2 e) 3)) et complétée jusqu'au repère avec du HCl (4.2 d) 3)) à une fraction massique de 5 %. La solution obtenue est utilisée pour les autres mesures.

7.3.3 Digestion aux micro-ondes

- a) Peser 200 mg d'échantillon broyé (gros grain maximum de grain: 250 μm) au 0,1 mg le plus proche dans un récipient en PTFE/TFM, en PTFE/PFA ou dans tout récipient en fluorocarbure (5.2 h)). Ajouter 4 ml de HNO_3 (4.2 c) 1)), 2 ml de HBF_4 (4.2 f)), 1 ml de H_2O_2 (4.2 k)) et 1 ml d'eau (4.2 a)). Les récipients sont agités soigneusement pendant

environ 10 s, avant d'être obturés, pour permettre l'échappement des gaz immédiatement formés. L'échantillon est alors digéré dans un four à micro-ondes (5.2 p)) suivant un programme de digestion spécifié par avance. Pendant la première phase de la digestion (étape A), des composants organiques comme le chlorure de polyvinyle, ainsi que certains éléments métalliques, sont dissous.

NOTE 1 Si la pureté du HBF_4 disponible n'est pas suffisante, du HF peut être utilisé à la place.

NOTE 2 HBF_4 et HF ne s'appliquent pas à l'AFS. Si seul du HCl, du HNO_3 ou un mélange de ces derniers et du H_2O_2 sont utilisés, cette méthode de digestion aux micro-ondes peut convenir à l'AFS.

- b) Le récipient est ouvert après refroidissement à température ambiante (temps approximatif exigé: 1 h) et 4 ml de HCl (4.2 d) 1)) sont ajoutés. Après nouvelle obturation du récipient, d'autres éléments sont dissous dans le HCl (4.2 d) 1)) au cours d'une seconde phase de digestion potentialisée aux micro-ondes (étape B). Un exemple de programme approprié de digestion aux micro-ondes (étapes A et B) est donné dans le Tableau A.6.
- c) Après refroidissement du récipient à température ambiante (temps approximatif exigé: 1 h), ce dernier est ouvert et la solution est filtrée à travers un filtre en microfibres de verre (5.2 r)) dans un flacon de 25 ml (5.2 e) 3)), puis lavée et complétée jusqu'au repère avec du HCl (4.2 d) 3)) à une fraction massique de 5 %. Les résidus éventuels d'échantillons présents sur le filtre doivent être vérifiés au moyen de mesures adaptées (par exemple XRF, fusion alcaline, autres méthodes de digestion acide, etc.) afin de confirmer l'absence d'éléments cible. L'instruction pour XRF est donnée dans la CEI 62321-3-1.

La procédure décrite ci-dessus fournit les exigences minimum applicables au système de digestion aux micro-ondes. Il est fortement recommandé d'effectuer l'analyse en double ou en triple pour chaque échantillon d'une même session.

Il est fortement recommandé de ne pas peser plus de 200 mg d'échantillon broyé dans le récipient de digestion. Les produits électroniques en poudre combinés à des mélanges de HNO_3 , HBF_4 , de H_2O_2 et de HCl peuvent réagir rapidement et violemment et former un gaz (CO_2 , NO_x , etc.). Ceci fait augmenter la pression dans le récipient fermé. Du fait de ce développement soudain de la pression, le système de sécurité du four à micro-ondes peut réagir et ouvrir le récipient. Des éléments cible peuvent alors être perdus et, dans le cas le plus défavorable, une explosion peut se produire.

Peser les mêmes quantités des mêmes types d'échantillon pour les analyses en double ou en triple lors d'une même session.

Si une quantité d'échantillon supérieure à 200 mg est exigée pour obtenir une portion représentative de l'équipement à soumettre à l'essai, appliquer la procédure suivante. Diviser l'échantillon en portions de masses approximativement égales. Peser chaque portion dans un récipient de digestion distinct, suivre la procédure de digestion avec chaque récipient et combiner les solutions de digestion obtenues.

EXEMPLE Pour la digestion d'une carte à circuits imprimés, une quantité minimum d'échantillon de 1,2 g est nécessaire. Il convient donc de peser 6×200 mg d'échantillon broyé dans six récipients. Après refroidissement, à la fin de l'étape B aux micro-ondes, les récipients sont ouverts, les solutions sont combinées par un filtrage à travers un filtre en microfibres de verre de $0,45 \mu\text{m}$ (5.2 r)) dans un flacon volumétrique de 100 ml (5.2 e) 3)), puis lavées et le flacon est complété jusqu'au repère avec du HCl (4.2 d) 3)) à une fraction massique de 5 %.

Les résidus éventuels d'échantillons présents sur le filtre doivent être vérifiés au moyen de mesures adaptées (par exemple XRF, fusion alcaline, autres méthodes de digestion acide, etc.) afin de confirmer l'absence d'éléments cible. L'instruction pour XRF est donnée dans la CEI 62321-3-1.

7.4 Préparation de la solution à base de réactif témoin

La procédure est identique à celle de la préparation des échantillons. Elle est exécutée de manière concomitante, mais sans l'échantillon.

8 Calibrage

8.1 Généralités

La composition de l'échantillon doit être considérée comme inconnue, auquel cas la méthode de la norme interne (méthode de comparaison des intensités) est recommandée. Si nécessaire, une méthode d'ajout normalisée ou une méthode d'appariement à la matrice peut être utilisée. En l'absence d'éléments de matrice interférents ou si la composition de l'échantillon est connue, la méthode de la courbe d'étalonnage peut être appliquée.

8.2 Préparation de la solution d'étalonnage

Après dilution progressive de chacune des solutions d'éléments normalisés, les solutions normalisées ainsi diluées contenant de 0 µg à 100 µg de chaque élément sont transvasées dans un flacon volumétrique de 100 ml (5.2 e) 3)). Ajouter ensuite chaque réactif et, dans le cas de l'AFS ou de la méthode de la norme interne, les quantités appropriées de solution pour la solution au cobalt (4.2 u)) et la solution à base de thiourée (4.2 s)), les agents de masquage (4.2 u)) ou les solutions normalisées internes (4.2 w)) de manière à obtenir des concentrations de réactifs identiques à celles présentes dans la solution d'échantillon.

La solution obtenue est la solution mixte d'étalonnage pour les méthodes ICP-OES, ICP-MS ou AAS.

8.3 Elaboration de la courbe d'étalonnage

Les spectromètres sont préparés pour la quantification. Une partie de la solution obtenue comme décrit en 8.2 est nébulisée dans le plasma d'argon ou par la flamme acétylène/air pour les méthodes ICP-OES, ICP-MS ou AAS. Un système d'introduction d'échantillon résistant à l'acide fluorhydrique doit être utilisé lorsque la solution de l'échantillon en contient. Pour l'AFS, le Pb(II) de la solution d'essai est oxydé en Pb(IV) par du ferricyanure de potassium, puis réagit avec le KBH_4 et génère de l'hydruure volatile PbH_4 , ou le cadmium ionique de la solution d'essai réagit avec le KBH_4 et génère du gaz volatil. Le PbH_4 ou le cadmium gazeux est ensuite séparé du liquide et introduit dans un four à quartz avec gaz vecteur (Ar) et atomisé.

a) ICP-OES

- Les valeurs d'intensité d'émission des éléments cible (ainsi que, si cela est exigé, celles de la norme interne) sont relevées. Dans la méthode de la courbe d'étalonnage, la courbe qui montre la relation entre l'intensité des émissions des éléments cible et leurs concentrations sert de courbe d'étalonnage. Dans la méthode de la norme interne, la courbe montrant la relation entre le rapport d'intensité et la concentration des éléments cible par rapport à la courbe des éléments normalisés internes sert de courbe d'étalonnage.
- Les longueurs d'onde recommandées et les éléments interférents sont présentés dans les Tableaux A.1 et A.2.

b) ICP-MS

- Les valeurs de masse/charge (m/z) des éléments cible (ainsi que, si cela est exigé, celles de l'élément normalisé interne) sont relevées. Dans la méthode de la courbe d'étalonnage, la courbe montrant la relation entre les intensités m/z des éléments cible et leur concentration sert de courbe d'étalonnage. Dans la méthode de la norme interne, la courbe montrant la relation entre le rapport d'intensité et la concentration des éléments cible par rapport à la courbe des éléments normalisés internes sert de courbe d'étalonnage.
- Le rapport m/z peut être défini sur la base des données indiquées dans le Tableau A.3.

c) AAS

- Les valeurs d'absorbance des éléments cible sont relevées. Dans la méthode d'étalonnage, la courbe montrant la relation entre l'absorbance des éléments cible et la concentration sert de courbe d'étalonnage.

- Dans la méthode des ajouts de normes, les normes sont ajoutées dans la solution d'échantillon et la concentration non connue est déterminée par extrapolation de la courbe des ajouts à une absorbance nulle.
- Les longueurs d'onde doivent être choisies en fonction des longueurs d'onde de mesure typiques applicables aux éléments donnés dans le Tableau A. Il convient d'appliquer la méthode des ajouts de normes en cas d'interférence due aux substances présentes conjointement.

d) AFS

- Pour déterminer le plomb, il convient d'utiliser le flux transporteur 1 (4.2 r) 1)) et l'agent oxydoréducteur (4.2 p)). Pour déterminer le cadmium, il convient d'utiliser le flux transporteur 2 (4.2 r) 2)) et l'agent réducteur 1 (4.2 q) 1)). Les valeurs de l'intensité de fluorescence des éléments cible sont relevées. Dans la méthode d'étalonnage, la courbe montrant la relation entre l'intensité de fluorescence des éléments cible et la concentration sert de courbe d'étalonnage.
- Dans la méthode des ajouts de normes, les normes sont ajoutées dans la solution d'échantillon et la concentration non connue est déterminée par extrapolation de la courbe des ajouts à une absorbance nulle.
- Les longueurs d'onde doivent être choisies en fonction des longueurs d'onde de mesure typiques applicables aux éléments donnés dans le Tableau A.5.

8.4 Mesure de l'échantillon

Une fois la courbe d'étalonnage élaborée, le réactif témoin de laboratoire et la solution d'échantillon sont mesurés. Si la concentration d'échantillon se situe au-dessus de la plage de la courbe de concentration, la solution doit être diluée pour revenir dans cette plage, assurant une acidification appropriée des étalons et mesurée une nouvelle fois.

La justesse des mesures est vérifiée au moyen d'une substance normalisée, d'une solution d'étalonnage, etc. à intervalles réguliers (par exemple tous les 10 échantillons). Si nécessaire, une courbe d'étalonnage est de nouveau tracée.

Si le résultat obtenu avec l'étalonneur diffère de la valeur prévue de plus de 20 %, l'étalonnage et tous les échantillons de la séquence doivent faire l'objet de nouvelles mesures.

Si l'échantillon est dilué à la plage d'étalonnage, on doit s'assurer que la concentration d'acide, de norme interne et autres réactifs dans la solution d'échantillon diluée est ajustée à la solution normalisée.

9 Calcul

La concentration mesurée en 8.4 est la concentration de chaque élément de la solution d'échantillon. La concentration de chaque élément dans l'échantillon est calculée à l'aide de l'équation:

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

où

- c est la concentration de plomb, de cadmium ou de chrome dans l'échantillon, en $\mu\text{g/g}$;
- A_1 est la concentration de plomb, de cadmium ou de chrome dans la solution d'échantillon, en mg/l ;
- A_2 est la concentration de plomb, de cadmium ou de chrome dans le réactif témoin de laboratoire, en mg/l ;
- V est le volume total de la solution d'échantillon, en ml , qui dépend de la série particulière de dilutions effectuées;

m est la quantité mesurée d'échantillon, en g.

10 Précision

Lorsque les valeurs des résultats de deux essais uniques indépendants, obtenues à l'aide de la même méthode, sur un matériau d'essai identique, dans le même laboratoire, par le même opérateur, avec les mêmes équipements, sur un intervalle court, s'inscrivent dans la plage des valeurs moyennes mentionnées dans le Tableau 1 ci-après, la différence absolue entre les résultats des deux essais ne dépassera pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats des études internationales inter-laboratoires n° 2 (IIS2) et 4A (IIS 4A) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs des résultats de deux essais uniques, obtenues à l'aide de la même méthode, sur un matériau d'essai identique, dans différents laboratoires, par différents opérateurs, avec des équipements différents, s'inscrivent dans la plage des valeurs mentionnées dans le Tableau 1 ci-après, la différence absolue entre les deux résultats ne dépassera pas la limite de reproductibilité R déduite par analyse statistique des résultats des études internationales inter-laboratoires n° 3 (IIS2) et 4A (IIS 4A) dans plus de 5 % des cas.

Tableau 1 – Répétabilité et reproductibilité

Type de matériau	IIS	Technique	Élément	Valeur moyenne mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
Polymère	2	AAS	Pb	480,0	21,1	Données insuffisantes
Polymère	4A		Pb	953,8	22,5	60,4
				98,3	3,5	3,6
Métal	2		Pb	26,2	4,7	10,6
				188,0	11,9	Données insuffisantes
Electronique	2		Pb	17 050	990	
Polymère	4A		Cd	98,2	4,2	7,3
				138,5	11,1	9,5
Electronique	2		Cd	14,0	7,9	Données insuffisantes
		Cr		15,2	3,4	
98,1	9,7		9,9			
Polymère	2	AFS	Pb	109,0	10,1	Données insuffisantes
				17,3	4,3	Données insuffisantes
				15,6	2,0	2,6
				902,1	36,2	143,4
				15,6	2,00	2,6
	902,1			36,2	143,4	
Métal	2			1 016,0	259,6	Données insuffisantes
Polymère	2		Cd	131,3	26,0	Données insuffisantes
				21,3	3,2	Données insuffisantes
	4A			173,6	6,5	18,0
				91,0	7,1	20,5
Polymère	2	ICP-OES	Pb	444,0	25,9	119,4
				426,2	21,3	307,1
				106,8	15,4	19,7
				14,7	5,2	6,7
				94,8	4,5	17,5
				933	57,0	133,4
				16,5	2,4	10,8
	950,8			32,59	114,8	
Métal	2		Pb	206,0	7,4	Données insuffisantes
				988,0	26,4	61,9
				23,0	1,6	3,0
				193,1	16,9	87,9
Electronique	2		Pb	1 6790	739	2097
				22 450	1 293	1 153
				207 483	42 942	74 907

Type de matériau	IIS	Technique	Elément	Valeur moyenne mg/kg	r mg/kg	R mg/kg	
Polymère	4A		Cd	179,3	8,0	15,7	
				98,1	4,0	11,8	
Electronique	2		Cd	16,5	3,8	13,1	
Polymère	4A		Cr	46,1	3,1	10,9	
				15,5	3,3	9,8	
Polymère	2	ICP-MS	Pb	481,2	35,5	124,6	
				462,3	39,8	194,1	
				102,3	1,6	Données insuffisantes	
				16,2	8,1	15,4	
				103,8	5,1	7,3	
				1049	59,9	332,3	
	15,1			0,73	3,3		
	949,2			52,8	70,5		
	4A		Pb	26,5	2,1	15,1	
				156,1	10,8	15,5	
				922,4	74,5	327,0	
				36,7	4,3	Données insuffisantes	
				190,7	18,6		
Electronique	2			Pb	23 633	1060	Données insuffisantes
					22 220	4167	6707
Polymère	2			Cd	137,3	8,1	Données insuffisantes
			22,0		0,0		
			10,0		0,6	1,3	
			103,7		3,8	33,1	
	4A		180,9		7,8	20,1	
			94,4		3,6	12,4	
Electronique	2		Cd	24,7	1,6	Données insuffisantes	
Polymère	4A		Cr	39,7	8,7	20,0	
	4A			14,2	2,1	3,7	
NOTE Les données relatives à la répétabilité et à la reproductibilité, pour certaines techniques et certains types de matériaux, ne sont pas disponibles en raison de la disponibilité restreinte des laboratoires participants et des échantillons appropriés pour l'étude internationale inter-laboratoires.							

Voir l'Annexe B pour obtenir des renseignements supplémentaires.

11 Contrôle de la qualité

11.1 Généralités

Le cas échéant, les articles sur l'assurance et le contrôle qualité des normes individuelles à propos des méthodes d'essai doivent inclure les exigences relatives à l'échantillon de contrôle en termes de fréquence d'essai et de critères d'acceptation. Cet article doit également mentionner les préoccupations spécifiques à la méthode qui ont trait au contrôle

qualité en ce qui concerne la détermination des limites de détection (LOD) et des limites de quantification (LOQ). Le cas échéant, la section sur les limites de détection et les limites de quantification doit être cohérente avec les descriptions de 11.2. Les exigences relatives à la vérification initiale de l'étalonnage, aux témoins, aux échantillons de contrôle de laboratoire (LCS), etc. figurant parmi les autres préoccupations, spécifiques à la méthode, associées au contrôle qualité, sont énumérées dans le Tableau 2.

Tableau 2 – Critères d'acceptation des éléments pour le contrôle qualité

Eléments	Concentration mg/kg dans l'échantillon d'essai	Critères d'acceptation
Courbe d'étalonnage		$R^2 > 0,995$
Vérification initiale de l'étalonnage	par ex. 1 mg/kg pour le plomb, le cadmium ou le chrome	Rétablissement: 90 % à 110 %
Vérification continue de l'étalonnage (CCV)	par ex. 1 mg/kg pour le plomb, le cadmium ou le chrome	Rétablissement: 90 % à 110 %
Témoin		< MDL
Echantillon de contrôle de laboratoire (LCS)	Milieu de la plage d'étalonnage	Rétablissement: 80 % à 120 %
Echantillon de contrôle de laboratoire en double	Milieu de la plage d'étalonnage	Ecart relatif < 20 %

- La vérification initiale de l'étalonnage est exécutée lorsqu'une courbe d'étalonnage est définie à l'aide d'une norme d'une source différente de la norme d'étalonnage.
- Il convient qu'un seul témoin à la fois soit analysé par lot. Une matrice vierge qui ne contient pas de plomb, de cadmium ni de chrome peut être utilisée comme témoin pour la méthode.
- Il convient qu'un échantillon de contrôle de laboratoire (LCS) et un doublon d'échantillon de contrôle par lot soient analysés à l'aide de plomb, de cadmium ou de chrome dans la matrice vierge. En variante, un matériau de référence certifié qui contient du Pb, du Cd ou du Cr peut être soumis à essai en doublon.
- Après chaque dixième cycle d'analyse d'échantillons et à la fin de chaque jeu d'échantillons, analyser une norme de vérification continue de l'étalonnage (CCV). Le taux de rétablissement en pourcentage pour le Pb, le Cd ou le Cr doit se situer entre 90 % et 110 %. Si le taux de rétablissement en pourcentage du Pb, du Cd ou du Cr relevant de la norme CCV ne se situe pas dans cette plage, il convient de procéder à nouveau à une analyse dans un délai de 12 h. Si, après la nouvelle analyse de la norme CCV, le rétablissement se situe toujours en dehors de la plage, l'analyse est arrêtée et le système doit faire l'objet d'une maintenance pour le ramener dans les conditions optimales d'exploitation. Tous les échantillons chargés avant le dernier étalon CCV qui s'est révélé réussi peuvent être consignés, mais tous les échantillons injectés après l'étalon CCC défectueux doivent faire l'objet d'une nouvelle analyse au moyen d'un nouvel étalonnage.

11.2 Limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ)

La procédure expérimentale suivante est effectuée pour déterminer la limite de détection de la méthode ainsi que la limite de quantification pour le plomb, le cadmium ou le chrome.

- Peser exactement la quantité appropriée d'échantillon connu pour ne pas contenir de plomb, de cadmium ni de chrome (par ex. matériaux de référence certifiés) ni d'autres composés qui peuvent interférer avec l'analyse, conformément à la procédure mentionnée dans l'Article 7. Placer l'échantillon dans chaque récipient. Répéter cette étape au minimum 5 fois.
- Ajouter dans chacun des récipients 10 µg de plomb, de cadmium ou de chrome à l'aide de la solution normalisée (4.2 v)).
- Suivre la procédure d'essai mentionnée dans l'Article 7 au fil des mesures spectroscopiques et de digestion.

- d) Calculer la concentration de chaque élément (µg/g) comme indiqué à l'Article 9 et déterminer le taux de rétablissement en pourcentage de l'élément dopé pour chacun des échantillons:

$$SR = \frac{C \times M}{SA} \times 100$$

où

SR est le taux de rétablissement en % du Pb, du Cd ou du Cr dopé;

C est la concentration mesurée en µg/g;

M est la masse de l'échantillon en g;

SA est la quantité de dopage (10 µg).

Le taux de rétablissement de l'élément doit se situer entre 70 % et 125 % pour chacun des échantillons. Si le taux de rétablissement se situe hors de ces limites pour tout réplicat, l'ensemble de la procédure d'extraction et d'analyse doit être recommencé.

- e) La limite de détection de la méthode est obtenue en calculant l'écart normalisé, *s*, pour les différentes analyses des réplicats (au minimum 6). L'écart-type est alors multiplié par la valeur *t* de Student pour le nombre total de réplicats (*n*) pour *n*-1 degrés de liberté. Une liste des valeurs *t* de Student pour 6 à 10 réplicats est présentée dans le Tableau 3.

EXEMPLE Pour 6 réplicats et 6 – 1 = 5 degrés de liberté, la valeur *t* serait 3,36.

NOTE Il convient que toutes les analyses servant au calcul d'une MDL soient réalisées consécutivement.

Tableau 3 – Limite de détection de la méthode = $t \times s_{n-1}$

Nombre d'échantillons	Statistiques <i>t</i> de Student confiance à 99 %
6	3,36
7	3,14
8	3,00
9	2,90
10	2,82

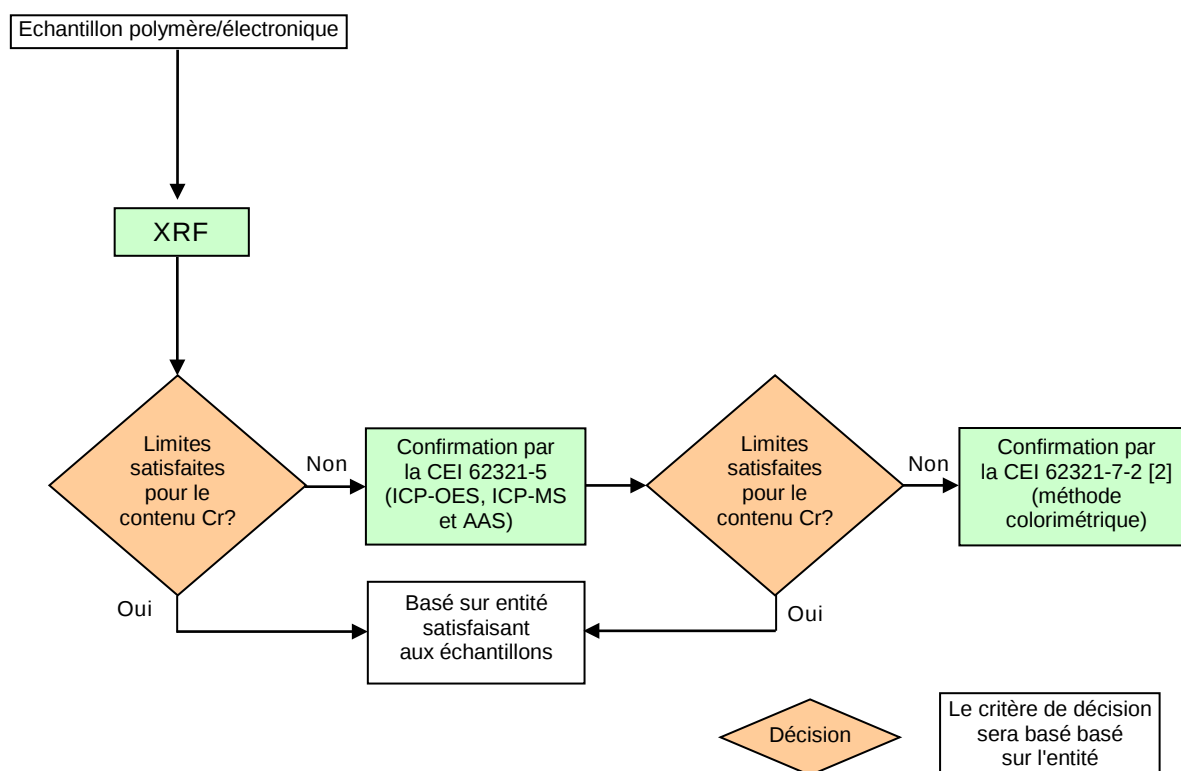
- f) La limite de quantification est déterminée en multipliant la limite de détection de la méthode par un facteur de 5.

Les limites de détection de la méthode et les limites de quantification varieront d'un laboratoire à l'autre. En général, une limite de détection de la méthode de 2 µg/g (limite de quantification de 10 µg/g) s'est révélée réalisable avec cette méthode.

Annexe A (informative)

Application pratique de la détermination du cadmium, du plomb et du chrome dans les polymères et les produits électroniques, du cadmium et du plomb dans les métaux par AAS, AFS, ICP-OES et ICP-MS

A.1 Organigramme pour l'analyse du chrome



A.2 ICP-OES

Tableau A.1 – Interférences spectrales pour les longueurs d'onde du cadmium et du plomb (1 de 2)

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

Tableau A.1 (2 de 2)

Elément	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
nm	214 439	226 502	228 802	361 051	217 000	220 353	261 417	283 305
Ta	–	–	–	–	–	+	–	++
Pb	+	+	+	+	–	–	–	–
Cd	–	–	–	–	+	+	+	+
NOTE Le Tableau A.1 montre la force d'interférence des longueurs d'onde du cadmium et du plomb lorsque 1 000 mg/kg d'éléments correspondants de la matrice sont introduits.								
+ Pas ou peu d'interférence (typiquement moins de 0,05 mg/kg).								
++ Interférence moyenne (typiquement entre 0,05 mg/kg et 0,2 mg/kg).								
+++ Forte interférence (typiquement plus de 0,2 mg/kg).								

Tableau A.2 – Interférences spectrales pour les longueurs d'onde du chrome

Elément	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
nm	205 560	206 158	267 716	283 563	284 325	357 869
Ag	–	–	–	–	+	–
As	–	–	–	–	–	–
Au	–	–	–	+	–	–
B	–	–	–	–	–	–
Ca	–	–	–	–	–	+
Co	–	–	–	–	–	+
Cr	–	+	–	+	+	–
Cu	–	–	–	–	–	–
Eu	–	–	–	–	–	–
Ga	–	–	–	–	–	–
Ge	–	–	–	–	–	–
In	–	–	–	+	–	–
Ir	+	+	–	+	–	–
Mg	–	–	–	–	–	–
Mn	–	–	+	–	–	–
Mo	+	–	+	++	++	+
Ni	+	+	–	–	–	–
Pd	–	–	–	–	–	–
Pt	–	+	+	–	–	–
Re	–	–	–	–	+	+
Ru	–	–	+	+	+	–
Sb	–	++	–	–	–	–
Sc	–	–	–	–	–	–
Sn	–	–	–	–	–	–
V	+	+	+	+	+	+
W	–	+	++	+	+	–
Zn	–	+	–	–	–	–
Al	–	+	–	–	–	–

Elément	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
Ti	–	–	–	+	–	+
Fe	–	–	+	++	++	–
Nb	–	+	++	+	++	+
Hf	–	+	++	+	–	–
Ta	–	+	–	+	++	–
Pb	–	+	–	–	–	–
Cd	–	–	+	–	–	–
NOTE Le Tableau A.2 montre la force d'interférence des longueurs d'onde du cadmium et du plomb lorsque 1 000 mg/kg d'éléments correspondants de la matrice sont introduits.						
+ Pas ou peu d'interférence (typiquement moins de 0,05 mg/kg).						
++ Interférence moyenne (typiquement entre 0,05 mg/kg et 0,2 mg/kg).						
+++ Forte interférence (typiquement plus de 0,2 mg/kg).						

A.3 ICP-MS

Si un isotope stable est trouvé, le rapport masse/charge (m/z) de plusieurs isotopes peut être mesuré pour estimer le niveau d'interférence spectrale (voir Tableau A.3). Cela est illustré au Tableau A.3. Si l'échantillon contient de l'étain ou du molybdène, une attention toute particulière doit être accordée à l'interférence positive lors de la mesure de la masse de cadmium.

Tableau A.3 – Exemples de rapports masse/charge (m/z)

Elément	Isotope	Isobare	Ion polyatomique
Cd	¹¹¹ Cd		MoO, MoOH, ZrOH
	¹¹² Cd	Sn	MoO, MoOH
	¹¹³ Cd	In	MoO, MoOH, ZrOH, RuO
	¹¹⁴ Cd	Sn	MoO, MoOH, RuO
Pb	²⁰⁴ Pb		
	²⁰⁶ Pb		PtO
	²⁰⁷ Pb		IrO
	²⁰⁸ Pb		PtO
Cr	⁵² Cr		SO, ClO, HClO, ArC, ArN, ArO
	⁵³ Cr		HSO, ClO, HClO, ArC

A.4 AAS

Les longueurs d'onde de mesure recommandées pour l'AAS sont montrées au Tableau A.4.

Tableau A.4 – Exemples de longueurs d'onde pour AAS

Élément	Longueur d'onde nm	Largeur de la fente nm
Cd	228,8	0,7
Pb	261,4	0,7
	217,0	0,7
	283,3	0,7
Cr	357,9	0,7

Source de lumière: lampe à décharge sans électrode ou à cathode creuse, type de gaz: acétylène/air.

A.5 AFS

Les longueurs d'onde de mesure recommandées pour l'AFS sont montrées au Tableau A.5.

Tableau A.5 – Exemples de longueurs d'onde pour AFS

Élément	Longueur d'onde nm
Cd	228,8
Pb	283,3

Source de lumière: lampe à décharge sans électrode ou à cathode creuse, type de gaz: argon.

A.6 Correction du fond

Dans le cas d'un changement de fond par la matrice principale de la solution affectant les intensités d'émission (I_x), déduire les intensités de fond (I_x') pour obtenir les intensités. La Figure A.1 est un exemple de l'effet de la correction de fond. La Figure A.1a est un exemple de fond uniforme par rapport à la longueur d'onde. Dans ce cas, le fond pourrait être corrigé par les deux positions A et B. La Figure A.1b est un exemple de changement du fond par rapport à la longueur d'onde. Dans ce cas, les intensités de fond doivent être corrigées en obtenant les intensités de fond (I_x'), calculées par la position A et la position B des intensités d'émission.

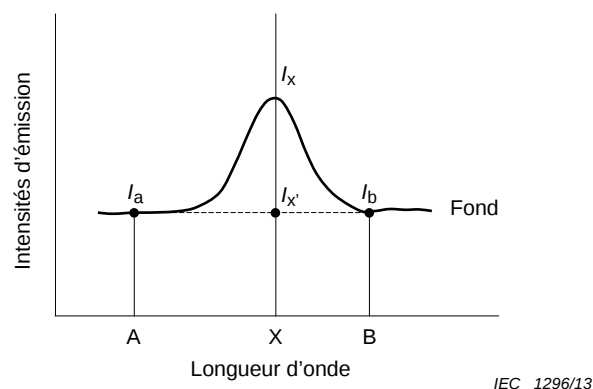


Figure A.1a – Fond uniforme par rapport à la longueur d'onde

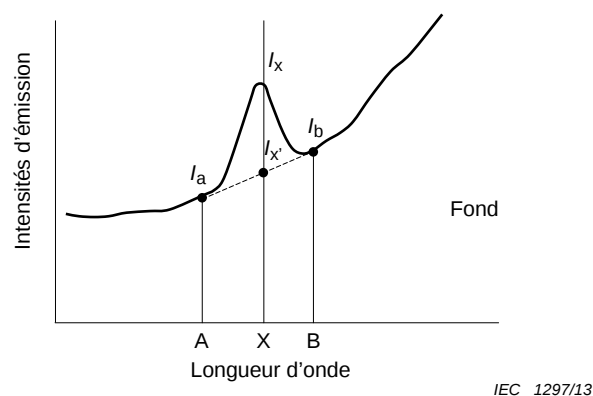


Figure A.1b – Changement du fond par rapport à la longueur d'onde

Figure A.1 – Correction de fond

Lors de l'application d'une méthode d'ajout de norme, le fond doit être soustrait par la méthode de correction de fond susmentionnée avant de pouvoir effectuer un étalonnage des ajouts de normes.

A.7 Programme de digestion aux micro-ondes

Le Tableau A.6 fournit un exemple de programme pour la digestion aux micro-ondes des échantillons.

Tableau A.6 – Programme pour la digestion d'échantillons aux micro-ondes^a

Etape	Temps min	Puissance de sortie W	Pression limitée à MPa
1A	5	300	2,5
2A	5	350	2,5
3A	17	450	2,5
4A	2	300	2,5
Ventilation A	3	0	2,5
1B	5	300	2,5
2B	5	400	2,5
3B	17	450	2,5
Ventilation B	3	0	2,5
^a Puissance fournie pour cinq récipients.			

Annexe B (informative)

Résultats des études internationales inter-laboratoires n° 2 (IIS2) et 4A (IIS 4A)

Tableau B.1 – Données statistiques pour AAS³

Echantillon polymère	Paramètre	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-B09	Pb	480,0	380-640	3	7,5	21,1	Données insuffisantes	
IIS4A-05	Pb	953,8	954,3	10	8,04	22,51	21,56	60,37
IIS4A-08	Pb	98,3	98	10	1,26	3,54	1,29	3,60
IIS4A-05	Cd	98,2	100	10	1,50	4,20	2 619	7 333
IIS4A-08	Cd	138,5	137	10	3,98	11,14	3,39	9,49
IIS4A-05	Cr	15,2	16	10	1,21	3,38	2,78	7,79
IIS4A-08	Cr	98,1	100	9	3,45	9,67	3,54	9,92
Echantillon métallique								
IIS2-D17	Pb	26,2	30	6	1,7	4,7	3,8	10,6
IIS2-D15	Pb	188,0	190	2	4,2	11,9	Données insuffisantes	
Echantillon produit électronique								
IIS2-F20	Cd	14,0	20	2	2,8	7,9	Données insuffisantes	
IIS2-F20	Pb	17050	23 000	2	354	990	Données insuffisantes	

Tableau B.2 – Données statistiques pour AFS

Echantillon polymère	Paramètre	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-C10	Pb	109,0	107,6	3	3,6	10,1	Données insuffisantes	
IIS2-C11	Pb	17,3	13,8	3	1,5	4,3		
IIS4A-04	Pb	15,6	15,7	18	0,71	1,98	0,94	2,63
IIS4A-05	Pb	902,1	954	18	12,93	36,21	51,21	143,38
IIS2-C10	Cd	131,3	140,8	3	9,3	26,0	Données insuffisantes	
IIS2-C11	Cd	21,3	21,7	3	1,2	3,2		
IIS4A-04	Cd	173,6	183	18	2,33	6,53	6,44	18,02
IIS4A-05	Cd	91,0	100	18	2,53	7,08	7,33	20,51
Echantillon métallique								
IIS2-D16	Pb	1016,0	930	3	92,7	259,6	Données insuffisantes	

³ Une explication des symboles qui figurent aux entêtes des Tableaux B.1, B.2, B.3 et B.4 est donnée au Tableau B.4.

Tableau B.3 – Données statistiques pour ICP-OES

Echantillon polymère	Paramètre	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-B08	Pb	444,0	390-665	9	9,3	25,9	42,6	119,4
IIS2-B09	Pb	426,2	380-640	9	7,6	21,3	109,7	307,1
IIS2-C10	Pb	106,8	107,6	25	5,5	15,4	7,0	19,7
IIS-C11	Pb	14,7	13,8	23	1,9	5,2	2,4	6,7
IIS2-C12	Pb	94,8	108,9	12	1,6	4,5	6,3	17,5
IIS-C13	Pb	933	1084	12	20,4	57,0	47,6	133,4
IIS4A-04	Pb	16,5	15,70	21	0,85	2,37	3,87	10,84
IIS4A-05	Pb	950,8	954	24	11,64	32,59	40,99	114,78
IIS2-C10	Cd	142,4	140,8	23	2,6	7,3	3,9	11,0
IIS2-C11	Cd	20,9	21,7	28	1,5	4,3	2,6	7,3
IIS2-C12	Cd	9,7	10,8	12	0,6	1,5	0,7	2,0
IIS2-C13	Cd	95,8	106,9	12	2,7	7,5	6,6	18,5
IIS4A-04	Cd	179,3	183	27	2,84	7,96	5,62	15,73
IIS4A-05	Cd	98,1	100	24	1,43	4,00	4,22	11,82
IIS4A-04	Cr	46,1	47	18	1,11	3,10	3,89	10,90
IIS4A-05	Cr	15,5	16	21	1,18	3,29	3,52	9,84
Echantillon métallique								
IIS2-D18	Pb	206,0	174	3	2,6	7,4	Données insuffisantes	
IIS2-D16	Pb	988,0	930	6	9,4	26,4	22,1	61,9
IIS2-D17	Pb	23,0	30	6	0,6	1,6	1,1	3,0
IIS2-D15	Pb	193,1	190	11	6,0	16,9	31,4	87,9
Echantillon produit électronique								
IIS2-F20	Cd	16,5	20	11	1,3	3,8	4,7	13,1
IIS2-F20	Pb	16790	23000	11	264	739	749	2 097
IIS2-F21	Pb	22 450	22 000	6	462	1293	412	1 153
IIS2-F22	Pb	207 483	222 534	12	15 336	42 942	26 752	74 907

Tableau B.4 – Données statistiques pour ICP-MS

Echantillon polymère	Paramètre	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-B08	Pb	481,2	390-665	12	12,7	35,5	44,5	124,6
IIS2-B09	Pb	462,3	380-640	6	14,2	39,8	69,3	194,1
IIS2-C10	Pb	102,3	107,6	3	0,6	1,6	Données insuffisantes	
IIS-C11	Pb	16,2	13,8	6	2,9	8,1	5,5	15,4
IIS2-C12	Pb	103,8	108,9	6	1,8	5,1	2,6	7,3
IIS-C13	Pb	1049	1084	6	21,4	59,9	118,7	332,3
IIS4A-04	Pb	15,1	15,7	15	0,26	0,73	1,17	3,28
IIS4A-05	Pb	949,2	954	15	18,84	52,75	25,19	70,52
IIS2-C10	Cd	137,3	140,8	3	2,9	8,1	Données insuffisantes	
IIS2-C11	Cd	22,0	21,7	3	0,0	0,0		
IIS2-C12	Cd	10,0	10,8	6	0,2	0,6	0,5	1,3
IIS-C13	Cd	103,7	106,9	6	1,4	3,8	11,8	33,1
IIS4A-04	Cd	180,9	183	12	2,78	7,79	7,19	20,14
IIS4A-05	Cd	94,4	100	15	1,27	3,55	4,44	12,43
IIS4A-04	Cr	39,7	47	15	3,10	8,69	7,16	20,04
IIS4A-05	Cr	14,2	16	15	0,75	2,09	1,32	3,69
Echantillon métallique								
IIS2-D14	Pb	26,5	30	9	0,7	2,1	5,4	15,1
IIS2-D18	Pb	156,1	174	9	3,9	10,8	5,5	15,5
IIS2-D16	Pb	922,4	930	12	26,6	74,5	116,8	327,0
IIS2-D17	Pb	36,7	30	3	1,5	4,3	Données insuffisantes	
IIS2-D15	Pb	190,7	190	3	6,7	18,6		
Echantillon produit électronique								
IIS2-F20	Cd	24,7	20	3	0,6	1,6	Données insuffisantes	
IIS2-F20	Pb	23 633	23 000	3	379	1060		
IIS2-F21	Pb	22 220	22 000	12	1488	4167	2 395	6 707

^a *m* est la moyenne arithmétique des résultats d'essai.

^b *v* est la valeur prévue.

^c *n* est le nombre de résultats acceptés.

^d *s(r)* est l'écart normalisé de répétabilité.

^e *r* est la limite de répétabilité.

^f *s(R)* est l'écart normalisé de reproductibilité.

R est la limite de reproductibilité.

Bibliographie

- [1] RITTER, A. MICHEL, E. SCHMID, M. AFFOLTER, S., *Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices*, Polymer testing 23 (2004), 467-474
- [2] IEC 62321-7-2, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 7-2: Hexavalent chromium (Cr(VI)) in polymers and electronics by the colorimetric method*⁴ (disponible en anglais seulement)

Références supplémentaires non-citées

ERNST, T., POPP, R., WOLF, M., VAN ELDIK, R., *Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP-OES and EDXRF*, Anal. Bioanal. Chem., 2003, 375:p.805-814

EN 1122, *Plastiques – Détermination du cadmium – Méthode de décomposition par voie humide*

EN 13346, *Caractérisation des boues – Détermination des éléments traces et du phosphore – Méthodes d'extraction à l'eau régale*

EDGEELL, K., US EPA Method Study 37 – SW-846 Method 3050 Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. EPA Contract No. 68-03-3254, November 1988

United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 3052, *Microwave-assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*

United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 6010B, *Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*

United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 7000, *Series measurement methods for lead, cadmium, chromium and mercury*

RITTER, A. MICHEL, E. SCHMID, M. AFFOLTER, S., *Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices*, Polymer testing 23 (2004), 467-474

ASTM D 4004-93, *Standard test methods for rubber determination of metal content by flame atomic absorption (AAS) analysis*

[ASTM D 3335-85A, *Standard test method of low concentration of lead, cadmium and cobalt in paint by atomic absorption spectroscopy*

[ASTM D 1224-92, *Standard test meth of for zinc and cadmium in paper*

[ASTM D 3624-85A, *Standard test method for low concentration of mercury in paint by atomic absorption spectroscopy*

[ASTM C 146-94A, *Standard test methods for chemical analysis of glass sand*

ASTM C 169-92, *Standard test methods for chemical analysis of soda-lime and borosilicate glass*

EN 10181, *Analyse chimique des matériaux sidérurgiques – Dosage du plomb dans les aciers – Méthode par spectrométrie d'absorption atomique*

⁴ A l'étude.

ASTM E 350-95, *Standard test methods for chemical analysis of carbon steel, low-alloy steel, silicon electrical steel, ingot iron, and wrought iron*

ASTM E 353-93, *Standard test methods for chemical analysis of stainless, heat resisting, maraging, and other similar chromium-nickel-iron alloys*

ASTM E 363-93, *Standard methods for chemical analysis of chromium and ferrochromium*

ASTM E 361-99, *Standard test methods for the determination of arsenic and lead in ferromanganese*

ASTM E 362-99, *Standard test methods for the determination of arsenic and lead in silicomanganese and ferrosilicon manganese*

ASTM E 34-94, *Standard test methods for chemical analysis of aluminum and aluminum-base alloys*

ASTM E 478-03, *Standard test methods for chemical analysis of copper alloys*

ASTM E 1834-96, *Standard test method for determination of lead in nickel alloys by electrothermal atomic absorption spectrometric method*

ASTM E 536, *Standard test methods for chemical analysis of zinc and zinc alloys*

EN 12441-3, *Zinc et alliages de zinc – Analyse chimique – Partie 3: Dosages du plomb, du cadmium et du cuivre – Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme*

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

3, rue de Varembé
PO Box 131
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel: + 41 22 919 02 11
Fax: + 41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch