Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen – Screening und Spurenelementanalyse

Dr.Hans-Joachim Fetzer

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen

– Screening und Spurenelementanalyse –

Dr. Hans-Jochen Fetzer

Fraunhofer Institut IPA, Stuttgart

Überblick

- Klärung der Begriffe und der Schadstoffe
- Überblick über die möglichen Analyseverfahren
- Grundlagen der Analyse mittels AAS oder ICP
- Grundlagen der Gaschromatographie mit Massenspektrometer
- Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)
- Auswahl der zu prüfenden Teile
- Ablauf der Untersuchungen
- Untersuchungsablauf mit den Aufschlussverfahren
- Ergebnisbeispiele der Verfahren
- Vergleich RFA - Werte mit der chemischen Analyse
- Fehlermöglichkeiten

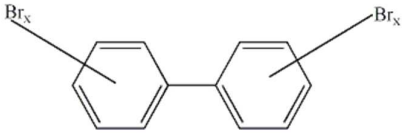
Klärung der Begriffe und der Schadstoffe

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

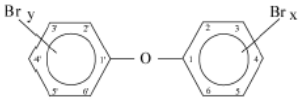
Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

Klärung der Begriffe und der RoHS-Stoffe

- **Quecksilber** (Hg; Mercury) (max. 0,1 Gew.-%)
- **Cadmium** (Cd; Cadmium) (max. 0,01 Gew.-%)
- **Blei** (Pb; Lead) (max. 0,1 Gew.-%)
- **Chrom (VI)** (Cr (VI), Chromium (VI)) (max. 0,1 Gew.-%)
- **PBB** (Polybromierte Biphenyle, polybrominated biphenyls)



- **PBDE** (Polybromierte Diphenylether; Polybrominated Diphenyl Ethers)



Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Klärung der Begriffe und der REACh-Stoffe

- aktuell **138 SVHC-Stoffe**
  bestehend aus anorganischen und organischen Verbindungen
- ab einem Wert von 0,1 Gew.-% sind Informationen über den im Produkt enthaltenen SVHC-Stoff innerhalb der Lieferkette weiterzugeben

aktuell wichtigste Verbindungen:

- Weichmacher der Phthalsäuren wie Benzylbutylphthalat (BBT), Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Dibutylphthalat (DBP), Diisobutylphthalat (DIBP)
- Chromate
- Borate

Weiter Verbindungen:

- PAK's (Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe)

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

Überblick über die möglichen Analytik-Verfahren

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Mögliche Analysenmethoden

Anorganische Inhaltsstoffe

Metallsalze, Ionen

- Titration
- Ionenchromatographie
- Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)
- Inductively Coupled Plasma (ICP)
- Röntgenfluoreszenz Analytik (RFA)
- Polarographie

Organische Inhaltsstoffe

Polymere, Monomere

- High-Performance Liquid Chromatographie
- Ionenchromatographie
- Gaschromatographie (GC-MS)
- Dünnschichtchromatographie (DC bzw. TLC)
- Polarographie

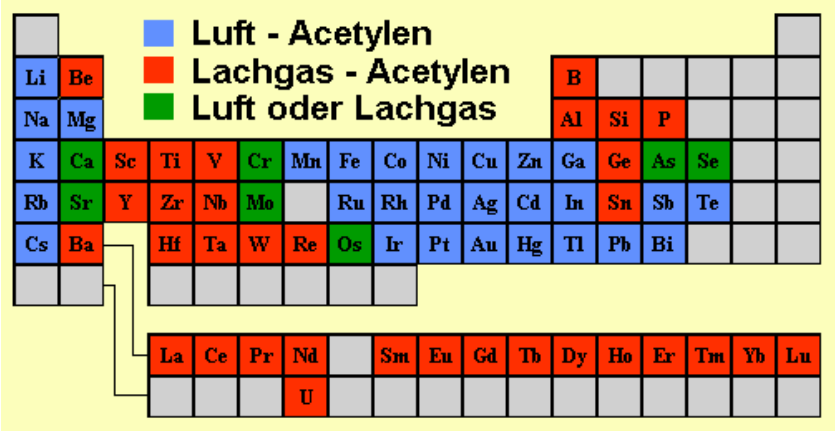
Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

Grundlagen der Analyse mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

- Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) →
  - Metalle, Halbmetalle
  - Phosphor

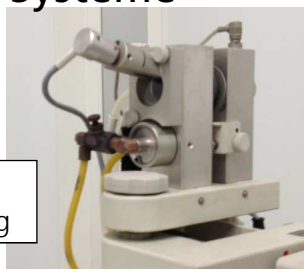


Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

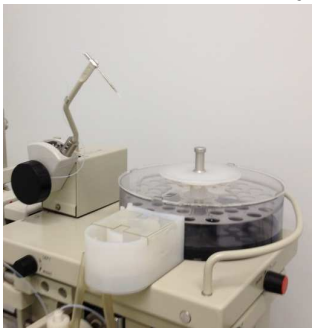
Fraunhofer IPA

Übersicht über die AAS-Systeme

Atomisierungseinrichtung (Zerstäuber und Brenner:
Luft/Acetylen ca. 2200°C, Lachgas, Acetylen bis 3000°C)



Graffitrohr zur Spurenanalyse



Analysensystem für die Hydridtechnik

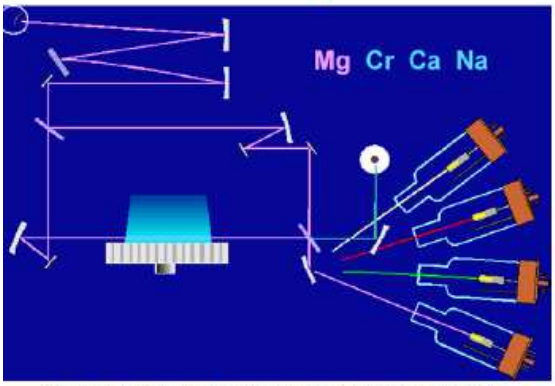
Bilder Fraunhofer IPA

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Agilent Multielement Flammen-AAS

schnell: Fast Sequential AAS live



Optik-Schema eines FS-Spektrometers

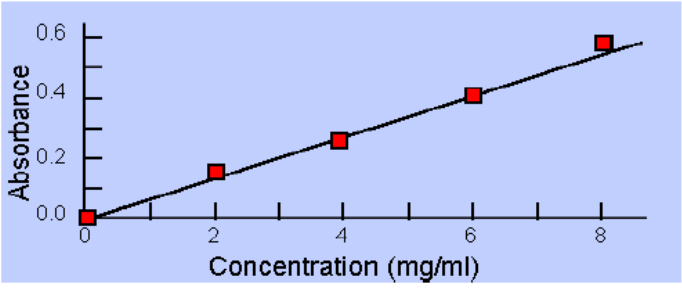
Lampenstart eines 280FS

- Alle Lampen arbeiten simultan (feste Lampenpositionen)
- Monochromator arbeitet wie bei Sequentieller ICP
  - alle Elemente werden in einem Scan (mit 2000 nm/min.) gemessen
  - 10 Elemente in 2 Minuten (Dreifachmessungen)

Agilent Technologies

Berechnung der Konzentration

Die Menge des absorbierten Lichtes (= Extinktion, engl. Absorbance) ist proportional zur Anzahl der Atome im Lichtstrahl und damit auch zur Konzentration in einer Lösung (Lambert-Beer'schen Gesetz)



Die Extinktion von Lösungen bekannter Konzentration (Standards) wird mit der unbekannten Probe verglichen und daraus die Konzentration berechnet

Zusammenfassung des Systems: AAS

- ausgereiftes System
- bis zu 68 Elemente messbar
- einfache Bedienung, wenige Störungen
- schnell, vollständig automatisierbar
- genaue Messung von Metallen in Lösung
  Konzentrationsbereich µg/L bis %-Bereich
- überschaubare Kosten:
  Stromkosten ca. 10 ct/Betriebsstunde
  Acetylen ca. 5 €/Betriebsstunde (ca. 5 ct/Metall)
  Investitionskosten: ab ca. 12.000 €

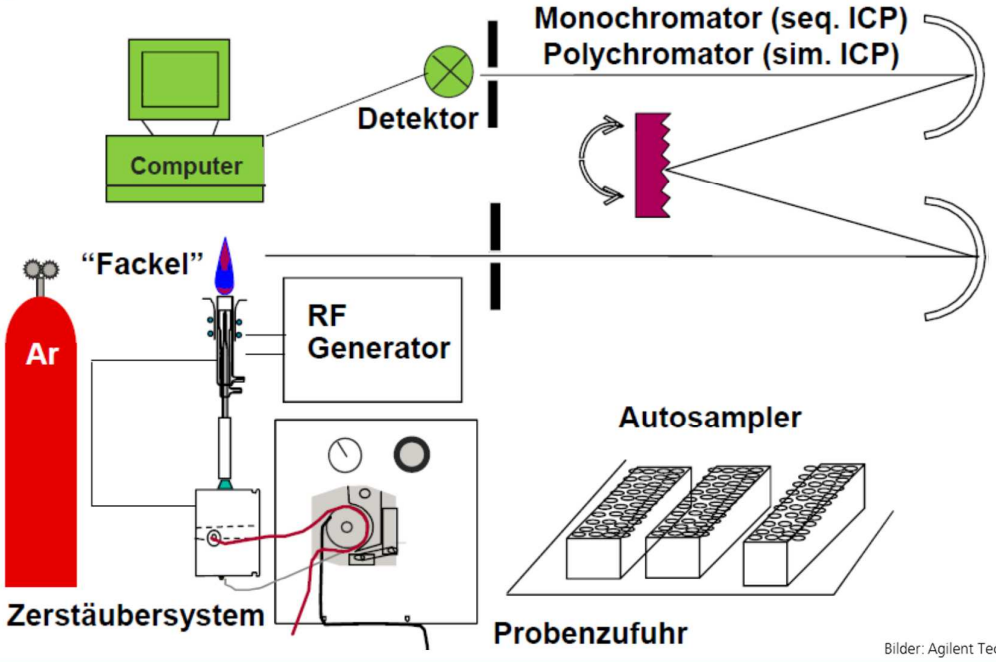
Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

Grundlagen der Analyse mittels Inductivley Coupled Plasma (ICP)

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Typischer Aufbau ICP-OES



Bilder: Agilent Technologies

Messablauf mit ICP-OES

- Flüssige Probe
- Probentransport
- Zerstäubung
- Sortierung
- Trocknung, Aufschluß, Atomisierung, Ionisierung im Plasma
- Elementspezifische und unspezifische Licht-Emission

Bilder: Agilent Technologies

Plasma-Konfigurationen

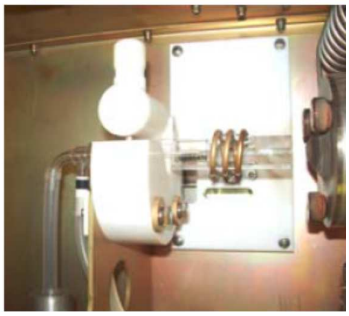
Radial - aufrecht stehendes Plasma

Typische Konfiguration bei Galvanik

- Beste Robustheit und Stabilität
- Haupt- und Spurenbestandteile in allen gängigen galvanischen Bädern
- Hitze und Salze können nach oben entweichen
- Geringer Wartungsaufwand

Axial - liegendes Plasma

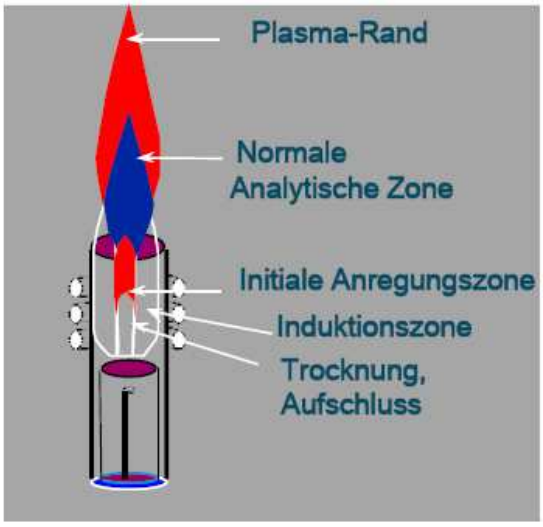
- Teilweise bessere Nachweisgrenzen bei galvanischen Anwendungen (z.B. Bäder für Halbleiterbereich)
- Cooled Cone Interface (CCI) für geringste Ionisationseffekte liegender Plasmen

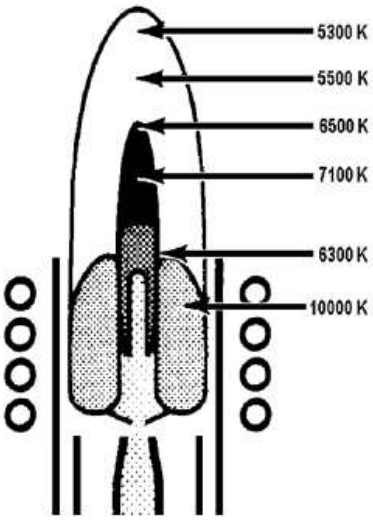


Bilder: Agilent Technologies

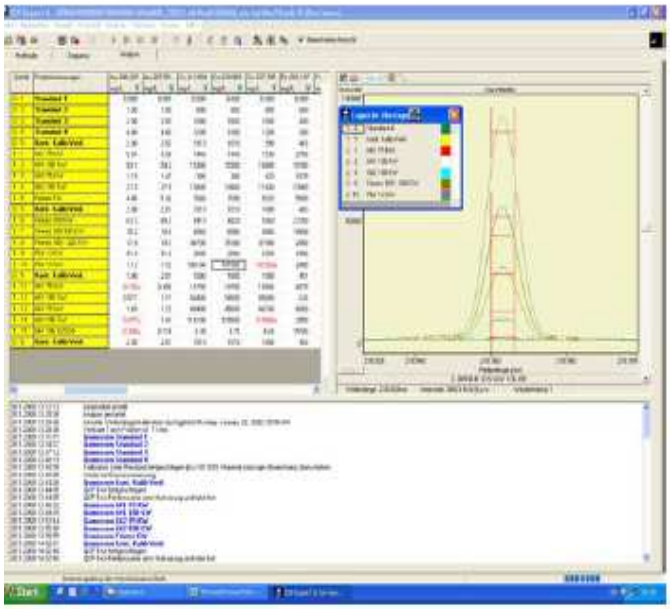
Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

Das Argon Plasma - ICP





Auswertesystem der ICP



- Schnelle, simultane Multielementtechnik
- Großer dynamischer Messbereich
- Ausgezeichnete Stabilität
- Übersichtsanalytik
- Einfache Spektren bei Hauptelementen
- Nachweisstarke Spurenbestimmung

Bilder: Agilent Technologies

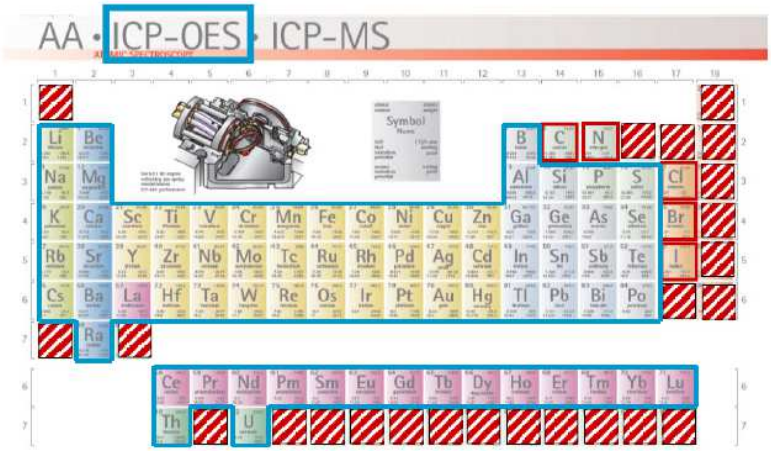
Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

- Inductively Coupled Plasma (ICP) →
  - Metalle
  - Phosphor
  - Chlorid, Bromid, Jodid
  - Schwefel
  - Kohlenstoff, Stickstoff

Messbereiche von sub-µg/l bis % - Bereich



Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Zusammenfassung des Systems: ICP-OES simultan

- Anerkanntes, lange bewährtes Routineverfahren
- Schnelle, simultane Multielementtechnik
- Hoher Probendurchsatz, Messzeit unabhängig von der Anzahl der gemessenen Elemente
- Großer dynamischer Messbereich (wenig Verdünnungsaufwand)
- Ausgezeichnete Stabilität (Langzeit/Kurzzeit)
- Übersichtsanalytik (Screening)
- Einfache Messung von Haupt- und Nebenbestandteilen
- Nachweisstarke Spurenbestimmung

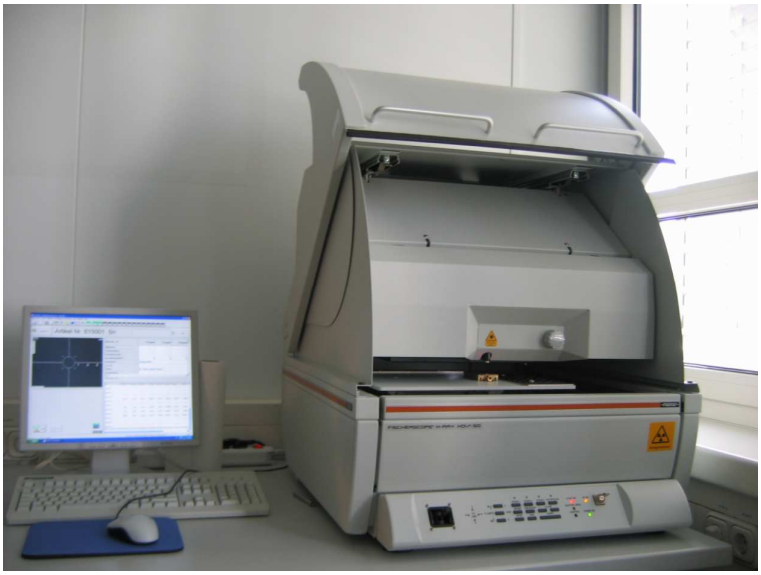
Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

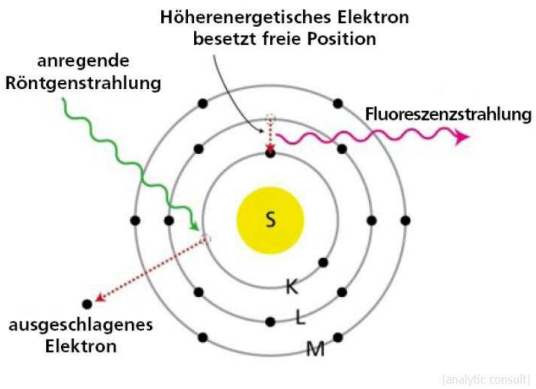
RFA-Tischgerät



Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

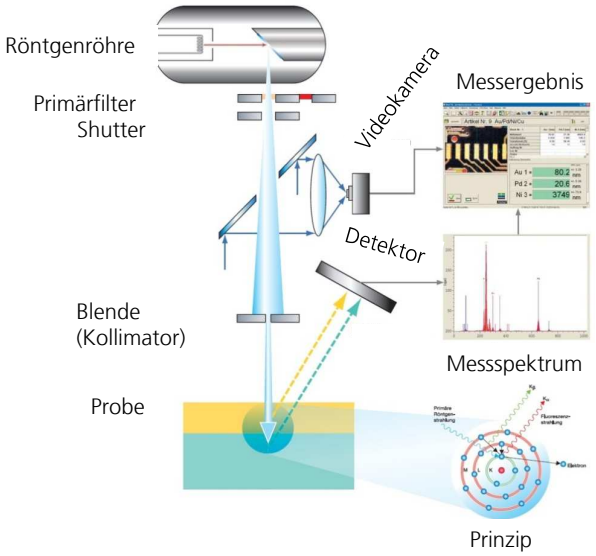


Quelle: www.analytic-consult.de

- Wechselwirkung energiereicher Strahlen mit Atomen der Materie
- Ausreichende Energie auf ein Atom
  → Lösung eines Elektron aus Atomverband
- Neubesetzung der Elektronposition durch Elektron aus höherem Energieniveau
- Übergang: Energiedifferenz in Form einer charakteristischen Röntgenstrahlung (Sekundärröntgenstrahlung) freigesetzt
- Effekt wird als Röntgenfluoreszenz bezeichnet

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)



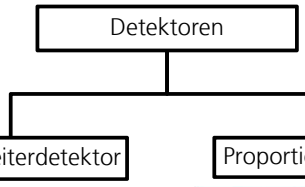
Quelle: www.helmut-fischer.com

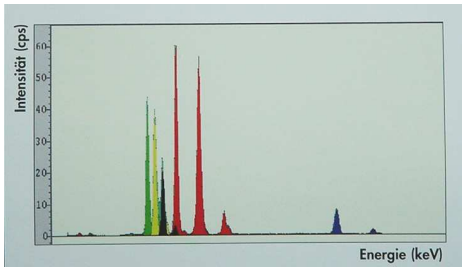
- Materialprobe wird angeregt durch:
  - Röntgenstrahlung
  - Gamma- / Ionenstrahlung (EDX)
- Fluoreszenzstrahlung wird durch Detektor ausgewertet
- Ermöglicht Konzentrationsbestimmung und Identifizierung ab Ordnungszahl Z= 9 (unser Gerät ab Ordnungszahl Z=13 (Aluminium))
- Leistungsfähig ist der Nachweis von geringen Verunreinigungen, wie beispielsweise Schwermetalle mit hoher Ordnungszahl

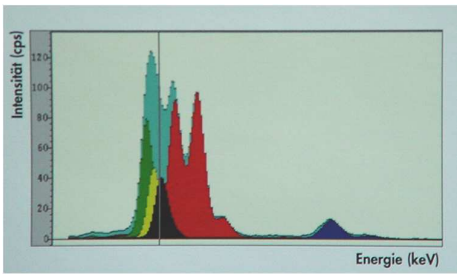
Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Detektoren







- Photonen der Fluoreszenzstrahlung erzeugen freie Ladungsträger im Halbleiter (Elektronen und Löcher)
- Anzahl Ladungsträger ~ Energie Photonen
- Exzellente Energieeffizienz

→ Geeignet für unbekannte Proben, da dicht nebeneinanderliegende Peaks genau ausgewertet werden können

- Photonen der Fluoreszenzstrahlung erzeugt durch Ionisierung im Zählrohrgas elektronische Ladungsträger
- Anzahl Ladungsträger ~ Anzahl Photonen
- Energieauflösung nicht so hoch

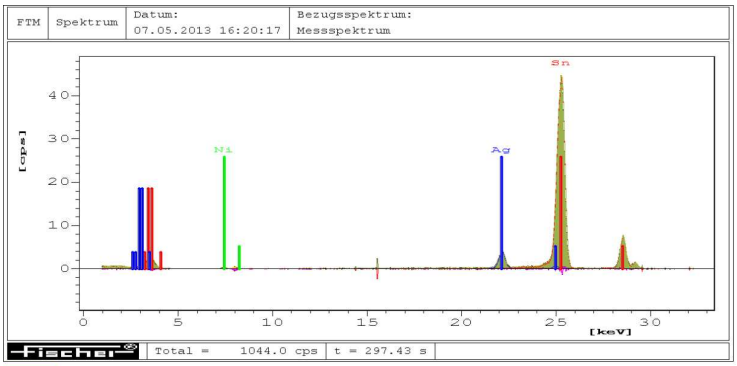
→ Geeignet für Routinemessungen bekannter Schichtsysteme, da die Messung schneller vollzogen wird

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Quelle: www.helmut-fischer.com

Fraunhofer IPA

Analysenergebnis Lötstellen



Bezug: Messspektrum
Streuspektrum
Summenspektrum
Residuum

Messparameter Bezugsspektrum:
Hochspannung = 50 kV (875) Prim. Filter = Al1000
Kollimator 2 = 0.30 Dm. Anodenstrom 1000 uA
Messdistanz = 0.08 mm

Analyseresultate: (%)

50	Sn	=	97.20
47	Ag	=	2.54
28	Ni	=	0.26

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

RFA-Handgerät zur Materialprüfung (z.B.: Wareneingang, Marktüberwachung)

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Analyse mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometer (Verfahrensablauf)

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

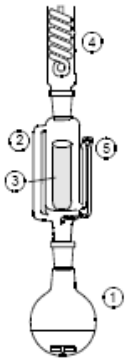
Probenvorbereitung

Injektionssystem

Probentrennung

Detektion

Soxleth-Extraktor



1. Kolben
2. seitliches Steigrohr
3. Extraktionshülse
4. Rückflusskühler
5. Siphon

Beispiel eines Hochdruckextraktors

Quelle: Thermo Scientific / Dionex

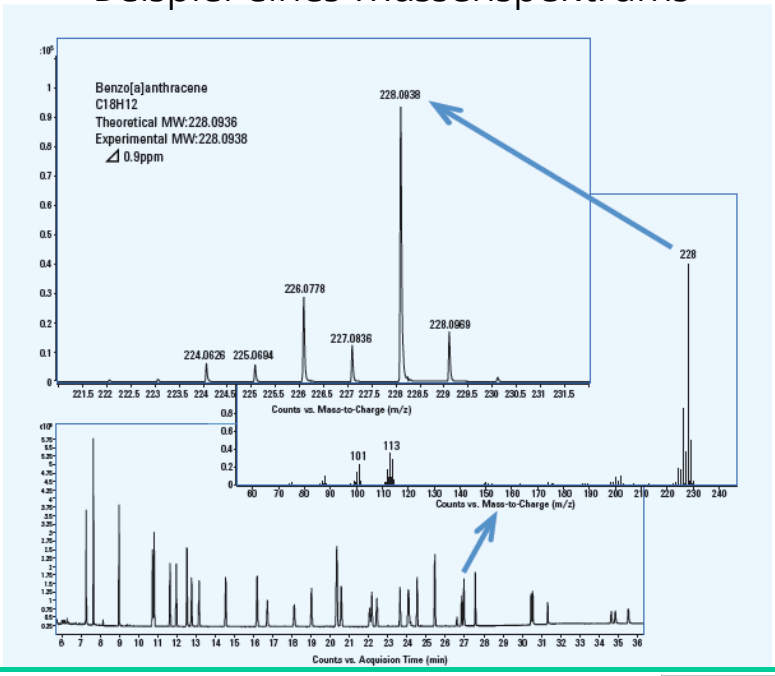
Gaschromatographie mit MS/MS

Kapillar-Säule (Ø 0,32 mm); Stationäre Phase 0,25 µm

Bilder: Agilent Technologies

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Beispiel eines Massenspektrums



Bilder: Agilent Technologies

Auswahl der zu prüfenden Teile

RoHS-Screening - Risikomaterial

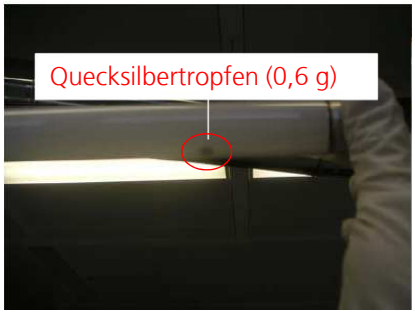
Blei - Pb
- Lote
- Bauelement-Anschlüsse
- Endoberflächen auf Leiterplatten (HAL - SnPb)
- Stabilisator in PVC (Kabel, Schrumpfschläuche, Isolierbänder)
- Farbpigmente, Trocknungsmittel (auch Folien, Aufkleber,..)

Cadmium - Cd
- galvanische Beschichtungen (Cadmierung), Speziallote
- Kontakte von Relais, Schaltern (Ausnahmeregelung)
- Stabilisator in PVC, Pigment in Kunststoffen, Glas, Keramik

Quecksilber - Hg
- Lampen, Sensoren, Relais (prellfreie Kontakte)

PBB / PBDE :
- Flammhemmer in Kunststoffen (u.a. TBBA erlaubt)

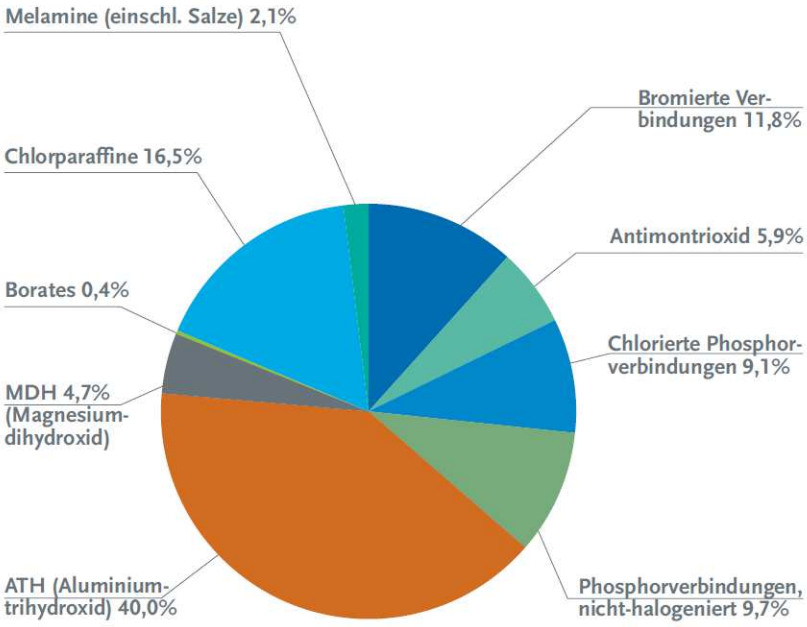
Cr(VI) :
- Passivierung auf Metallen
- korrosionsbeständige Farben, Leder (Gerbprozess)



Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Europäischer Flammschutzmarkt 2001



Quelle: EFRA und SRI Consulting

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Flammschutzmittel

Unterteilung in 4 Typen der Flammschutzmittel

- Additive Flammschutzmittel
- Reaktive Flammschutzmittel
- Coating
- Inhärenter Flammschutz

- Diese setzen sich zusammen aus:
  - 50% Anorganische Flammschutzmittel [$Al(OH)_3$; $Mg(OH)_2$; $(NH_4)_2SO_4$) und ($(NH_4)_3PO_4$)]
  - 25% Halogenierte (bromierte und chlorierte) Flammschutzmittel
  - 20% Organophosphor - Flammschutzmittel (Chlor oder Brom kann enthalten sein)
  - 5% Stickstoffbasierende Flammschutzmittel

Halogenierte Flammschutzmittel

Wichtigsten Vertreter: TBBPA, **H**exa**B**rom**C**yclo**D**odekan, PentaBDE, OctaBDE, DecaBDE
zumeist additives Flammschutzmittel ; Ausnahme: TBBPA → reaktives Flammschutzmittel
Hauptsächlich eingesetzt in Kunststoff, Textilien, elektronische Geräte, Automobilindustrie
Beim Brand werden polychlorierte und polybromierte Dibenzodioxinen bzw. Dibenzofuranen (hohe Toxizität) → Verbot einiger Flammschutzmittel
Antimontrioxid wirkt als Synergist in Kombination mit halogenierten Flammschutzmitteln
nachteilig ist die katalytische Wirkung bei der Dioxin-Entstehung im Brandfall

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

Halogenierte Flammschutzmittel

Gehalt an Flammschutzmitteln in verschiedenen Kunststoffen

Polymer	Gehalt [%]	Flammschutzmittel
Polystyrolschaum	0,8 – 4	HBCD (SVHS)
HIPS	11 – 15	DecaBDE, bromiertes Polystyrol
Epoxidharz	19 – 33	TBBPA
Polyamide	13 – 16	DecaBDE, bromiertes Polystyrol
Polyolefine	5 – 8	DecaBDE, Propylendibromstyrol
Polyurethan	10 – 18	TBBPA
Polyethylenterephthalat	8 – 11	Bromiertes Polystyrol, TBBPA
Ungesättigte Polyester	13 – 28	TBBPA
Polycarbonate	4 – 6	Bromiertes Polystyrol, TBBPA
Styrol-Copolymere	12 – 15	bromiertes Polystyrol

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Welche Bauteile sollten einem Screening unterzogen werden:

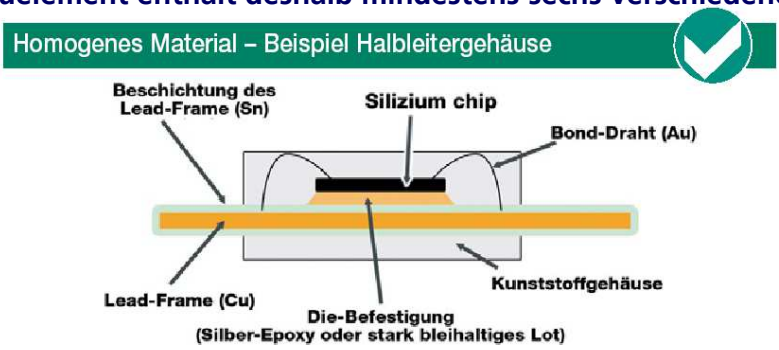
- **Kritische Bauteile / Baugruppen**
- **Bauteile / Baugruppen kritischer Lieferanten**
- **Bauteile / Baugruppen aus kritischen Herkunftsländern**
- **Bauteile und Baugruppen bei denen Unregelmäßigkeiten bzgl. Supplier-Deklaration festgestellt wurden**

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

RoHS-Screening - homogenes Material

➔...kann nicht durch mechanische Verfahren in verschiedene Materialien zerlegt werden
Ausnahme Chromatierung
➔...ist von einer vollständig einheitlichen Zusammensetzung
➔...Herausschrauben, Schneiden, Brechen, Grobschleifen, Schmirgeln,....
➔...China-RoHS (homogen, nicht demontieren, wenn < 4 mm^3 / SMD 0508)

Das gezeigte Bauelement enthält deshalb mindestens sechs verschiedene Materialien



Quelle: www.farnellinone.de

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Klärung Screening und Analyse

- Beispiel

CAS-Number	120-12-7	101-77-9	84-74-2	7646-79-9	1303-28-2	1327-53-3	7789-12-0	81-15-2	117-81-7	25637-99-4	85535-84-8
Chemische Analyse	GC-MS	GC-MS	GC-MS	ICP	ICP	ICP	ICP	GC-MS	GC-MS	GC-MS	GC-MS
Elementeanalyse (XRF)	_	_	-	Co, Cl	As	As	Cr	_	-	Br	Cl
RoHS-Screening (XRF)							Cr			Br	
Verwendung, Einsatzzweck, Funktion	Herstellung von Farben, Pigmenten, Insektizide	Herstellung von Farben, Pigmenten, Pflanzenschutzm.	Weichmacher für Kabel (PVC), Gummi (NBR, EPDM)	Silikat-Gel-Trocknungs-mittel	Herstellung von Farben, Pigmenten, Metalle	Herstellung von Farben, Pigmenten, Metalle	Oxidations-mittel für Färbeprozess	Kunst-moschus	Weichmacher für Kabel (PVC), Gummi (NBR, EPDM)	Verwendung in Polyester, PP, Acryl, E-PU, E-PS; HIPS	Weichmacher (PVC) und Flammschutz-mittel
Stoffgruppe	polyzkl. aromat. Kohlenwasser. (PAH, PAK)	aromatische Amine	Phtalate	Feuchtigkeits-Indikator	Biozid, (Pestizide, Herbizide)	Biozid, (Pestizide, Herbizide)	Chrom-verbindung	Duftstoff	Phtalate	Flammschutz-mittel	Kurzkettige Clorparafine
Nr. SVHC	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Stoffbezeichnung	Anthracene	4,4'-Diaminodiphenylmethane	Dibutyl phthalate (DBP)	Cobalt dichloride	Diarsenic pentaoxide	Diarsenic trioxide	Sodium dichromate, dihydrate	5-tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene (musk xylene)	Bis (2-ethyl(hexyl)phthalate) (DEHP)	Hexabromocyclododecane (HBCDD)	Alkanes, C10-13, chloro (Short Chain Chlorinated Paraffins)

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Prüflabor: Ziel: ➔ Prüfbericht/ Zertifikat

- **Prüfung an <u>ausgewählten Messpunkten</u> komplexer Geräte**
- Informationen Technologie und Materialien liegen zum Teil nicht vor
- **RFA-Screening zur Vorauswahl** : BL (**B**elow**L**imit) / OL (**O**ver**L**imit) / X (inconclusive, unschlüssig)
- RFA-Tischgerät (Proben im Labor, <u>„wenige“</u> Messpunkte), oder Handgerät
- **kein Zeitdruck für RFA (chemische Analysen dauern ohnehin viel länger)**
- unschlüssige Ergebnisse strikt durch chemische Analysen verifizieren
- Prüfung am homogenen Material
- **<u>keine</u> Risikobewertung ➔ PBB/PBDE & Cr(VI)**
  - wenn X (inconclusive, unschlüssig) => **immer Prüfung PBB/PBDE**
  - wenn X (inconclusive, unschlüssig) => **immer Prüfung Cr (VI)**
- Ergebnis: BL / OL , wenn gewünscht: Analysenergebnisse (in ppm)

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Ablauf der Untersuchung

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

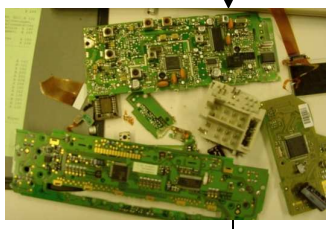
Trennung

CD-Spieler

Trennung in Einzelteile

Kunststoffe/Metalle

Platinen

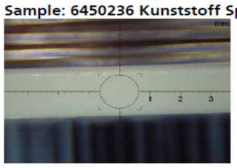


Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Untersuchungsprotokoll

RoHS Test Protocol

Sample: 6450236 Kunststoff Spule **Material: Polymer**



Test Result

	Pb ppm	Hg ppm	Cd ppm	Cr ppm	Br ppm
Concentrations	135.3	N.d.	N.d.	N.d.	103191
3*σ	14.60	19.14	25.41	48.95	947.1
RoHS Status	BL	BL	BL	BL	X

BL: Below Limit¹
OL: Over Limit¹
X: Inconclusive¹ -> further investigations

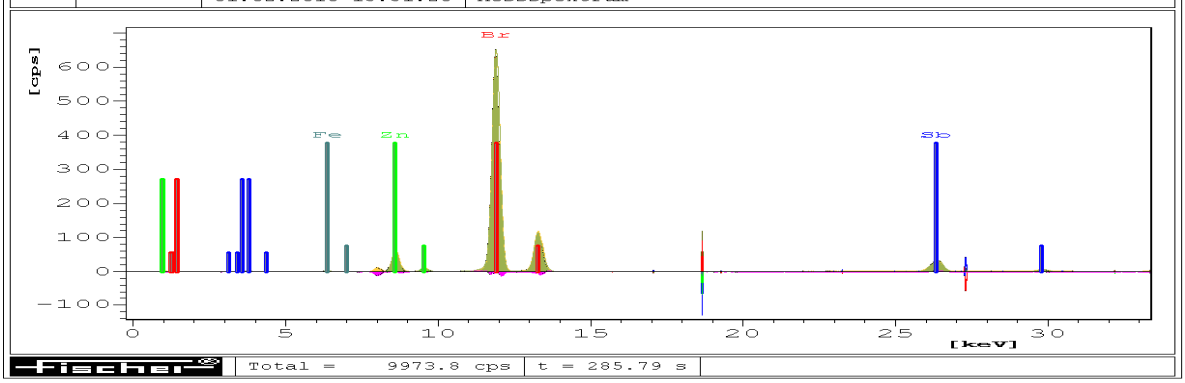
¹Accordig to IEC 62321

Measuring Conditions: **300sec**
Product: **610602 / Non PVC + Br Dir.: Polymer**
Hochspannung = 50 kV (875) Prim. Filter = Ti
Kollimator 3 = 1.00 Dm. Anodenstrom 1000 uA
Messdistanz = 0.11 mm
Operator: Dr. Hans-Jochen Fetzer Date: 01.02.2010 Time: 14:57:14
Fischerscope® XRAY XDV-SD

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Messspektrum

FTM	Spektrum	Datum: 01.02.2010 15:51:20	Bezugsspektrum: Messspektrum



Fischer | Total = 9973.8 cps | t = 285.79 s

Bezug: Messspektrum
Streuspektrum
Summenspektrum
Residuum

Messparameter Bezugsspektrum:
Hochspannung = 50 kV (875) Prim. Filter = Ti
Kollimator 3 = 1.00 Dm. Anodenstrom 1000 uA
Messdistanz = 0.10 mm

Analyseresultate: (%)

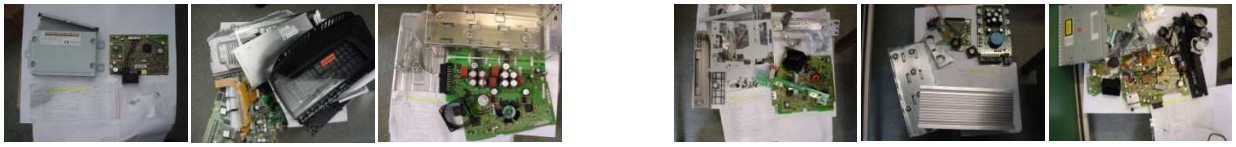
35	Br	=	76.43
51	Sb	=	13.76
30	Zn	=	8.63
26	Fe	=	1.17

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Untersuchungsablauf mit dem Aufschlussverfahren

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Trennung



HIFI-Geräte Automobil

↓

Trennung in Einzelteile

Trennung in Kunststoff und Leiterplatinen

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Aufschlussverfahren

Schreddern bis 2 mm Teilchengröße

Druckaufschluss mit Salpetersäure od. Königswasser	Extraktion mit Heptan/Aceton (Analyse: z.B. bromierte Verbindungen)	Temperaturbehandlung (Veraschung) (Analyse: Halogennachweis)

Untersuchungsverfahren
Pb, Cd, Cr: DIN EN ISO 11885
Hg: DIN EN 1483 (E 12)
Restmetallgehalt: ICP-Analyse

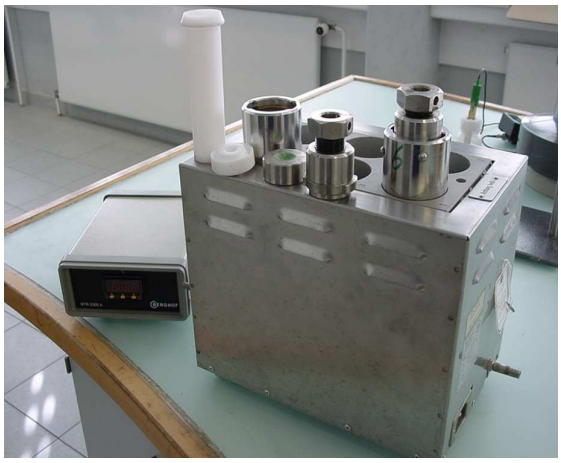
Untersuchungsverfahren:
GC-MS/MS

Untersuchungsverfahren
IC

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

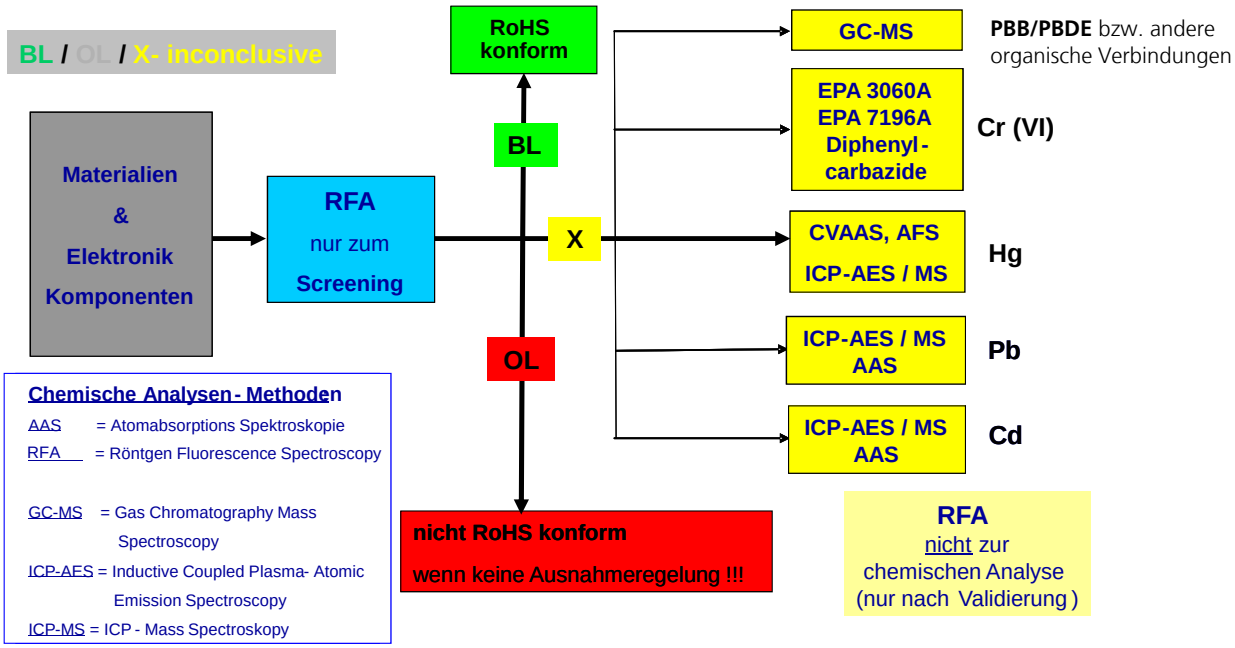
Hochdruckaufschlussgerät



Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

XRF-Screening



Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Ergebnisbeispiele der Verfahren

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Analysenergebnis: Extraktion und GC-MS-Untersuchung

Brom

Parameter	Einheit	Messwert	Verfahren
Brom gesamt	mg/kg	119638	Kalorim./DIN EN ISO 10304-2

Bromierte Flammschutzmittel

Parameter	Einheit	Messwert	Verfahren
Pentabromtoluol	mg/kg	<10,0	GC-MS nach Extraktion (*)
Hexabrombenzol	mg/kg	<10,0	GC-MS nach Extraktion (*)
Hexabromcyclododekan	mg/kg	<10,0	GC-MS nach Extraktion (*)
Tetrabrombisphenol A	mg/kg	<10,0	GC-MS nach Extraktion (*)
Pentabromierte Diphenylether	mg/kg	<10,0	GC-MS nach Extraktion (*)
Hexabromierte Diphenylether	mg/kg	<10,0	GC-MS nach Extraktion (*)
Octabromierte Diphenylether	mg/kg	<10,0	GC-MS nach Extraktion (*)
Octabrombiphenyl	mg/kg	<10,0	GC-MS nach Extraktion (*)

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Analysenergebnis: Aufschluss und ICP-Untersuchung

Metalle

Probennummer	Cadmium (Cd) in Gew.-%	Quecksilber (Hg) in Gew.-%	Blei (Pb) in Gew.-%	Chrom(0) in Gew.-%
Probe 1	<0,0062	0,0025	9,6	0,026
Probe 2	<0,00025	<0,00005	0,00075	0,0065
Probe 3	<0,00025	<0,00005	0,87	0,016
Probe 4	<0,00025	<0,000050	0,0015	0,12
Probe 5	<0,00025	<0,000051	<0,00025	0,025
Probe 6	<0,00025	<0,000050	0,43	0,013
Probe 7	<0,00025	<0,000050	0,00075	0,0043
Probe 8	<0,00025	<0,000051	2,3	0,0038
Probe 9	<0,00025	<0,000051	0,61	0,003
Probe 10	<0,00025	<0,000050	0,35	0,0028
Probe 11	<0,00025	<0,000050	0,7	0,0035
maximaler Grenzwert laut Verordnung in Gew.-%	0,01	0,1	0,1	0,1

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Analysenergebnis: Extraktion und GC-MS-Untersuchung

Phthalate

Parameter	Einheit	Messwert	Verfahren
Diisobutylphthalat	%	<0,005	GC/MS nach Extraktion mittels ASE 200 (*)
Benzylbutylphthalat (BBP)	%	<0,005	GC/MS nach Extraktion mittels ASE 200 (*)
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	%	0,300	GC/MS nach Extraktion mittels ASE 200 (*)
Dioctylphthalat (DNOP)	%	<0,005	GC/MS nach Extraktion mittels ASE 200 (*)
Diisononylphthalat (DINP)	%	<0,005	GC/MS nach Extraktion mittels ASE 200 (*)
Diisodecylphthalat (DIDP)	%	<0,005	GC/MS nach Extraktion mittels ASE 200 (*)

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vergleich Chemische Analyse vs. RFA - Analyse

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Untersuchungsergebnis chemische Analyse

Zahnrad (Messing bleihaltig)

Parameter	Einheit	Messwert	Verfahren
Blei	mg/kg TS	28.000 (2,8 %)	DIN EN ISO 11885 (E 22)
Zink	mg/kg TS	390.000 (39 %)	DIN EN ISO 11885 (E 22)
Kupfer	Mg/kg TS	582.000 (58,2%)	DIN EN ISO 11885 (E 22)

ICP-Screening-Ergebnisse:

< Bestimmungsgrenze : Ba, Cr, Tl, Sr;
Spuren (bis 1 mg/kg TS) : -
1 - 100 mg/kg TS) : Ag, Al, As, Ca, Cd, Mg, Mn, B, Si;
100 - 500 mg/kg TS) : K;
500 - 1000 mg/kg TS) : -
1000 - 10000 mg/kg TS) : Fe, Ni, P;
> 10.000 mg/kg TS) : Cu

Elementbestimmung mittels RFA
Zn; Cu; Sn; Pb; Fe; Ni; P; K; As; Ca
Al; Mg; B; Si; Mn; Ag

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Untersuchungsergebnis chemische Analyse

Lagerscheibe

Parameter	Einheit	Messwert	Verfahren
Eisen	mg/kg TS	500.000 (50 %)	DIN EN ISO 11885 (E 22)
Zinn	mg/kg TS	35.000 (3,5%)	DIN EN ISO 11885 (E 22)

ICP-Screening-Ergebnisse:

< Bestimmungsgrenze : As, Ba, Cd, Tl, Sr;
Spuren (bis 1 mg/kg TS) : -
1 - 100 mg/kg TS) : Ag, Cr, Na;
100 - 500 mg/kg TS) : Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, Si, K;
500 - 1000 mg/kg TS) : Al, Ca;
1000 - 10000 mg/kg TS) : P, B;
> 10000 mg/kg TS) : Cu

Elementbestimmung mittels RFA
Cu; Zn; Ca; Mg; Mn; Ni; K; Cr; Sn
B; P; Pb; Al; Si; Ag; Na

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fraunhofer IPA

Untersuchungsergebnis chemische Analyse

Schwarzer Kunststoff

Parameter	Einheit	Messwert	Verfahren
Blei	mg/kg TS	26	DIN EN ISO 11885 (E 22)
Schwefel	mg/kg TS	56	DIN EN ISO 11885 (E 22)

ICP-Screening-Ergebnisse:

< Bestimmungsgrenze : Ag, As, Ba, Cd, Tl, Sr, Si, Ti;
Spuren (bis 1 mg/kg TS) : -
1 - 100 mg/kg TS) : Al, Cr, Mg, Mn, Ni, P, Zn, B, Na, Nb;
100 - 500 mg/kg TS) : Cu, Fe, K;
500 - 1000 mg/kg TS) : Ca
1000 - 10000 mg/kg TS) : -
> 10000 mg/kg TS) : -

Elementbestimmung mittels RFA
Cu; Fe; K; Cr; Mn; P; Zn; Nb; As; Ba; Tl; Sr; Si; Ti
Pb; Al; Mg; Ni; S; B; Na;

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

Untersuchungsergebnis chemische Analyse

Gummi eines Reifen (ohne Metallgeflecht)

ICP-Screening-Ergebnisse:

< Bestimmungsgrenze : Ag, As, Cd, Tl;
Spuren (bis 1 mg/kg TS) : -
1 - 100 mg/kg TS) : Ba, Cr, Mn, Mo; Ni, Pb, Sb; Sr, *B*;
100 - 500 mg/kg TS) : Cu, P, Na, K;
500 - 1000 mg/kg TS) : Al, Fe, Mg, Si;
1000 - 10000 mg/kg TS) : Ca;
> 10000 mg/kg TS) : Zn

Inhaltsstoffe Gummireifen:
geringe Schwefelmengen (Vernetzung)
Zusatz von Ruß, Zinkoxid, Autioxidantien

Elementbestimmung mittels RFA
Cu; Zn; Mo; **Br**; Sb; Fe; Sr; Pb; Ni; Mn; Sn; Ca; Cr; K; Ba;
B; Mg; Si; P; Na; Al;

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Untersuchungsergebnis chemische Analyse

Leiterplatte (mit bromiertem Flammschutzmittel)

Parameter	Einheit	Messwert	Verfahren
Kupfer	mg/kg TS	216000 (21,6%)	DIN EN ISO 11885 (E 22)

ICP-Screening-Ergebnisse:

< Bestimmungsgrenze : Cd, Tl;
Spuren (bis 1 mg/kg TS) : -
1 - 100 mg/kg TS) : Ag, As, Cr, Mn, Ni, Si, Zr, Nb;
100 - 500 mg/kg TS) : Ba, Pb, Zn, Sr, K;
500 - 1000 mg/kg TS) : Mg;
1000 - 10000 mg/kg TS) : Fe, P, B, Na;
> 10000 mg/kg TS) : Al, Ca.

Elementbestimmung mittels RFA
Cu; Ca; Al; Fe; Pb; Zn; K; **Br**; Ti; Sr; Al; Mg; P; Ba; As
B; Na; Ag; Cr; Mn; Ni; Si; Zr; Nb

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fehlermöglichkeiten

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Welche typischen (Mess)-Fehler können auftreten?

- Bauteile nicht geeignet demontiert
- falsches Messprogramm / Kalibration verwendet
- Schichtsysteme nicht beachtet:
  - Sn/Pb-beschichteter Cu-Draht = mit ICP-Messung gesamter Draht gemessen
  - Ergebnis: Fe50/ Zn50/ Cr 0,5 => kein Werkstoff sondern Chromatierung (Cr^{3+} oder Cr^{6+})
  - Chromatierung auf ganze Schraube gerechnet
- **„falsch positive" Messwerte nicht im Spektrum verifiziert**
  - Pb (Bi, Kr), Au (Cd), Zn (Hg)
  Ausnahmeregelungen nicht beachtet
  - Blei im Glas elektronischer Bauteile (z.B. SMD-Widerstand)
- Br, Cr gefunden => **keine Panik, reales Risiko bewerten**
  - Cr im Edelstahl => kein Cr (VI)
  - Br in Leiterplatte => TBBA, konform
- **geeignetes Personal mit RoHS-Screening betrauen**
  - Unsicherheitsfaktor: Interpretation

➔ Kenntnisse Werkstoffe/Technologie, Ausnahmeregelungen = unerlässlich

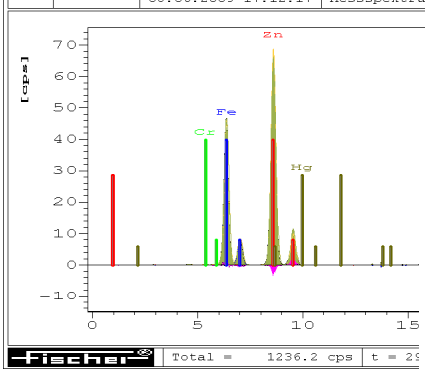
Quelle: www.analyticon-instruments

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

Beispiel für einen Fehler

FTM	Spektrum	Datum: 08.06.2009 17:12:17	Bezugsspektrum: Messspektrum



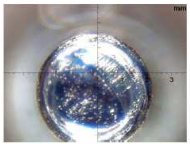
Bezug: Messspektrum
Streuspektrum
Summenspektrum
Residuum

Messparameter Bezugsspektrum:
Hochspannung = 50 kV (875) Prim. Fil
Kollimator 2 = 0.30 Dm. Anodenstrc
Messdistanz = -0.06 mm

Analyseresultate: (%)
30 Zn = 59.24
26 Fe = 40.66
24 Cr = 0.11
80 Hg = -0.00

RoHS Test Protocol

Sample: Schraube **Material: Composite Materials**



Test Result

	Pb ppm	Hg ppm	Cd ppm	Cr ppm	Br ppm
Concentrations	205.4	1478.2	N.d.	1044.8	N.d.
3*σ	17.37	103.8	133.3	440.3	47.14
RoHS Status	BL	X	< LOD	X	BL

BL: Below Limit[1]
OL: Over Limit[1]
X: Inconclusive[1] -> further investigations

[1]Accordig to IEC 62321

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Fehler bei der chemischen Analyse

- **Falsche Probenahme**
- **Probe nicht homogen (Partikel ungelöst)**
- **Hohe Verdünnung**
- **Kalibierfehler**
- **Falsches Messgerät mit einer zu geringen Nachweisgrenze**

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

RoHS-Screening
Verbotsstoff gefunden - sicher reklamieren

Verbotsstoff gefunden, was nun?

- bei RFA-Screening **strikt einhalten:**
  - Aussage Screening : **OL / BL / unschlüssig**
  - **keine Konzentrationen angeben!**
  - Messfehler : < 10% relativ oder < LOD
  - Bei Fragen: Ergebnis verifizieren (wiederholen, längere Messzeit, Spektrum)
- **Angabe Konzentration Verbotsstoff**
  - nur durch nasschemische Analyse am **homogenen** Material
- **geeignetes Personal** mit RoHS-Screening betrauen
- Empfehlung: Lieferanten oder Kunden
  - in Klärung einbeziehen
  - ggf. weitere Prüfungen festlegen

Quelle:
www.analyticon-instruments

Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer IPA
fetzer@ipa.fhg.de

Ist die RFA-Messung rechtsverbindlich bei Beweisführungen im Härtefall?

- RFA_Messungen sind für das **Screening** **DIN–konform und zulässig**
  - Angabe: OL / BL => eindeutig
  - unschlüssige Resultate, X ➔ **chemische Analyse**

- exakte Analysen **nur mit chemischen Methoden** am homogenen Material zulässig
  - Methoden: ICP-AES, ICP-MS, AAS, CVAAS, AFS, GC-MS, Diphenylcarbazide
  - Angabe: OL / BL / auf Anforderung auch Konzentrationen (ppm, wt %)
  - RFA hier nicht zugelassen

Fazit:
- Reklamationen im Wareneingang mittels RFA-Screening: zulässig & belastbar
- auch Zerifikate von Prüfinstituten beruhen (belastbar) auf RFA-Screening-Resultaten
- gerichtliche Klage: chemische Analyse durch **zertifiziertes Labor!**

Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen
– Screening und Spurenelementanalyse –

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Für weitere Fragen stehen wir gerne zur Verfügung

Dr. Chemiker Hans-Jochen Fetzer

Abteilung Galvanotechnik
Telefon: +49 (0) 711 / 970 - 1242
Fax: +49 (0) 711 / 970 - 1004
E-Mail: fetzer@ipa.fraunhofer.de
Internet: www.ipa.fhg.de

Stuttgarter
Produktionsakademie

UMGANG MIT STOFFVERBOTEN UND SCHADSTOFFLISTEN

AKTUELLES ZUR ROHR 2.0, WEEE 2.0 RICHTLINIE UND REACH

Vertiefungsseminar **SPA 004**
11. Juni 2013
Stuttgart