

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL STANDARD
NORME HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 3-2: Screening – Total bromine in polymers and electronics by Combustion –
Ion Chromatography**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 3-2: Méthodes d'essai – Brome total dans les polymères et les produits
électriques par Combustion – Chromatographie d'Ionisation**



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It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.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

HORIZONTAL STANDARD

NORME HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 3-2: Screening – Total bromine in polymers and electronics by Combustion –
Ion Chromatography**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 3-2: Méthodes d'essai – Brome total dans les polymères et les produits
électriques par Combustion – Chromatographie d'Ionisation**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 13.020; 43.040.10

ISBN 978-2-83220-840-3

**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	7
3 Terms, definitions and abbreviations	8
3.1 Terms and definitions	8
3.2 Abbreviations	9
4 Principle	9
4.1 Overview	9
4.2 Principle of test	10
5 Reagents and materials	10
6 Apparatus	11
7 Sampling	12
8 Procedure	12
8.1 Combustion	12
8.2 IC analysis	13
8.3 Blank test	13
8.4 Cleaning and recalibration	13
8.5 Calibration	13
8.6 Measurement of the sample	14
8.7 Interference	14
9 Calculation	14
10 Precision	14
11 Quality assurance and control	15
11.1 General	15
11.2 Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ)	15
12 Test report	16
Annex A (informative) Oxygen bomb combustion-ion chromatography	17
Annex B (informative) Oxygen flask combustion-ion chromatography	22
Annex C (informative) Example of a combustion device and IC system	25
Annex D (informative) Results of international interlaboratory study #4A (IIS 4A)	26
Annex E (informative) Additional results of TG 3-2 test	27
Annex F (informative) Additional validation data	29
Annex G (informative) Additional IC data	30
Bibliography	31
Figure A.1 – Example of the oxygen bomb combustion device	21
Figure B.1 – Example of the oxygen flask combustion device	24
Figure B.2 – Example of wrapping of sample	24
Figure C.1 – Example of a combustion device connected to IC	25
Figure C.2 – Example of ion chromatographic system	25
Figure G.1 – Example of a chromatogram of the standard solution (4 mg/kg of each standard) by IC	30

Table 1 – Tested concentration ranges for bromine by C-IC in various materials.....	7
Table 2 – Acceptance criteria of items for quality control	15
Table 3 – Student's t values used for calculation of method detection limit (*MDL= $t \times s_{n-1}$)	16
Table D.1 – Mean results and recovery rates for total bromine obtained in the IIS4A study using C-IC	26
Table D.2 – Statistical total bromine data for IIS 4A results using C-IC	26
Table E.1 – Mean results and recovery rates for total bromine obtained in the TG 3-2 internal test study by using C-IC	27
Table E.2 – Mean results and recovery rates for total bromine obtained in the TG 3-2 internal test study by using Oxygen bomb-IC	28
Table F.1 – General conditions for the combustion furnace and the absorption solution.....	29
Table F.2 – Additional information – Difference in sample sizes and measured bromine values in solder paste with burning aid (WO_3 powder)	29
Table F.3 – Additional information – Difference in combustion temperatures and measured bromine values in solder paste with burning aid (WO_3 powder).....	29
Table G.1 – Typical operating conditions for IC.....	30
Table G.2 – Example of calibration solutions for IC.....	30

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES
IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –****Part 3-2: Screening – Total bromine in polymers and electronics
by Combustion – Ion Chromatography**

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 62321-3-2 has been prepared by IEC technical committee 111: Environmental standardization for electrical and electronic products and systems.

It has the status of a horizontal standard in accordance with IEC Guide 108.

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 62321-3-2 introduces a new clause in the IEC 62321 series.

Future parts in the IEC 62321 series will gradually replace the corresponding clauses in 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
111/300/FDIS	111/310/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.

INTRODUCTION

The widespread use of electrotechnical products has drawn increased attention to their impact on the environment. In many countries all over the world 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 3-2: Screening – Total bromine in polymers and electronics by Combustion – Ion Chromatography

1 Scope

Part 3-2 of IEC 62321 specifies the screening analysis of the total bromine (Br) in homogeneous materials found in polymers and electronics by using the analytical technique of combustion ion chromatography (C-IC).

This test method has been evaluated for ABS (acrylonitrile butadiene styrene), EMC (epoxy molding compound), and PE (polyethylene) within the concentration ranges as specified in Table 1.

The use of this method for other types of materials or concentration ranges outside those specified below has not been evaluated.

Table 1 – Tested concentration ranges for bromine by C-IC in various materials

Substance/element	Bromine			
Parameter	Unit of measure mg/kg	Medium/material tested		
		ABS	EMC	PE
Concentration or concentration range tested		124 to 890	195 to 976	96

This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

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

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

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

¹ To be published.

IEC 62321-3-1, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 3-1: Screening –Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine in electrotechnical products using X-ray fluorescence spectrometry*²

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

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

ISO/DIS 10304-1:2006, *Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate*

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

Note 1 to entry: The term accuracy, when applied to a set of test results, involves a combination of random components and a common systematic error or bias component.

[ISO 5725-1:1995, definition 3.6] [1]

3.1.2

laboratory control sample

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

[Based on US EPA SW-846] [2]

3.1.3

repeatability limit

value less than or equal to which the absolute difference between two test results obtained under repeatability conditions may be expected to be with a probability of 95 %

Note 1 to entry: The symbol used is r .

[ISO 5725-1:1994, definition 3.16]

3.1.4

reproducibility limit

value less than or equal to which the absolute difference between two test results obtained under reproducibility conditions may be expected to be with a probability of 95 %

Note 1 to entry: The symbol used is R .

[ISO 5725-1:1994, definition 3.20]

² To be published.

3.1.5**test sample**

sample prepared from the laboratory sample and from which test portions will be taken

[ISO 6206:1979, definition 3.2.13] [3]

3.1.6**test portion**

the quantity of material drawn from the test sample (or from the laboratory sample if both are the same) and on which the test or observation is actually carried out

[ISO 6206:1979, definition 3.2.14]

3.2 Abbreviations

ABS	Acrylonitrile butadiene styrene
CCV	Continuing calibration verification
CD	Conductivity detector
C-IC	Combustion – Ion chromatography
EMC	Epoxy molding compound
IC	Ion chromatography
IS	Internal standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KRISS	Korea Research Institute of Standards and Science
LCS	Laboratory control sample
LOD	Limit of detection
LOQ	Limit of quantification
MDL	Method detection limit
PBBs	Polybrominated biphenyls
PBDEs	Polybrominated diphenyl ethers
PE	Polyethylene
PP	Polypropylene
XRF	X-Ray fluorescence spectroscopy
US EPA	United States Environmental Protection Agency

4 Principle**4.1 Overview**

The concept of 'screening' has been developed to reduce the amount of testing. Executed as a predecessor to any other test analysis, the main objective of screening is to quickly determine whether the screened part or section of a product:

- contains a certain substance at a concentration significantly higher than its value or values chosen as criterion, and therefore may be deemed unacceptable;
- contains a certain substance at a concentration significantly lower than its value or values chosen as criterion, and therefore may be deemed acceptable;

contains a certain substance at a concentration so close to the value or values chosen as criterion that when all possible errors of measurement and safety factors are considered, no conclusive decision can be made about the acceptable absence or presence of a certain

substance and, therefore, a follow-up action may be required, including further analysis using verification testing procedures.

This test method is designed specifically to screen for bromine (Br) in polymers and electronics in electrotechnical products. C-IC provides information on the total quantity of bromine present in the sample, but does not identify compounds or valence states of the bromine. Therefore, special attention shall be paid when screening for bromine, where the result will reflect only the total bromine present. The presence of brominated flame retardants PBB or PBDE shall be confirmed by a verification test procedure. When applying this method to electronics “as received”, which, by the nature of their design, are not uniform, care shall be taken in interpreting the results.

4.2 Principle of test

A sample of known weight or volume is placed into a sample boat and introduced at a controlled rate into a high-temperature combustion tube. There the sample is combusted in an oxygen-rich pyrohydrolytic environment. The gaseous by-products of the combusted sample are trapped in an absorption medium where the hydrogen bromide (HBr) formed during the combustion disassociates into its respective ion, Br^- . An aliquot of known volume of the absorbing solution is then manually or automatically injected into an ion chromatograph (IC) by means of a sample injection valve. The halide anions, including bromide, are separated into individual elution bands on the separation column of the IC. The conductivity of the eluent is reduced with an anion suppression device prior to the ion chromatograph's conductivity detector, where the anions of interest are measured. Quantification of the bromine in the original combusted sample is achieved by calibrating the system with a series of standards containing known amounts of bromide and then analysing unknown samples under the same conditions as the standards. The combined system of pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatographic detection is referred to as combustion-ion chromatography (C-IC).

5 Reagents and materials

WARNING – All recognized health and safety precautions shall be in effect when carrying out the operations specified in this International Standard. Failure to heed the directions contained in this International Standard, or those of the manufacturer of the devices used, may result in injury or equipment damage.

Use only reagents of recognized analytical grade. Weigh the reagents with an accuracy of $\pm 1\%$ of the nominal mass, unless stated otherwise. The reagents listed in 5 b) and 5 g) to 5 k) may be considered representative examples for the preparation of eluents (5 i)).

a) Water, complying with grade 1 as defined in ISO 3696.

b) Hydrogen peroxide, a mass fraction of 30 %, (H_2O_2).

Hydrogen peroxide is very caustic, thus the operator shall wear goggles and gloves and shall work under a fume hood when handling this reagent. As this method uses a gas (oxygen) at a high temperature and under high pressure, precautions shall be taken by the operator.

c) Quartz wool, fine grade or other suitable medium.

d) Argon, carrier gas of minimum 99,9 %.

Purification scrubbers to ensure the removal of containments are recommended such as moisture (molecular sieve) and hydrocarbon trap filters (activated charcoal or equivalent) are recommended.

e) Oxygen, combustion gas of minimum 99,6 %.

f) Burning aids, tungsten oxide (WO_3) or iron oxide (Fe_3O_4) etc. Minimum particle size of burning aids should be less than 50 μm .

g) Blank solution, fill a volumetric flask (e.g. 100 ml flask) with water (5 a)).

h) Calibration standard solutions

Certified calibration standards from commercial sources, or calibration standards prepared in the laboratory, containing the elements of interest at the concentrations of interest are used. Depending on the concentrations expected in the sample, use the standard solution to prepare, e.g. 5 to 10 calibration solutions distributed as evenly as possible over the expected working range.

NOTE 1 The solution is either prepared from a primary standard or calibrated by some other means.

NOTE 2 Many standard reference solutions which can be used to prepare standard solutions are commercially available.

i) Eluents

Eluents are used as a solvent in separating materials in elution. The choice of eluent depends on the chosen column and detector (seek advice from column supplier). Eluent preparation is carried out as specified in 5.10 of ISO 10304-1:2006:

- 1) sodium hydrogen carbonate, NaHCO_3 ;
- 2) sodium carbonate, Na_2CO_3 ;
- 3) sodium hydroxide, NaOH ;
- 4) potassium hydroxide, KOH .

j) Internal standard (IS) solution (optional)

An internal standard can be used to correct for analytical errors.

The internal standard used in the absorption solution should not contain any of the sample components, and should be selected based on the condition of column and mobile phase (e.g. phosphate, citric acid, oxalic acid, methane sulfonic acid, etc.)

- k) Absorption solution, used for quantifying bromine – 3 ml of H_2O_2 (5 b)) are poured into a 1 000 ml volumetric flask and water is added to the scale and mixed. This solution contains 900 mg/kg of H_2O_2 .
- l) Reference materials – Reference material can be used to ensure recovery rates of bromine fall within 90 % to 110 %. Certified reference material is the best one for that purpose. If certified reference material is not available, a reference material can be prepared by mixing certain amounts of bromine compounds. It can be made by mixing certain amounts of bromine compounds, diluting with cellulose or aluminium oxides to obtain a suitable concentration, and then pulverizing the mixture to homogenize.

6 Apparatus

The following apparatuses shall be used:

- a) balance, analytical, with sensitivity to 0,000 1 g (0,1 mg);
- b) scissors;
- c) combustion system – in general, it consists of the following components (see Figure C.1):
 - 1) auto sampler (optional) – auto sampler is capable of accurately delivering 1 mg to 100 mg of sample into the sample boat. The auto sampler may be used as long as the accuracy and performance of the method are not degraded;
 - 2) sample boat – boat is made of quartz, nickel, ceramics, platinum or stainless steel;
 - 3) sample introduction system – the system provides a sampling port for the introduction the sample into the sample boat and is connected to the inlet of the pyrohydrolytic combustion tube. The system is swept by a humidified inert carrier gas and shall be capable of allowing the quantitative delivery of the material to be analyzed into the pyrohydrolytic oxidation zone at a controlled and repeatable rate;
 - 4) electric furnace – it can be heated 900 °C to 1 100 °C and have the quartz tube installed inside of the device and connected to the equipment for injecting sample. Therefore, it is designed so that the combustion gas of the sample can be discharged without loss;

- 5) pyrohydrolytic combustion tube – pyrohydrolytic combustion tube is made of quartz and constructed such that when the sample is combusted in the presence of humidified oxygen, the by-products of combustion are swept into the humidified pyrohydrolytic combustion zone. The inlet end shall allow for the stepwise introduction and advancement of a sample boat into the heated zone and shall have a side arm for the introduction of the humidified carrier gas and oxygen. The pyrohydrolytic combustion tube must be of ample volume, and have a heated zone with quartz wool or other suitable medium providing sufficient surface area so that the complete pyrohydrolytic combustion of the sample is ensured. If the sample contains bromine of high concentration, a trap column should be installed between the absorption tube and the combustion tube.
 - 6) water supply device – this device is capable of delivering grade 1 water (5 a) to the combustion tube at a controlled rate sufficient to provide a pyrohydrolytic environment;
 - 7) absorption tube – a glass pipe size is capable of maintaining about one-half of the total volume by putting 10 ml to 20 ml of the absorption solution. This has the configuration that the discharge gas pipe of the heating furnace is submerged in the absorption solution to absorb the discharged gas. Further, it has the configuration that the absorption solution of ion chromatograph can be injected through the connecting device. For preventing contamination from other samples, the absorption tube should be washed after sample analysis.
- d) ion chromatographic system – in general, it consists of the following components (see Figure C.2):
- 1) eluent reservoir;
 - 2) IC pump;
 - 3) sample injection system – incorporating a sample loop of appropriate volume (e.g. 0,02 ml) or auto sampler device;
 - 4) precolumn or guard column;
 - 5) separation column;
 - 6) suppressor;
 - 7) conductivity detector (CD);
 - 8) recording device, e.g. computer, integrator.

7 Sampling

Sampling shall be carried out as described in IEC 62321-2. It should be done randomly and the collected segments should represent the entire sample.

a) Solid sample

The sample shall be cut into small pieces (approximately less than 3 mm × 3 mm) using scissors (6 b)).

b) Liquid sample

For sampling of liquid sample, sampling should be performed after rinsing the inside of the pipette a few times with the sample liquid.

8 Procedure

8.1 Combustion

General combustion procedures by using electric furnace are described in Clause 7 (Test procedure) of IEC 60754-1:2011.

- a) After a sample boat is heated sufficiently in the electric furnace to remove the contaminants, 1 mg to 100 mg of samples are weighed with precision of 0,1 mg and loaded into the sample boat. If samples are difficult to combust (e.g. flux, solder paste),

burning aids (e.g. WO_3) have to be used. Generally a 5 to 1 ratio of burning aids to sample is sufficient. If any burning aid is being used apply approximately 100 mg of it in a thin layer over the surface of the sample boat, evenly spread the weighed sample on it, and then cover the sample with approximately 300 mg of the burning aid.

- b) It is then heated in the combustion furnace for 10 min to 20 min together with argon, oxygen and the water by using the sample injection device located at the center of the quartz tube of the combustion furnace. An example of combustion conditions is described in Table F.1. If the combustion boat shows evidence of soot generation or unburned sample particles, the combustion shall be judged to be insufficient and the procedure shall be repeated. The contaminated area shall be cleaned thoroughly before repeating the procedure.
- c) Upon completion of combustion operations, wash the tubing at the combustion gas discharge outlet, and pour all washing solutions into the absorbing bottle for measuring.
- d) For the blank test, perform a similar operation without inserting the sample or the combustion boat, and use this absorption solution obtained as the blank solution.

NOTE If the combustion furnace and IC are connected and operated automatically, the absorption solution absorbing the combustibles can be injected into the IC.

8.2 IC analysis

The general rules on ion chromatographic analysis as set out in ISO 10304-1 shall be followed:

- a) set up the IC according to the instrument manufacturer's instructions. Typical operating conditions for IC are shown in Table G.1;
- b) run the eluent and wait for a stable baseline;
- c) perform the calibration as described in 8.5. Measure the samples, calibration (5 h)) and blank solution (5 g)) as described in 8.5.

Operating conditions should be selected and stabilized according to the device manufacturer.

8.3 Blank test

Blank test is performed by quantifying the blank solution (5 g)) which is prepared by following exactly the same procedure described above but without actual sample. A blank solution (5 g)) which does not contain bromine (lower than 0,05 mg/l) can be used as a method blank sample.

8.4 Cleaning and recalibration

Clean any coke or soot as per the manufacturer's instructions. After any cleaning or adjustment, assemble the apparatus and check for leaks. Run a check standard to determine if the instrument needs to be recalibrated.

8.5 Calibration

A calibration curve shall be developed for quantitative analysis. The calibration curve is prepared by using a standard solution of bromide.

When the analytical system is first evaluated and at intervals afterwards, establish a calibration function (e.g. as specified in ISO 8466-1) for the measurement. An example is shown in Table G.2.

The following calibration solutions are prepared from the stock solution of the bromine (1 000 mg/l). The volumes indicated in Table G.2 are placed in a 1 000 ml volumetric flask with a pipette and filled with water (5 a)) up to the mark and 0,5 ml to 8 ml of 1 000 mg/l bromine standard solution are added to the mark and mixed. This solution contains 0,5 mg/l to 8,0 mg/l of bromine:

- a) prepare the calibration standard solutions (5 h));

- b) inject the calibration standard solutions (5 h)) directly to IC;
- c) identify the peaks for particular anions by comparing the retention times with those of the calibration standard solutions (5 h)). Deviation of retention times shall not exceed $\pm 10 \%$ within a batch;
- d) at least five calibration solutions shall be prepared in equidistant concentration steps. Quantification is made on the basis of the measurement of the peak areas or heights. For example, proceed as follows for the range of 0,5 mg/l to 8,0 mg/l.

8.6 Measurement of the sample

After development of the calibration curve, 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 with water (5 a)) to the range of the calibration curve and measured again. Measurement precision is checked with standard calibration solutions at regular intervals (such as once every 10 samples). If necessary, a calibration curve is developed again.

The obtained chromatogram should exhibit the same separation of the halide ions, including the bromide ion, as shown in Figure G.1 which gives an example of a chromatogram of a standard solution (4 mg/l) by IC.

8.7 Interference

Substances that co-elute with the anions of interest will interfere. An anion of high concentration can interfere with other constituents if their retention times are close enough to affect the resolution of their peaks. Additional information on checked inferences is specified in Annex B of ISO/DIS 10304-1:2006.

9 Calculation

Concentration of bromine contained in the samples (peak area or peak height of bromine ion) is calculated from the following equation:

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

where

A is the peak area or peak height of bromine anion standard component;

V_a is the volume of the absorption solution, ml;

D is the dilution factor of the volume method, mass of the sample specimen/volume of the test specimen having the dilution medium added thereto, g/ml;

S is the slope of the calibration curve;

slope of the standard curve with (area or height of the anion standard component; y axis) and (concentration of the standard sample; x axis, mg/l);

V_i is the volume of the sample injected into the sample boat, ml;

Y is the y intercept of the calibration curve;

y the intercept of the standard curve with (area or height of the anion standard component; y axis) and (concentration of the standard sample; x axis, mg/l).

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 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 (IIS 4A) results in more than 5 % of cases.

Mean bromine value (mg/l):	94,8	896,2
r (mg/l):	18,97	137,49

See Annex D for supporting data.

11 Quality assurance and control

11.1 General

The following parameters in Table 2 are taken for the quality control.

Table 2 – Acceptance criteria of items for quality control

Parameters	Concentration of mg/kg in test sample	Acceptance criteria
Calibration curve		$R^2 > 0,995$
Initial calibration verification	e.g. 1 mg/l for Br	Recovery: 90 % to 110 %
Continuing calibration verification (CCV)	e.g. 1 mg/l for Br	Recovery: 90 % to 110 %
Method blank		$< \text{MDL}$
Laboratory control sample (LCS)	Middle of calibration range	Recovery: 80 % to 120 %
Laboratory control sample duplicate	Middle of calibration range	Relative deviation $< 20 \%$

NOTE 1 Initial calibration verification is performed whenever a calibration curve is established, using a standard from a source different from calibration standard.

One method blank should be analysed at once per batch. A blank matrix which does not contain bromine can be used as a method blank sample.

Two laboratory control samples (LCS) per batch should be analysed by spiking bromine in the blank matrix. Alternatively, a certified reference material containing bromine can be tested in duplicate.

After every tenth sample run and at the end of each sample set, analyse a continuing calibration verification (CCV) standard. The per cent recovery for bromine shall be between 90 % and 110 %. If the per cent recovery for bromine 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 last successful CCV standard shall be re-analysed with a new calibration.

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

In its simplest form, a limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) is typically described as the lowest amount or concentration of analyte in a test sample that can be reliably differentiated from zero for a given measurement system.

Instrument detection limits represent an instrument's ability to differentiate low concentrations of analytes from "zero" in a blank or standard solution, and are commonly used by manufacturers to demonstrate the measurement capability of a system (e.g. atomic absorption spectrometer). Whilst instrument detection limits are useful, they are often considerably lower than a limit of detection representing a complete analytical method measurement process.

Complete analytical method detection limits are most appropriately determined experimentally by performing replicate, independent measurements on low-level or fortified sample matrices (e.g. plastic) carried out through the entire test procedure, including sample digestion or extraction. A minimum of six replicates and analyte concentrations of 3 to 5 times the estimated method detection limit have been suggested as suitable for this analysis. The complete method detection limit for an entire test procedure is determined by multiplying the standard deviation of the replicates by an appropriate factor. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) recommends a factor of 3 for a minimum of six replicates, while US EPA utilizes a one-sided confidence interval with the multiplier equal to Student's t value chosen for the number of replicates and the level of confidence (e.g. $t = 3,36$ for six replicates for 99 % confidence).

All analyses used to calculate an MDL should be consecutive.

Table 3 – Student's t values used for calculation of method detection limit
(*MDL = $t \times s_{n-1}$)

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

The limit of quantification (LOQ) or estimated quantitation limit for a given measurement system is typically described as the lowest concentration that can be reliably determined within specified or acceptable limits of precision during routine laboratory operating conditions. The acceptable precision limit is often defined as 10 % relative standard deviation or simply expressed as a fixed multiple (2 to 10) of the method detection limit.

12 Test report

Information shall be given on at least the following aspects of the test:

- the sample;
- the International Standard used (including its year of publication);
- the method used (if the standard includes several);
- the result(s), including a reference to Clause 9;
- any deviations from the procedure;
- any unusual features observed;
- the date of the test.

Annex A (informative)

Oxygen bomb combustion-ion chromatography

A.1 General

This annex specifies a combustion method for the screening of bromine contents in polymer and electronics by oxygen bomb combustion with ion chromatography. This method is applicable to solid, pasty and liquid samples containing more than 0,025 g/kg of bromine content.

The limit of detection depends on the element, matrix and determination technique used. Insoluble bromine present in the original sample or produced during the combustion step is not completely determined by this method.

A.2 Principle

The sample is oxidized by oxygen bomb combustion in a closed system under pressure. Halogenated (bromine) containing compounds are converted to bromide, which are absorbed and/or dissolved in an absorption solution. In general this method is applicable for concentrations over 0,025 g/kg depending on the element, matrix and the determination technique. It may be used for aqueous samples or samples that burn with difficulty, which involves the use of a burning aid.

A.3 Reagents and materials

All reagents shall be at least of analytical grade and suitable for their specific purposes. Above all, they shall be free of bromine:

- a) water, complying with grade 1 as defined in ISO 3696;
- b) hydrogen peroxide, H_2O_2 , a mass fraction of 30 %;
- c) absorption solution – for the determination of bromine, the nature and concentration of which may depend on the end determination technique and on the expected content of bromine. For example:
 - water (a)); or
 - 0,3 mol/l potassium or sodium hydroxide solution: dissolve 16,8 g of KOH or 12,0 g of NaOH pellets in water (a)) and dilute to 1 l; or
 - carbonate/bicarbonate solution: dissolve 2,52 g sodium bicarbonate NaHCO_3 and 2,54 g sodium carbonate Na_2CO_3 in water (a)) and dilute to 1 l.

NOTE The ascorbic acid and large amount of nitrate may interfere with early eluting halogens (fluoride, chloride and bromide) when detected by ion chromatography.

- d) oxygen – free of combustible material, available at a pressure of 3 MPa to 4 MPa (30 atm to 40 atm) (e.g. medical grade);
- e) burning aids (e.g. paraffin);
- f) aluminium oxide, Al_2O_3 – neutral, particle size is less than 200 μm , pre-heated to 600 °C;
- g) reference materials – ensure recovery rates fall between 90 % to 110 %;
- h) gelatine or aceto-butyrate capsules.

A.4 Apparatus

The following apparatus shall be used:

- a) oxygen bomb, with a capacity of not less than 200 ml and equipped with a purging system;
This bomb shall not leak during testing and shall permit a quantitative recovery of the liquid. Its inner surface may be made of stainless steel or any other material that will not be affected by combustion gases. Materials used for the bomb assembly, such as the head gasket and wire insulation, shall be heat and chemical action resistant and shall not undergo any reaction that will affect the results. Bombs with pitted surfaces should never be used because of their tendency to retain bromine. After repeated use of the bomb, a film may build up on the inner surface. This dullness should be removed by periodically polishing the bomb according to the manufacturer's instructions.
- NOTE The internal surface of some calorimetric bombs may have a ceramic coating or platinum buckets, which have better resistance to corrosion.
- b) sample cup, platinum or stainless steel or quartz;
- c) firing wire, platinum or stainless steel;
- d) ignition circuit, capable of supplying a sufficient current to ignite the sample without melting the wire;
- e) usual laboratory equipment, as homogenization devices (e.g. mixers, stirrers, grinders, mills), analytical balance (accurate at least to 0,1 mg), etc.;
- f) safety precautions.

The bomb shall not contain any organic residue (vapors of organic solvents, grease, etc.).

Follow the manufacturer's instructions, especially to the oxygen pressure inside the bomb and the maximum allowable calorific value of the test portion.

NOTE Combustion of 1 g of hydrocarbons such as lubricating oil produces about 40 kJ (the calorific powers of benzoic acid and isooctane are about 26 MJ/kg and 48 MJ/kg).

A.5 Sampling

The test sample is prepared according to IEC 62321-2. For solid materials the particle size should be less than 200 μm . During preparation of the test sample the use of brominated polymers should be avoided. Drying the laboratory sample may be carried out for homogenization purposes if the sample, according to the accuracy of the method, contains only negligible amounts of bromine compounds volatile at the temperature intended for the drying process. Dry matter is determined according to EN 14346 [4] on a separate sub-sample (the result will be used for calculation).

Heterogeneous moist or paste like samples may be mixed with aluminium oxide (A.3.f)) until granular material is obtained and then reduced to a granular powder, preferably with a particle size less than 200 μm . In this case, the ratio of aluminium oxide to sample should be incorporated into the calculation of the bromine content and burning aids should be added if necessary.

A.6 Procedure

A.6.1 General

Before each series of determinations, a blank and quality check have to be carried out. Blank test is performed by quantifying the blank solution (5 g)) which is prepared by following exactly the same procedure described above but without actual sample.

Alternately running samples high and low in bromine content should be avoided whenever possible as it is difficult to rinse the last traces of ions from the internal surfaces of the apparatus and a tendency for residual elements to carry over from sample to sample has been observed. When a sample high in bromine content has preceded a sample low in concentration, the test on the second sample should be repeated and one or both of the low values thus obtained should be considered suspect if they do not fall within the limits of repeatability of this method. It is good practice to insert a blank between each sample, unless the series of samples being analyzed has similar expected concentrations. When the composition or homogeneity of the sample is unknown, it is better to carry out the analysis in duplicate or triplicate and report the mean result from all determinations.

In case of significant carry over, it is recommended to collect the exhaustion gases of the sample and the following blank sample in one absorption liquid.

A.6.2 Choice of the absorption solution

The combustion gases can be collected inside and/or outside the bomb in an absorption solution. Water is generally used when low concentrations of bromine are expected (usually, less than 10 g/kg). It is recommended to add 0,5 ml of hydrogen peroxide solution (A.3 b)) to the absorption solution.

Alkaline solution should be used for high contents of bromine, to ensure neutralization of the acid compounds produced. When ion chromatography is used for the determination of bromine, the absorption may be the mobile phase e.g. the carbonate/bicarbonate solution described in A.3 c).

A.6.3 Preparation of the bomb

The bomb is prepared according to the manufacturer's instructions and the free ends of the firing wire (A.4 c)) attached to the electric terminals of the ignition circuit (A.4 d)). If using an absorption solution inside the bomb, add 10 ml of this absorption solution (A.3 c)) with or without A.3 b) wetting the sides of the bomb (A.4 a)).

The sample cup should not be in contact with the absorption solution. Depending on the bomb design, it may be necessary to add less than 10 ml of the absorption solution.

A.6.4 Combustion

Depending on its bromine content, the amount of element present and on the end determination method, weigh 0,05 g to 1 g of the sample, (to the nearest 0,1 mg) into the sample cup (A.4 b)). Samples that burn with difficulty (e.g. mineral samples or samples with high water content), may require the addition of a burning aid (A.3 e)). Liquid samples may be weighed in a capsule (A.3 h)). To avoid swirling up of the sample when filling the bomb with oxygen, powdery samples may be covered with inert material (e.g. aluminium oxide (A.3 g)) or soaked with burning aid (A.3 e)), depending of their bromine content. Depending on the type of the bomb, the total sample mass plus enhancer should not exceed 1 g to 1,5 g to avoid dangerous high pressure and possible rupturing the bomb.

The combined energy from sample and enhancer is not important to recover bromine from the sample compounds. Hence it may be necessary to optimize the enhancer/sample amount ratio. Place the sample cup in position and arrange the firing wire (A.4 c)) so that it will be just in contact with the sample but not touching the sample cup (A.4 b)).

NOTE Some operators use nylon thread or cotton wick and loop it around the wire so that its ends immerse directly in the liquid sample or are in contact with the solid sample.

Assemble the bomb and tighten the cover securely. Admit oxygen (A.3 d)) carefully (to avoid blowing the sample from the cup) to a pressure below the safety pressure specified by the manufacturer. Connect the terminals to the open electrical circuit. Close the circuit to ignite the sample. Let the bomb cool to ambient temperature, e.g. in a water bath.

A.6.5 Collection of the bromine

When relatively high levels of bromine (e.g. over 20 g/kg) are expected, and/or when there is no absorption solution inside the bomb, connect the exit of the bomb to an absorption flask filled with 20 ml of the same absorption solution (A.3 c)) used in A.3 c) and release the pressure at a slow, uniform rate so that only small bubbles are observed in the absorption tube.

If high levels of bromine are expected, it is highly recommended to measure a blank value between the samples.

The volume of the absorption solution depends on the type and volume of the absorption flask. In the other cases, this collection of combustion gases in the absorption flask is not necessary and it is possible to release the pressure quickly. Open the bomb and examine the content: if traces of sooty deposits are found, discard the determination and repeat again with burning aid and/or with a smaller test portion. If pink vapors are seen, discard the determination and repeat using precautions to trap all the iodine (e.g. smaller test portion and/or addition of ascorbic acid). Rinse the interior of the bomb, terminals, inner surface of the bomb cover and the sample cup thoroughly with 20 ml of absorption solution (see A.6.2).

Some oxygen bombs are connected to a dematerialized water supply, which enables automatic rinsing of the bomb interior before opening. In this case, the rinsing water is pushed by weak overpressure out of the bomb and combined with the absorption solution. Transfer the solution into a volumetric flask. Dilute to the mark with water (A.3 a)) or absorption solution (A.3 c)). The choice of the final volume depends on the concentration of the bromine as well as on the final method used for analysis.

A.6.6 Cleaning procedure

If necessary, remove any residual fuse wire from the terminals and the cup. Using hot water, rinse the interior of the bomb, sample cup, terminals and the inner surface of the bomb cover. Thoroughly rinse the bomb, cover and cup with water (A.3 a)).

A.7 Ion chromatographic analysis

See 8.2 to 8.6.

A.8 Calculation

Calculate the bromine content in g/kg of waste using Equation (A.1):

$$X = (C \times V) / 1\,000\,m \quad (\text{A.1})$$

where

X is the bromine content in the test sample in grams per kilogram (g/kg);

C is the concentration expressed in milligram per litre (mg/l) of this bromine in the absorption solution;

V is the final volume of the absorption solution, expressed in milliliters (ml);

m is the mass of the test portion, expressed in grams (g).

If the sample contains inert materials, e.g. aluminium oxide, which has been added during sample preparation, the ratio of this addition should be incorporated into the calculation.

The element content resulting from Equation (A.1) is calculated on a dry matter basis according to Formula (A.2):

$$X_d = X \times 100/W_{dw} \quad (\text{A.2})$$

where

X_d is the bromine content calculated on dry matter in grams per kilogram (g/kg);

W_{dw} is the dry matter of the original sample, according to Clause A.5, as mass fraction in per cent (%).

These results may be also calculated and reported in milligram per kilogram (mg/kg) or in a mass fraction of %. Bromine content is usually determined on an undried sample but is always reported on dry matter.

A.9 Quality assurance and control and test report

Information on control measurements and on the test report are given in Clauses 11 and 12.

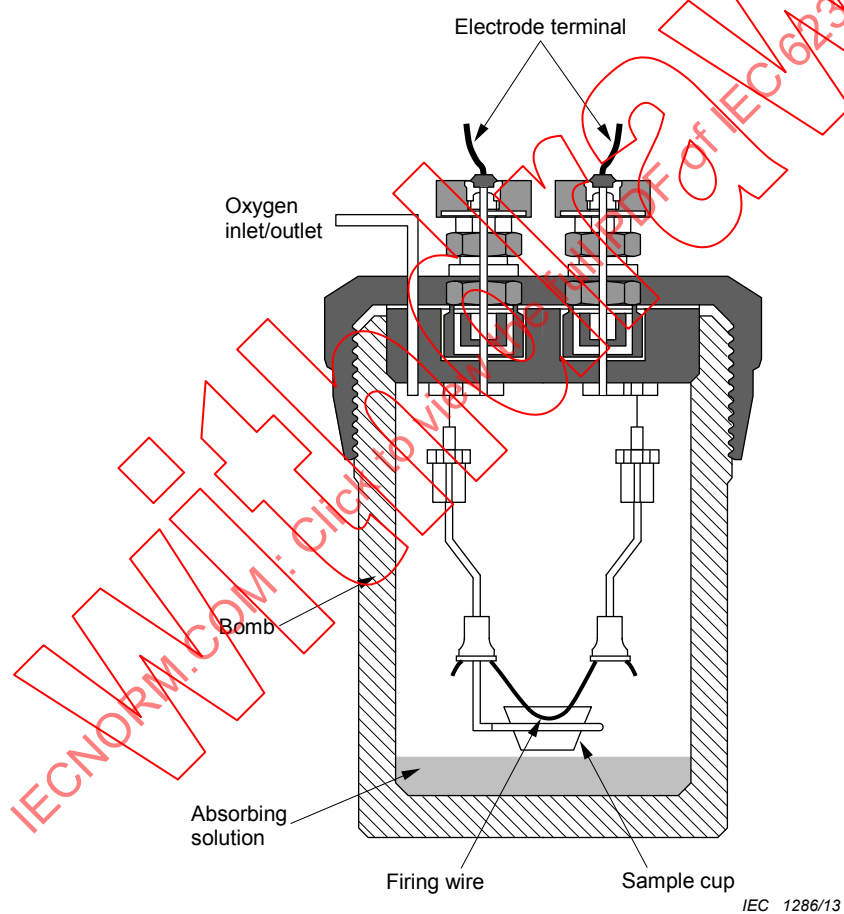


Figure A.1 – Example of the oxygen bomb combustion device

Annex B (informative)

Oxygen flask combustion-ion chromatography

B.1 General

This annex specifies a combustion method for screening of bromine contents in materials by combustion in a closed system containing oxygen (oxygen flask combustion (Schoeniger flask)), and the subsequent analysis of the combustion product using different analytical techniques.

The method is applicable to solid, pasty and liquid samples containing more than 0,25 g/kg of bromine content. The limit of detection depends on the element, matrix and determination technique used. Insoluble bromine present in the original sample or produced during the combustion step is not completely determined by this method.

B.2 Principle

The sample is oxidized by combustion in a closed system (heavy walled glass flask – Schoeniger apparatus – filled with oxygen). Bromine containing compounds are converted to bromides which are absorbed and/or dissolved in an absorption solution. Several methods may be used for determining the bromine concentrations in the absorption solution.

It uses a smaller amount of sample and therefore needs more attention on the homogenization. In general, it is applicable for concentrations over 250 mg/kg, depending on the matrix and determination technique.

B.3 Reagents and materials

The following reagents and materials apply:

- a) filter paper wrappers, e.g. 3 cm × 3 cm with a 3,5 cm × 1 cm extension (see Figure B.2);
- b) all other reagents and control mixtures are mentioned in Clause A.3.

B.4 Apparatus

The following apparatus shall be used:

- a) combustion flask, chemically resistant heavy-walled, 500 ml to 1 000 ml Erlenmeyer flask equipped with a slightly enlarged neck, fitted with a standard-taper ground-glass stopper;
- b) platinum gauze sample carrier sealed into another standard taper ground glass stopper (see Figure B.1);
- c) usual laboratory equipment, homogenization devices (e. g. mixers, stirrers, grinders, mills), analytical balance (accurate at least to 0,1 mg), etc.;
- d) safety precautions.

The flask shall not contain any residue or vapors of organic solvents used for rinsing and drying. If these materials are present, a violent explosion may take place when the burning filter paper is introduced. After inserting the flaming paper into the flask, the stopper shall be held securely. A slight pressure drop inside the flask during the initial stage of burning normally happens, while a slight vacuum is formed after complete absorption of the combustion products.

Combustion shall be carried out under a fume hood and the operator must wear safety goggles and gloves.

B.5 Sampling

B.5.1 General

The test sample is prepared according to IEC 62321-2. Between 10 mg and 50 mg of homogeneous (or homogenized) sample are weighed to the nearest 0,1 mg. The weighed sample shall contain not more than 10 mg to 20 mg of bromine.

B.5.2 Solid and paste-like samples

Fold the filter paper (B.3 a)) used for wrapping the sample to form a boat as shown in Figure B.2. Wait several minutes before weighing to allow the filter paper to equilibrate to the conditions of humidity of the room and record the tare weight to 0,1 mg. Using a small spatula, place the estimated amount of sample on the tared paper and reweigh to 0,1 mg. Then, using the spatula, fold the filter paper as shown in Figure B.2. Squeeze the packed filter with clean tweezers.

Place the sample in the platinum sample carrier (B.4 b)).

B.5.3 Liquid samples

Placing small-size drops on the paper, introduce the estimated amount of sample into a tared capsule (A.3 h)) containing a small piece of folded filter paper. Immediately re-weigh the capsule to 0,1 mg. Wrap the capsule in the filter paper (B.3 a)) as in the case of solid samples and insert in the platinum sample carrier (B.4 b)).

B.6 Procedure

B.6.1 General

Before each series of determinations, a blank and quality check shall be carried out. Blank test is performed by quantifying the blank solution (5 g)) which is prepared by following exactly the same procedure described above without actual sample.

Running samples alternately high and low in bromine content should be avoided whenever possible as it is difficult to rinse the last traces of ions from the internal surfaces of the apparatus and a tendency for residual elements to carry over from a sample to the next sample has been observed. When a sample high in bromine content has preceded a sample low in concentration, the test on the second sample should be repeated and one or both of the low values thus obtained should be considered suspect if they do not fall within the limits of repeatability of this method. It is good practice to insert a blank between each sample, unless the series of samples being analysed has similar expected concentrations. When the composition or homogeneity of the sample is unknown, it is better to carry out the analysis in duplicate or triplicate and report the mean result from all determinations.

In case of significant carry-over of the analyte, it is recommended to collect the exhaustion gases of the sample and the following blank sample in one absorption liquid.

B.6.2 Choice of the absorption solution

See A.6.2.

B.6.3 Combustion

Add 10 ml of absorption solution (5 k)) into the combustion flask (B.4 a)). Flush the flask with oxygen for 1 min, keeping the gas delivery tube near the bottom of the flask to displace the air. Stopper the flask with the regular standard stopper.

While observing safety precautions, ignite the filter paper packet containing the sample, remove the regular stopper, and quickly replace it by inserting the stopper (B.4 b)) with the burning paper into the flask. Immediately invert the stoppered flask so that the absorbing liquid forms a tight seal around the stopper.

NOTE Systems with electrical remote ignition are also applicable.

As shown in Figure B.1, the flask shall be held so that the open part of the platinum sample carrier faces upward so that the sample cannot fall out during combustion. After the combustion is complete, allow the inverted flask to cool for 1 min, and then vigorously shake it for 3 min to absorb the combustion products. Allow to stand for 5 min in the normal position. Carefully pipette 10 ml of the absorption solution (5 k)) into the neck-well of the flask. Lift the stopper slightly to allow the liquid to be sucked into the flask. Then let the stoppered flask gently cool for 15 min. Transfer the contents of the flask into a volumetric flask, dilute to the mark with water (A.3 a)) or absorption solution (5 k)). The choice of the final volume depends on the expected concentration of the solution and on the end method of analysis.

B.7 Ion chromatographic analysis, calculation, quality assurance and control and test report

See Clauses A.7 and A.8.

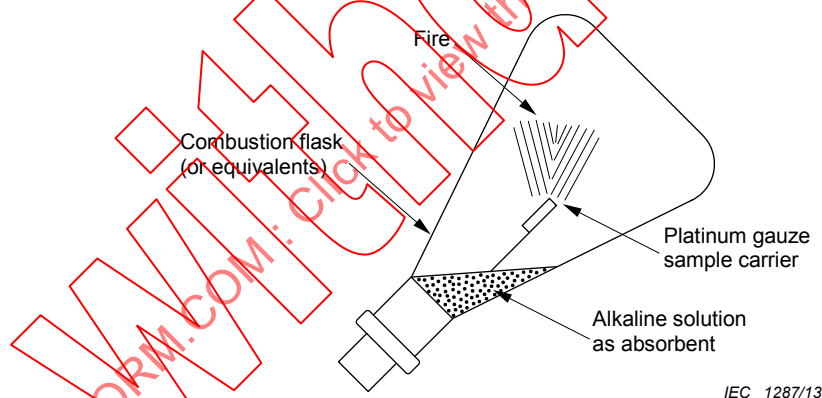


Figure B.1 – Example of the oxygen flask combustion device

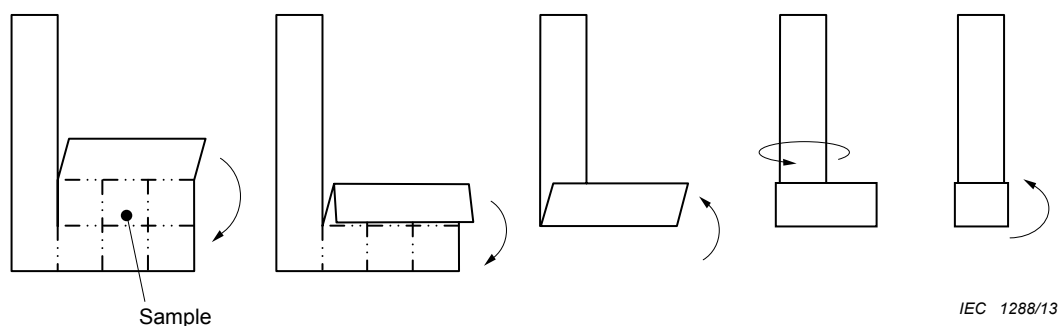


Figure B.2 – Example of wrapping of sample

Annex C (informative)

Example of a combustion device and IC system

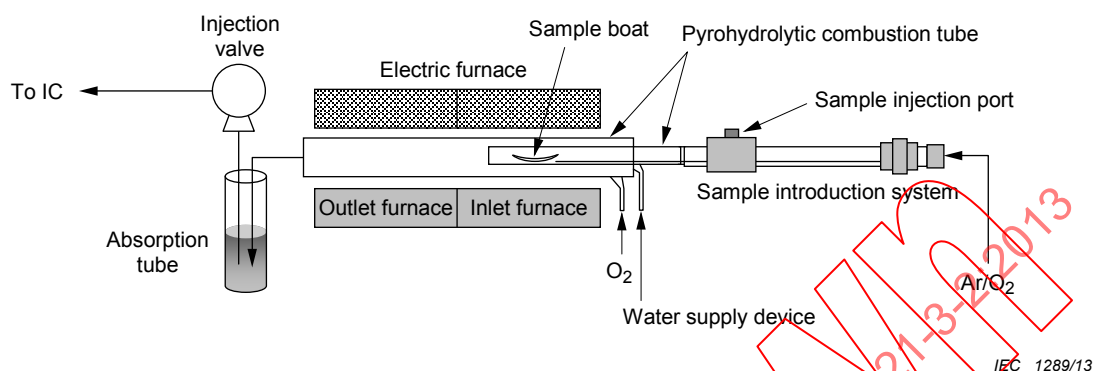


Figure C.1 – Example of a combustion device connected to IC

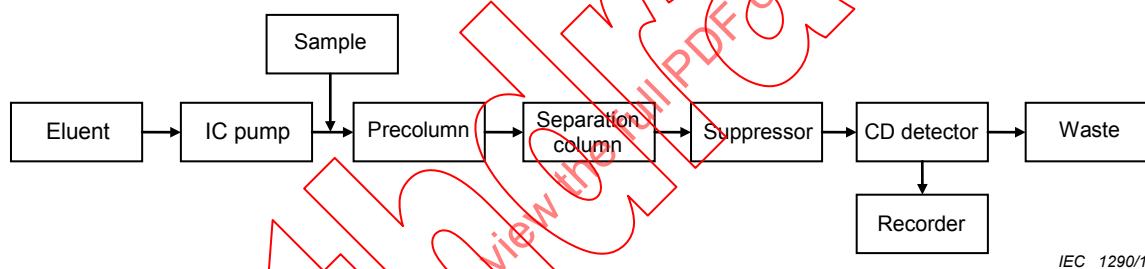


Figure C.2 – Example of ion chromatographic system

Annex D (informative)

Results of international interlaboratory study #4A (IIS 4A)

Table D.1 – Mean results and recovery rates for total bromine obtained in the IIS4A study using C-IC

Sample number	Sample description	Certified value of Br mg/kg	Mean result of Br mg/kg	Standard deviation mg/kg	Recovery rate ^a %	Range of recovery rate %	Total number of data sets ^b	Number of data sets used
IIS4A-04	KRISS CRM 113-01-015 (acrylonitrile butadiene styrene)	890	896	47,2	101	90 – 111	10	9
IIS4A-07	ERM CRM 680 k (poly ethylene)	96	95	6,9	99	84 – 112	10	10

^a Recovery rate is defined as the ratio of the actually measured concentration of analyte to the expected one, and multiplied by 100. In other words it illustrates inaccuracy of the results.

^b Each data set typically represents three replicate analyses of the sample.

Table D.2 – Statistical total bromine data for IIS 4A results using C-IC

Sample	Parameter	m mg/kg	V mg/kg	N	s(r) mg/kg	r mg/kg	s(R) mg/kg	R mg/kg
IIS4A-04	Br	896,2	890	25	12,14	34,00	49,10	137,49
IIS4A-07	Br	94,8	96	27	2,14	6,01	6,78	18,97

where

m is the arithmetic mean of test results

V is the expected value

N is the number of accepted results

s(r) is the repeatability standard deviation

r is the repeatability limit

s(R) is the reproducibility standard deviation

R is the reproducibility limit

Annex E

(informative)

Additional results of TG 3-2 test

Table E.1 – Mean results and recovery rates for total bromine obtained in the TG 3-2 internal test study by using C-IC

Sample number	Sample description	Certified value of Br mg/kg	Mean result of Br mg/kg	Standard deviation mg/kg	Recovery rate ^a %	Range of recovery rate %	Total number of data sets ^b	Number of data sets used
TG 3-2-01	KRISS CRM 113-01-013 (acrylonitrile butadiene styrene)	124,4	120	8,0	97	80 - 104	10	10
TG 3-2-02	KRISS CRM 113-01-015 (acrylonitrile butadiene styrene)	890	872	55,3	98	89 - 107	10	10
TG 3-2-03	EMC (epoxy molding compound)	195	178	13,0	91	82 - 99	9	9
TG 3-2-04	EMC (epoxy molding compound)	976	902	82,4	92	79 - 102	9	9

^a Recovery rate is defined as the ratio of the actually measured concentration of analyte to the expected one, and multiplied by 100. In other words it illustrates inaccuracy of the results.

^b Each data set typically represents three replicate analyses of the sample.

Table E.2 – Mean results and recovery rates for total bromine obtained in the TG 3-2 internal test study by using oxygen bomb-IC

Sample number	Sample description	Certified value of Br mg/kg	Mean result of Br mg/kg	Standard deviation mg/kg	Recovery rate ^a %	Range of recovery rate %	Total number of data sets ^b	Number of data sets used
TG 3-2-01	KRISS CRM 113-01-013 (acrylonitrile butadiene styrene)	124,4	113	10,7	91	80 -107	8	8
TG 3-2-02	KRISS CRM 113-01-015 (acrylonitrile butadiene styrene)	890	788	73,8	89	81 – 101	10	8
TG 3-2-03	EMC (epoxy molding compound)	195	146	18,7	75	58 – 85	8	8
TG 3-2-04	EMC (epoxy molding compound)	976	736	60,9	75	64 – 83	8	8

^a Recovery rate is defined as the ratio of the actually measured concentration of analyte to the expected one, and multiplied by 100. In other words it illustrates inaccuracy of the results.

^b Each data set typically represents three replicate analyses of the sample.

Annex F (informative)

Additional validation data

**Table F.1 – General conditions for the combustion furnace
and the absorption solution**

Parameters	Conditions
Temperature of combustion furnace	900 °C to 1 100 °C
Flow rate of oxygen	400 ml/min
Flow rate of argon	200 ml/min
Flow rate of water	0,01 ml/min to 0,04 ml/min
Amount of absorption solution	10 ml to 20 ml

**Table F.2 – Additional information – Difference in sample sizes and
measured bromine values in solder paste with burning aid (WO₃ powder)**

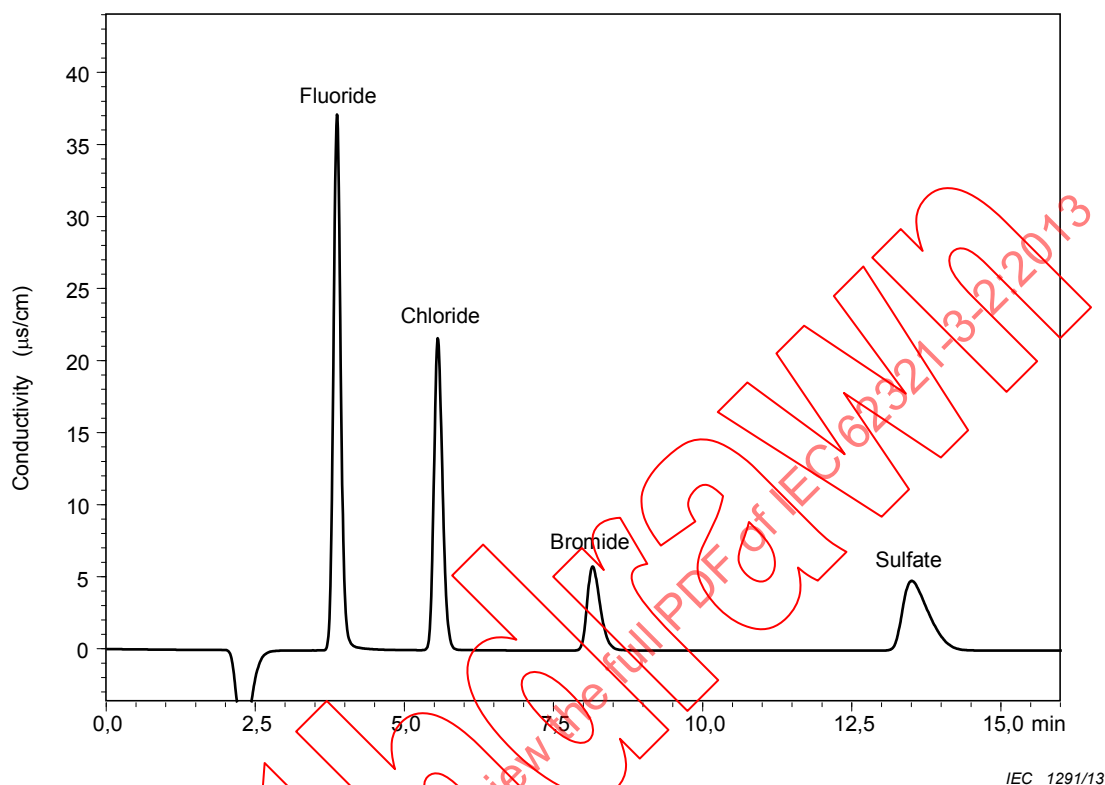
Amount of sample mg	IC results of bromine mg/kg
7,9	1 670
18,3	1 672
36,1	1 794
55,6	1 788
72,8	1 824
93,5	1 833

**Table F.3 – Additional information – Difference in combustion temperatures
and measured bromine values in solder paste with burning aid (WO₃ powder)**

Combustion temperature Inlet (°C) / Outlet (°C)	Amount of sample mg	IC results of bromine mg/kg
500/500	38,5	880
600/600	36,9	1 461
700/700	40,3	1 573
800/800	36,8	1 708
900/900	38,0	1 728
1 000/1 000	37,9	1 760
1 000/1 100	36,1	1 794

Annex G (informative)

Additional IC data



**Figure G.1 – Example of a chromatogram of the standard solution
(4 mg/kg of each standard) by IC**

Table G.1 – Typical operating conditions for IC

Parameters	Conditions
Analytical column	Anion exchange column (4 mm × 250 mm)
Eluent	1,8 mmol/l Na_2CO_3 /1,7 mmol/l NaHCO_3
Flow rate	1,0 ml/min
Injection volume	100 μl
Detection	Conductivity (with suppressor)

Table G.2 – Example of calibration solutions for IC

No.	Concentration of calibration standard solutions (Br) mg/l	Peak area of calibration standard solutions (Br) $\text{iS} \cdot \text{min}$	Peak height of calibration standard solutions (Br) iS
1	0,5	0,129	0,722
2	1,0	0,296	1,640
3	2,0	0,608	3,347
4	4,0	1,283	6,800
5	8,0	2,646	13,164

Bibliography

- [1] ISO 5725-1:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definitions*
- [2] United States Environmental Protection Agency (EPA), *EPA SW-846, Chapter 1, Quality Control*
- [3] ISO 6206:1979, *Chemical products for industrial use – Sampling – Vocabulary*
- [4] EN 14346, *Characterization of waste – Calculation of dry matter by determination of dry residue or water content*

Additional non-cited references

IEC 60754-2, *Test on gases evolved during combustion of materials from cables – Part 2: Determination of acidity (by pH measurement) and conductivity*

ISO 5667-1, *Water quality – Sampling – Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*

ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*

ASTM D 808, *Standard test method for chlorine in new and used petroleum products (bomb method)*

ASTM D 4327, *Test method for anions in water by chemically suppressed ion chromatography*

ASTM D 7359, *Standard test method for total fluorine, chlorine and sulfur in aromatic hydrocarbons and their mixtures by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection (combustion ion chromatography-CIC)*

EN 14346, *Characterization of waste – Calculation of dry matter by determination of dry residue or water content*

EN 14582, *Characterization of waste-halogen and sulfur content-oxygen combustion in closed system and determination methods*

EN 15002, *Characterization of waste – Preparation of test portions from the laboratory sample*

JEITA ET-7304A, *Definition of halogen-free soldering materials*

KS M 0180, *Standard test method for halogen (F, Cl, Br) and sulfur content by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection (combustion ion chromatography-CIC)*

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	34
INTRODUCTION	36
1 Domaine d'application	37
2 Références normatives	37
3 Termes, définitions et abréviations	38
3.1 Termes et définitions	38
3.2 Abréviations	39
4 Principe	39
4.1 Vue d'ensemble	39
4.2 Principe de l'essai	40
5 Réactifs et matériaux	40
6 Appareils	41
7 Échantillonnage	43
8 Mode opératoire	43
8.1 Combustion	43
8.2 Analyse d'IC (Chromatographie d'ionisation, en anglais: «Ion chromatography»)	43
8.3 Essai témoin	44
8.4 Nettoyage et réétalonnage	44
8.5 Étalonnage	44
8.6 Mesure de l'échantillon	44
8.7 Interférence	44
9 Calcul	45
10 Justesse	45
11 Assurance qualité et contrôle de la qualité	45
11.1 Généralités	45
11.2 Limites de détection (LOD) (en anglais: «Limit of detection») et limites de quantification (LOQ) (en anglais: «Limit of quantification»)	46
12 Rapport d'essai	47
Annexe A (informative) Combustion-chromatographie d'ionisation d'une bombe à oxygène	48
Annexe B (informative) Combustion-chromatographie d'ionisation d'une fiole à oxygène	54
Annexe C (informative) Exemple de dispositif de combustion et de système d'IC (Chromatographie d'ionisation, en anglais: «Ion chromatography»)	58
Annexe D (informative) Résultats de l'étude internationale Interlaboratoires #4A (IIS 4A)	59
Annexe E (informative) Résultats supplémentaires de l'essai TG 3-2	60
Annexe F (informative) Données de validation supplémentaires	62
Annexe G (informative) Données supplémentaires d'IC (Chromatographie d'ionisation, en anglais: «Ion chromatography»)	63
Bibliographie	64
Figure 1 – Exemple de dispositif de combustion de la bombe à oxygène	53
Figure B.1 – Exemple de dispositif de combustion de la fiole à oxygène	56

Figure B.2 – Exemple d'enveloppement de l'échantillon	57
Figure C.1 – Exemple de dispositif de combustion relié à l'IC	58
Figure C.2 – Exemple de système de chromatographie d'ionisation	58
Figure G.1 – Exemple de chromatographe de la solution étalon (4 mg/kg de chaque étalon) par IC.....	63
Tableau 1 – Plages de concentration de brome soumises à l'essai par C-IC dans divers matériaux	37
Tableau 2 – Critères d'acceptation des éléments pour le contrôle de la qualité	46
Tableau 3 – Valeurs de t de Student utilisées pour le calcul de la limite de détection de la méthode ($*MDL = t \times s_{n-1}$).....	47
Tableau D.1 – Résultats moyens et taux de récupération pour le brome total obtenu dans l'étude IIS4A en utilisant une C-IC (Combustion – Chromatographie d'ionisation, en anglais: «Combustion – Ion chromatography»).....	59
Tableau D.2 – Données statistiques de brome total pour les résultats IIS 4A en utilisant le C-IC.....	59
Tableau E.1 – Résultats moyens et taux de récupération pour le brome total obtenu dans l'étude d'essai interne TG 3-2 en utilisant le C-IC	60
Tableau E.2 – Résultats moyens et taux de récupération pour le brome total obtenu dans l'étude d'essai interne TG 3-2 en utilisant la bombe d'oxygène d'IC	61
Tableau F.1 – Conditions générales pour le four de combustion et la solution d'absorption.....	62
Tableau F.2 – Informations supplémentaires – Différence de tailles d'échantillons et valeurs de brome mesurées dans de la pâte de soudure avec une aide à la combustion (poudre de WO ₃)	62
Tableau F.3 – Informations supplémentaires – Différence de températures de combustion et valeurs de brome mesurées dans de la pâte de soudure avec une aide à la combustion (poudre de WO ₃).....	62
Tableau G.1 – Conditions de fonctionnement types pour l'IC.....	63
Tableau G.2 – Exemple de solutions d'étalonnage pour IC.....	63

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 3-2: Méthodes d'essai – Brome total dans les polymères et les produits électriques par Combustion – Chromatographie d'ionisation

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 62321-3-2 a été établie par le comité d'études 111 de la CEI: Normalisation environnementale pour les produits et les systèmes électriques et électroniques.

Elle a le statut d'une norme horizontale conformément au Guide 108 de la CEI.

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

Cette première édition de la CEI 62321-3-2 introduit un nouvel article dans la série CEI 62321.

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 sont 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
111/300/FDIS	111/310/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, présentées 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.

INTRODUCTION

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

L'utilisation de certaines substances (par exemple le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et les diphenyléthers polybromés (PBDE)) dans les produits électrotechniques est une source d'inquiétude dans la législation régionale actuelle et proposée.

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 problématiques dans les produits électrotechniques.

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 3-2: Méthodes d'essai – Brome total dans les polymères et les produits électriques par Combustion – Chromatographie d'ionisation

1 Domaine d'application

La Partie 3-2 de la CEI 62321 définit l'analyse par détection du brome total (Br) dans des matériaux homogènes que l'on trouve dans les polymères et les produits électroniques en utilisant la technique analytique de combustion de la chromatographie d'ionisation (C-IC).

Cette méthode d'essai a été évaluée pour l'ABS (acrylonitrile butadiène styrène), l'EMC (composé de moulage époxy) et le PE (polyéthylène) dans les plages de concentration indiquées dans le Tableau 1.

L'utilisation de cette méthode pour d'autres types de matériaux ou plages de concentration en dehors de celles qui sont spécifiées ci-dessous n'a pas été évaluée.

**Tableau 1 – Plages de concentration de brome soumises
à l'essai par C-IC dans divers matériaux**

Substance/élément	Brome			
Paramètre	Unité de mesure mg/kg	Milieu/matériau soumis à l'essai		
		ABS	EMC	PE
Concentration ou plage de concentrations vérifiée par essai		124 à 890	195 à 976	96

Cette norme n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité, s'il y a lieu, associés à son utilisation. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de la présente norme de déterminer les pratiques de sécurité et de santé appropriées et de déterminer l'applicabilité des limitations réglementaires avant utilisation.

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 60754-1:2011, *Essai sur les gaz émis lors de la combustion des matériaux des câbles – Partie 1: Détermination de la quantité de gaz acide halogéné*

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

¹ À publier.

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

CEI 62321-3-1, *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques – Partie 3-1: Méthodes d'essai – Du plomb, du mercure, du cadmium, du chrome total et du brome total dans les produits électrotechniques par spectrométrie par fluorescence X²*

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

ISO 8466-1, *Qualité de l'eau – Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance – Partie 1: Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage*

ISO/DIS 10304-1:2006, *Qualité de l'eau – Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide – Partie 1: Dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate*

3 Termes, définitions et abréviations

3.1 Termes et définitions

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

3.1.1

exactitude

étroitesse de l'accord entre le résultat d'essai et la valeur de référence acceptée

Note 1 à l'article: Le terme exactitude, lorsqu'il est appliqué à un ensemble de résultats d'essai, concerne une combinaison de composantes aléatoires et d'une erreur systématique commune ou composante de biais.

[ISO 5725-1:1994, définition 3.6] [1]

3.1.2

échantillon de contrôle de laboratoire

matrice connue, ponctuelle de composé(s) représentant les analytes cibles, utilisée pour documenter une performance de laboratoire

[Fondé sur l'US EPA SW-846] [2]

3.1.3

limite de répétabilité

valeur inférieure ou égale à celle à laquelle la différence absolue entre deux résultats d'essai obtenus dans des conditions de répétabilité peut être espérée avec une probabilité de 95 %

Note 1 à l'article: Le symbole utilisé est r .

[ISO 5725-1:1994, définition 3.16]

3.1.4

limite de reproductibilité

valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essai obtenus sous des conditions de reproductibilité

Note 1 à l'article: Le symbole utilisé est R .

² A publier.

[ISO 5725-1:1994, définition 3.20]

3.1.5

échantillon d'essai

échantillon préparé à partir de l'échantillon de laboratoire et à partir duquel les prises d'essai seront prélevées

[ISO 6206:1979, définition 3.2.13] [3]

3.1.6

prise d'essai

quantité de matière prélevée dans l'échantillon pour essai (ou, s'il est identique, dans l'échantillon pour laboratoire) et sur laquelle est effectivement effectuée l'essai ou l'observation [ISO 6206:1979, définition 3.2.14]

3.2 Abréviations

Abr.	Français	Anglais
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène	Acrylonitrile butadiene styrene
CCV	Poursuite de la vérification de l'étalonnage	Continuing calibration verification
CD	Détecteur de conductivité	Conductivity detector
C-IC	Combustion – Chromatographie d'ionisation	Combustion – Ion chromatography
EMC	Composé de moulage époxy	Epoxy molding compound
IC	Chromatographie d'ionisation	Ion chromatography
IS	Étalon interne	Internal standard
IUPAC	Union Internationale de Chimie pure et appliquée	International Union of Pure and Applied Chemistry
KRISS	--	Korea Research Institute of Standards and Science
LCS	Échantillon de contrôle de laboratoire	Laboratory control sample
LOD	Limite de détection	Limit of detection
LOQ	Limite de quantification	Limit of quantification
MDL	Limite de détection de la méthode	Method detection limit
PBBs	Diphényles polybromés	Polybrominated biphenyls
PBDEs	Polybromodiphényléthers	Polybrominated diphenyl ethers
PE	Polyéthylène	Polyethylene
PP	Polypropylène	Polypropylene
XRF	Spectrométrie de fluorescence X	X-Ray fluorescence spectroscopy
US EPA	--	United States Environmental Protection Agency

4 Principe

4.1 Vue d'ensemble

Le concept de «détection» a été élaboré pour diminuer le nombre d'essais. Exécutée comme prédécesseur de tout autre analyse d'essai, le principal objectif de la détection est de déterminer rapidement si la partie ou section détectée d'un produit:

- contient une certaine substance à une concentration significativement supérieure à sa ou ses valeurs choisies comme critère et peut donc être estimée comme inacceptable;
- contient une certaine substance à une concentration significativement inférieure à sa ou ses valeurs choisies comme critère et peut donc être estimée comme acceptable;

contient une certaine substance à une concentration suffisamment proche de la valeur ou des valeurs choisies comme critère pour que lorsque l'on considère toutes les erreurs de mesure et facteurs de sécurité possibles, aucune décision définitive ne peut être prise concernant l'absence ou la présence acceptable d'une certaine substance, et une action de suivi peut donc être nécessaire, incluant une analyse complémentaire utilisant des modes opératoires d'essai de vérification.

Cette méthode d'essai est spécifiquement conçue pour détecter le brome (Br) dans les polymères et les circuits électroniques des produits électrotechniques. La CIC donne des informations concernant la quantité totale de brome présent dans l'échantillon, mais n'identifie pas les composés ou les états de valence du brome. On doit donc prêter une attention particulière à la détection du brome, les résultats ne représentant que la quantité totale de brome présent. La présence de retardateurs de flamme bromés, PBB ou PBDE doit être confirmée par un mode opératoire d'essai de vérification. Lorsque cette méthode est appliquée à des produits électroniques «en l'état» qui, de par la nature même de leur conception, ne sont pas uniformes, l'interprétation des résultats doit faire l'objet d'une attention toute particulière.

4.2 Principe de l'essai

Un échantillon de poids ou de volume connu est disposé dans une nacelle et introduit à une vitesse contrôlée dans un tube de combustion à haute température. L'échantillon est ensuite brûlé dans un environnement pyrohydrolytique riche en oxygène. Les sous-produits gazeux de l'échantillon brûlé sont piégés dans un milieu d'absorption où le bromure d'hydrogène (HBr) formé pendant la combustion se dissocie en son ion Br⁻ respectif. Une aliquote de volume connu de la solution d'absorption est ensuite injectée manuellement ou automatiquement dans un chromatographe d'ionisation (IC) au moyen d'un simple robinet d'injection. Les anions d'halogénure, incluant des bromures, sont séparés en bandes d'élution individuelles sur la colonne de séparation de l'IC. La conductivité de l'éluant est réduite au moyen d'un dispositif de suppression d'anions avant le détecteur de conductivité du chromatographe d'ionisation, où les anions d'intérêt sont mesurés. La quantification du brome dans l'échantillon brûlé d'origine est réalisée en étalonnant le système au moyen d'une série d'étalons contenant des quantités de bromure connues, puis en analysant les échantillons inconnus dans les mêmes conditions que les étalons. Le système combiné de combustion pyrohydrolytique suivi de la détection par chromatographie d'ionisation est appelé combustion-chromatographie d'ionisation (C-IC).

5 Réactifs et matériaux

AVERTISSEMENT – Toutes les précautions reconnues concernant la santé et la sécurité doivent être effectivement prises lors de l'exécution des opérations spécifiées dans la présente Norme internationale. Ne pas tenir compte des directives contenues dans la présente Norme internationale, ou celles du fabricant des dispositifs, peut conduire à des blessures ou à des dommages matériels.

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue. Peser les réactifs avec une précision de $\pm 1\%$ de la masse nominale, sauf indication contraire. On peut considérer que les réactifs mentionnés en 5 b) et 5 g) à 5 k) sont des exemples représentatifs pour la préparation des éluants (5 i)).

- a) Eau, conforme à la qualité 1, comme défini dans l'ISO 3696.
- b) Peroxyde d'hydrogène, fraction massique de 30 %, (H₂O₂).

Le peroxyde d'hydrogène est très caustique, l'opérateur doit donc porter un masque visuel et des gants et il doit travailler sous une hotte à fumées lorsqu'il manipule ce réactif. Puisque cette méthode utilise un gaz (oxygène) à haute température et à haute pression, l'opérateur doit prendre des précautions.

- c) Laine de quartz, de qualité fine ou un autre milieu approprié.
- d) Argon, gaz porteur, minimum 99,9 %.

Des épurateurs sont recommandés, pour assurer l'élimination des confinements, par exemple des filtres d'humidité (tamis moléculaire) et à pièges d'hydrocarbures (charbon de bois activé ou équivalent).

- e) Oxygène, gaz de combustion, minimum 99,6 %.
- f) Aides à la combustion, oxyde de tungstène (WO_3) ou oxyde de fer (Fe_3O_4), etc. Il convient que les dimensions minimales des particules des aides à la combustion soient inférieures à 50 μm .
- g) Solution témoin, remplir une fiole jaugée (par exemple une fiole de 100 ml) avec de l'eau (5 a)).
- h) Solutions étalons.

On utilise des étalons certifiés provenant de sources commerciales, ou des étalons préparés en laboratoire, contenant les éléments d'intérêt aux concentrations d'intérêt. En fonction des concentrations attendues dans l'échantillon, on utilise la solution étalon pour préparer par exemple 5 à 10 solutions étalons distribuées aussi régulièrement que possible sur la gamme de travail attendue.

NOTE 1 La solution est préparée à partir d'un étalon primaire ou étalonnée par d'autres moyens.

NOTE 2 Un grand nombre de solutions étalons de référence pouvant être utilisées pour préparer des solutions étalons sont disponibles dans le commerce.

i) Éluants

Les éluants sont utilisés comme solvant pour séparer des matériaux en élution. Le choix de l'éluant dépend de la colonne et du détecteur choisis (chercher des conseils auprès du fournisseur de colonne). La préparation de l'éluant est effectuée comme spécifié dans l'ISO 10304-1:2006, 5.10.

- 1) Hydrocarbonate de sodium, NaHCO_3 .
- 2) Carbonate de sodium, Na_2CO_3 .
- 3) Hydroxyde de sodium, NaOH .
- 4) Hydroxyde de potassium, KOH .

j) Solution étalon interne (IS) (facultatif)

On peut utiliser un étalon interne pour corriger les erreurs analytiques.

Il convient que l'étalon interne utilisé dans la solution d'absorption ne contienne aucun des composants de l'échantillon et il convient de le choisir en se basant sur l'état de la colonne et de la phase mobile (par exemple, phosphate, acide citrique, acide oxalique, acide méthane-sulfonique, etc.)

- k) Solution d'absorption, utilisée pour quantifier le brome – 3 ml de H_2O_2 (5 b)) sont versés dans une fiole jaugée de 1 000 ml et de l'eau est ajoutée pour compléter, puis mélangée. Cette solution contient 900 mg/kg de H_2O_2 .
- l) Matériaux de référence – On peut utiliser un matériau de référence pour s'assurer que les taux de récupération du brome sont compris entre 90 % et 110 %. À cet effet, un matériau de référence certifié constitue le meilleur choix. Si aucun matériau de référence spécifié n'est disponible, un matériau de référence peut être préparé en mélangeant certaines quantités de composés de brome. Celui-ci peut être réalisé en mélangeant certaines quantités de composés de brome, en diluant avec de la cellulose ou des oxydes d'aluminium pour obtenir une concentration convenable, puis en pulvérisant le mélange pour l'homogénéiser.

6 Appareils

Les appareils suivants doivent être utilisés:

- a) balance; analytique, avec une sensibilité de 0,000 1 g (0,1 mg);
- b) ciseaux;

c) système de combustion – il est généralement constitué des composants suivants (voir Figure C.1):

- 1) auto-échantillonneur (facultatif) – un auto-échantillonneur est capable de délivrer précisément entre 1 mg et 100 mg d'échantillon dans la nacelle. L'auto-échantillonneur peut être utilisé tant que l'exactitude et les performances de la méthode ne sont pas dégradées;
- 2) nacelle – nacelle fabriquée en quartz, nickel, céramique, platine ou acier inoxydable;
- 3) système d'introduction de l'échantillon – le système comporte un accès d'échantillonnage pour introduire l'échantillon dans la nacelle et il est relié à l'entrée du tube de combustion pyrohydrolytique. Le système est parcouru par un gaz porteur inerte humidifié et il doit être capable de permettre l'analyse de la fourniture quantitative du matériau dans la zone d'oxydation pyrohydrolytique à une vitesse contrôlée et reproductible;
- 4) four électrique – il peut être chauffé entre 900 °C et 1 100 °C et comporte le tube à quartz installé à l'intérieur du dispositif et relié au matériel d'injection de l'échantillon. Il est donc conçu pour que le gaz de combustion de l'échantillon puisse être évacué sans perte;
- 5) tube de combustion pyrohydrolytique – le tube de combustion pyrohydrolytique est réalisé en quartz et il est construit de telle sorte que lorsque l'échantillon est brûlé en présence d'oxygène humidifié, les sous-produits de combustion parcourent la zone de combustion pyrohydrolytique humidifiée. L'extrémité d'entrée doit permettre d'introduire et de faire avancer pas à pas une nacelle dans la zone chauffée et doit comporter un bras latéral destiné à introduire le gaz porteur humidifié et l'oxygène. Le tube de combustion pyrohydrolytique doit avoir un grand volume et comporter une zone chauffée avec de la laine de quartz ou un autre milieu approprié fournissant une aire de surface suffisante pour que la combustion pyrohydrolytique complète de l'échantillon soit assurée. Dans le cas où l'échantillon contient du brome en forte concentration, il convient d'installer une colonne piège entre le tube d'absorption et le tube de combustion;
- 6) dispositif d'approvisionnement en eau – ce dispositif est capable de fournir de l'eau de qualité 1 (5-a) au tube de combustion à une vitesse contrôlée, suffisante pour fournir un environnement pyrohydrolytique;
- 7) tube d'absorption – il s'agit du tuyau en verre ayant une taille permettant de maintenir environ la moitié du volume total en ajoutant 10 ml à 20 ml d'eau dans la solution d'absorption. Celui-ci a une configuration telle que le tuyau de gaz d'évacuation du four chauffant est immergé dans la solution d'absorption pour absorber le gaz d'évacuation. Il a en outre une configuration telle que la solution d'absorption du chromatographe d'ionisation peut être injectée à travers le dispositif de raccordement. Pour empêcher une contamination par d'autres échantillons, il convient de laver le tube d'absorption après analyse des échantillons;

d) système de chromatographie d'ionisation – il est généralement constitué des composants suivants (voir Figure C.2):

- 1) réservoir d'éluant;
- 2) pompe d'IC;
- 3) système d'injection d'échantillon – incorporation d'une boucle d'échantillon de volume approprié (par exemple, 0,02 ml) ou d'un dispositif auto-échantillonneur;
- 4) précolonne ou colonne de protection;
- 5) colonne de séparation;
- 6) suppresseur;
- 7) détecteur de conductivité (CD);
- 8) dispositif d'enregistrement, par exemple, ordinateur, intégrateur.

7 Échantillonnage

L'échantillonnage doit être réalisé comme décrit dans la CEI 62321-2. Il convient d'effectuer l'échantillonnage de manière aléatoire et il convient que les segments recueillis représentent tout l'échantillon.

a) Échantillon solide

L'échantillon doit être coupé en petits morceaux (approximativement inférieurs à 3 mm × 3 mm) à l'aide de ciseaux (6 b)).

b) Échantillon liquide

Pour échantillonner un échantillon liquide, il convient d'effectuer l'échantillonnage après avoir rincé quelque temps l'intérieur de la pipette avec le liquide d'échantillonnage.

8 Mode opératoire

8.1 Combustion

Les procédures générales de combustion utilisant un four électrique sont décrites dans la CEI 60754-1:2011, Article 7 (Procédure d'essai).

- a) Après avoir suffisamment chauffé une nacelle dans le four électrique pour éliminer les contaminants, on pèse de 1 mg à 100 mg d'échantillon avec une précision de 0,1 mg et on les charge dans la nacelle. Si les échantillons sont difficiles à brûler (par exemple flux, pâte de soudure), on doit utiliser des aides à la combustion (par exemple WO_3). Un rapport de 5 sur 1 des aides à la combustion est généralement suffisant. Si une quelconque aide à la combustion est utilisée, appliquer approximativement 100 mg de celle-ci en une couche mince au-dessus de la surface de la nacelle, étaler régulièrement l'échantillon pesé sur celle-ci, puis recouvrir l'échantillon approximativement de 300 mg de l'aide à la combustion.
- b) Il est ensuite chauffé dans le four de combustion pendant 10 min à 20 min avec de l'argon, de l'oxygène et de l'eau en utilisant le dispositif d'injection d'échantillon situé au centre du tube en quartz du four de combustion. Un exemple de conditions de combustion est décrit dans le Tableau F.1. Si la nacelle de combustion montre une preuve de génération de suie ou de particules d'échantillon non brûlées, la combustion doit être estimée insuffisante et la procédure doit être répétée. La zone contaminée doit être soigneusement nettoyée avant de répéter la procédure.
- c) À la fin des opérations de combustion, laver les tubes à la sortie d'évacuation des gaz de combustion et verser toutes les solutions de lavage dans la bouteille absorbante pour effectuer une mesure.
- d) Pour l'essai témoin, exécuter une opération similaire sans insérer l'échantillon ou la nacelle de combustion et utiliser cette solution d'absorption obtenue comme solution témoin.

NOTE Si le four de combustion et l'IC sont reliés et actionnés automatiquement, la solution d'absorption absorbant les combustibles peut être injectée dans l'IC.

8.2 Analyse d'IC

Les règles générales d'analyse chromatographique d'ionisation de l'ISO 10304-1 doivent être suivies:

- a) installer l'IC conformément aux instructions du fabricant de l'instrument. Les conditions de fonctionnement types pour l'IC sont indiquées dans le Tableau G.1;
- b) envoyer l'éluant et attendre une référence stable;
- c) effectuer l'étalonnage comme décrit en 8.5. Mesurer les échantillons, les solutions d'étalonnage (5 h) et témoin (5 g)) comme décrit en 8.5.

Il convient de choisir les conditions de fonctionnement et de les stabiliser selon le fabricant du dispositif.

8.3 Essai témoin

Un essai témoin est effectué en quantifiant la solution témoin (5 g)) qui est préparée en suivant exactement la même procédure que celle décrite ci-dessus, mais sans l'échantillon réel. Une solution témoin (5 g)) ne contenant pas de brome (moins de 0,05 mg/l) peut être utilisée comme échantillon témoin de la méthode.

8.4 Nettoyage et réétalonnage

Nettoyer tout le coke ou la suie selon les instructions du fabricant. Après tout nettoyage ou réglage, assembler l'appareil et contrôler les fuites. Exécuter un contrôle standard pour déterminer si l'instrument a besoin d'être réétalonné.

8.5 Étalonnage

Une courbe d'étalonnage doit être réalisée pour effectuer une analyse quantitative. La courbe d'étalonnage est préparée en utilisant une solution étalon de bromure.

Lorsque le système analytique est évalué pour la première fois et par intervalles ensuite, créer une fonction d'étalonnage (par exemple, comme spécifié dans l'ISO 8466-1) pour la mesure. Un exemple est présenté dans le Tableau G.2.

Les solutions d'étalonnage suivantes sont préparées à partir de la solution mère de brome (1000 mg/l). Les volumes indiqués dans le Tableau G.2 sont disposés avec une pipette dans une fiole jaugée de 1 000 ml et sont remplis d'eau (5 a)) jusqu'au repère, et de 0,5 ml à 8 ml d'une solution étalon de brome de 1 000 mg/l sont ajoutés jusqu'au repère et mélangés. Cette solution contient de 0,5 mg/l à 8,0 mg/l de brome:

- préparer les solutions étalons (5 h));
- injecter les solutions étalons (5 h)) directement dans l'IC;
- identifier les anions particuliers dans les crêtes en comparant les temps de rétention à ceux des solutions étalons (5 h)). L'écart sur ces temps de rétention ne doit pas dépasser $\pm 10 \%$ dans un lot;
- au moins cinq solutions étalons doivent être préparées à des étapes de concentration équidistantes. Une quantification est effectuée en se basant sur la mesure des zones ou hauteurs de crête. Procéder par exemple comme suit pour la gamme de 0,5 mg/l à 8,0 mg/l.

8.6 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 en échantillon est au-dessus de la gamme de la courbe de concentration, la solution doit être diluée dans l'eau (5 a)) jusqu'à la gamme de la courbe de concentration et de nouveau mesurée. La précision de la mesure est contrôlée avec des solutions étalons à intervalles réguliers (par exemple tous les 10 échantillons). Si nécessaire, une courbe d'étalonnage est de nouveau tracée.

Il convient que le chromatographe obtenu présente la même séparation pour chacun des ions d'halogénure y compris l'ion bromure, comme représenté à la Figure G.1 qui montre l'exemple d'un chromatogramme d'une solution étalon (4 mg/l) par IC.

8.7 Interférence

Les substances co-éluantes avec les anions d'intérêt interfèrent. Un anion de forte concentration peut interférer avec d'autres constituants si leurs temps de rétention sont suffisamment proches pour influencer sur la résolution de leurs crêtes. Des informations

supplémentaires concernant les interférences contrôlées sont spécifiées dans l'ISO/DIS 10304-1:2006, Annexe B.

9 Calcul

La concentration de brome contenu dans les échantillons (zone de crête ou hauteur de crête de l'ion brome) est calculée d'après l'équation suivante:

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

où

A est égal à la zone de crête ou la hauteur de crête du composant étalon de l'anion brome;

V_a est le volume de la solution d'absorption, en ml;

D est le facteur de dilution de la méthode de volume, masse de l'éprouvette/volume de l'échantillon d'essai auquel est ajouté le milieu de dilution, en g/ml;

S est la pente de la courbe d'étalonnage;

pente de la courbe d'étalonnage avec (surface ou hauteur du composant anion étalon; axe y) et (concentration de l'échantillon étalon; axe x, en mg/l);

V_i est le volume de l'échantillon injecté dans la nacelle, en ml;

Y est l'interception y de la courbe d'étalonnage;

interception y de la courbe d'étalonnage avec (surface ou hauteur du composant anion étalon; axe y) et (concentration de l'échantillon étalon; axe x, en mg/l).

10 Justesse

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques indépendants obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans le même laboratoire par le même opérateur utilisant le même matériel dans un court intervalle de temps, appartiennent à la plage de valeurs moyennes citée ci-dessous, la différence absolue entre les deux résultats d'essai obtenus ne dépasse pas la limite de répétabilité *r* déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoires (IIS 4A) dans plus de 5 % des cas.

Teneur moyenne en brome (mg/l):	94,8	896,2
<i>r</i> (mg/l):	18,97	137,49

Voir à l'Annexe D pour les données prises en charge.

11 Assurance qualité et contrôle de la qualité

11.1 Généralités

Les paramètres suivants du Tableau 2 sont pris pour le contrôle de la qualité.

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

Paramètres	Concentration en mg/kg dans l'échantillon d'essai	Critères d'acceptation
Courbe d'étalonnage		$R^2 > 0,995$
Vérification initiale de l'étalonnage	p.e., 1 mg/l pour le Br	Récupération: 90 % à 110 %
Poursuite de la vérification de l'étalonnage (CCV)	p.e., 1 mg/l pour le Br	Récupération: 90 % à 110 %
Méthode témoin		< MDL
Échantillon de contrôle de laboratoire (LCS)	Milieu de la gamme d'étalonnage	Récupération: 80 % à 120 %
Échantillon de contrôle de laboratoire duplication	Milieu de la gamme d'étalonnage	Écart relatif < 20 %

NOTE 1 Une vérification initiale de l'étalonnage est effectuée à chaque fois qu'une courbe d'étalonnage est créée, en utilisant un étalon provenant d'une source différente de l'étalon.

Il convient d'analyser une méthode témoin une fois par lot. Une matrice témoin ne contenant pas de brome peut être utilisée comme échantillon témoin de la méthode.

Il convient d'analyser deux échantillons de contrôle de laboratoire (LCS) par lot au moyen d'une pointe de brome dans la matrice témoin. En variante, un matériau de référence certifié contenant du brome peut être soumis à l'essai en duplication.

Toutes les dix exécutions d'échantillon et à la fin de chaque ensemble d'échantillons, analyser un étalon de vérification d'étalonnage continu (CCV). Le pourcentage de récupération pour le brome doit être compris entre 90 % et 110 %. Si le pourcentage de récupération pour le brome dans l'étalon de CCV sort de cette gamme, il convient d'analyser une nouvelle fois l'étalon de CCV en 12 h. Si la récupération est toujours en dehors de la gamme après une nouvelle analyse de l'étalon de CCV, l'analyse est arrêtée et une maintenance doit être effectuée sur le système pour le ramener dans les conditions de fonctionnement optimales. Tous les échantillons chargés avant le dernier échantillon CCV réussi peuvent être consignés, mais tous les échantillons après le dernier étalon de CCV réussi doivent être à nouveau analysés avec un nouvel étalonnage.

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

Sous sa forme la plus simple, une limite de détection (LOD) ou la limite de détection de la méthode (MDL) est en général décrite comme la quantité ou la concentration la plus faible d'analyte dans un échantillon pour essai qui peut être différenciée de zéro de manière fiable pour un système de mesure donné.

Les limites de détection d'un instrument représentent l'aptitude d'un instrument à différencier les faibles concentrations d'analytes par rapport au «zéro» dans une solution témoin ou solution étalon, et sont en général utilisées par les fabricants pour démontrer la capacité de mesure d'un système (par exemple celle d'un spectromètre d'absorption atomique). Même si les limites de détection des instruments sont utiles, elles sont souvent bien plus basses qu'une limite de détection représentant un processus de mesure d'une méthode d'analyse complète.

Les limites de détection d'une méthode d'analyse complète sont de préférence déterminées expérimentalement en répétant les mesures indépendantes sur des matrices d'échantillons à faible teneur ou enrichies (par exemple du plastique) effectuées sur l'ensemble de la procédure d'essai, y compris la digestion ou l'extraction de l'échantillon. Pour cette analyse, il a été suggéré d'utiliser au minimum six répliques et concentrations d'analyte de 3 à 5 fois la limite estimée de détection de la méthode. La limite de détection de la méthode complète pour l'ensemble d'une procédure d'essai est déterminée en multipliant l'écart type des

répétitions d'essais par un facteur approprié. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) recommande un facteur 3 pour un minimum de six répétitions, tandis que l'US EPA (en anglais: «United States Environmental Protection Agency») utilise un intervalle de confiance unilatérale avec un multiplicateur égal à la valeur t de Student, choisi en fonction du nombre de répétitions et du niveau de confiance (par exemple, $t = 3,36$ pour six répétitions avec un niveau de confiance de 99 %).

Il convient que toutes les analyses utilisées pour calculer une MDL (Limite de détection de la méthode) soient consécutives.

Tableau 3 – Valeurs de t de Student utilisées pour le calcul de la limite de détection de la méthode ($*MDL = t \times s_{n-1}$)

Nombre d'échantillons	Statistique de t de Student confiance de 99 %
6	3,36
7	3,14
8	3,00
9	2,90
10	2,82

La limite de quantification (LOQ) ou la limite de quantification estimée pour un système de mesure donné est en général décrite comme la concentration la plus faible qui peut être déterminée de manière fiable dans des limites de justesse spécifiées ou acceptables dans des conditions de fonctionnement normales de laboratoire. La limite de justesse acceptable est souvent définie à 10 % de l'écart-type relatif ou simplement exprimée comme un multiple fixe (2 à 10) de la limite de détection de la méthode.

12 Rapport d'essai

Les informations doivent être fournies au moins pour les aspects suivants de l'essai:

- l'échantillon;
- la Norme internationale utilisée (y compris son année de publication);
- la méthode utilisée (si la norme en comporte plusieurs);
- le ou les résultats, incluant une référence à l'Article 9;
- tout écart par rapport à la procédure;
- toutes propriétés inhabituelles observées;
- la date de l'essai.

Annexe A (informative)

Combustion-chromatographie d'ionisation d'une bombe à oxygène

A.1 Généralités

La présente annexe spécifie une méthode de combustion pour la détection de la teneur en brome dans un polymère et des dispositifs électroniques par combustion d'une bombe à oxygène avec chromatographie d'ionisation. Cette méthode est applicable à des échantillons solides, pâteux et liquides, ayant une teneur en brome supérieure à 0,025 g/kg.

La limite de détection dépend de l'élément, de la matrice et de la technique de détermination utilisée. Le brome insoluble présent dans l'échantillon d'origine ou produit pendant l'étape de combustion n'est pas entièrement déterminé par cette méthode.

A.2 Principe

L'échantillon est oxydé par la combustion d'une bombe à oxygène dans un système fermé sous pression. Les composés contenant des halogènes (brome) sont convertis en bromure, qui est absorbé et/ou dissous dans une solution d'absorption. Cette méthode s'applique en général à des concentrations supérieures à 0,025 g/kg, selon l'élément, la matrice et la technique de détermination. Elle peut être utilisée pour des échantillons aqueux ou des échantillons qui brûlent avec difficulté, ce qui implique l'utilisation d'une aide à la combustion.

A.3 Réactifs et matériaux

Tous les réactifs doivent être au moins de qualité analytique et appropriés à leurs usages spécifiques. Ils doivent en particulier être exempts de brome:

- a) eau, conforme à la qualité 1, comme défini dans l'ISO 3696;
- b) peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , fraction massique de 30 %;
- c) solution d'absorption – pour la détermination du brome, dont la nature et la concentration peuvent dépendre de la technique de détermination finale et de la teneur attendue en brome. Par exemple:
 - eau (a)); ou
 - 0,3 mol/l d'une solution d'hydroxyde de potassium ou de sodium: dissoudre 16,8 g de pastilles de KOH ou 12,0 g de pastilles de NaOH dans l'eau (a)) et compléter à 1 l; ou
 - solution de carbonate/bicarbonate: dissoudre 2,52 g de bicarbonate de sodium, $NaHCO_3$ et 2,54 g de carbonate de sodium, Na_2CO_3 dans l'eau (a)) et compléter à 1 l;
- d) oxygène – sans matériau combustible, disponible à une pression de 3 MPa à 4 MPa (30 atm à 40 atm) (par exemple de qualité médicale);
- e) aides à la combustion (par exemple, paraffine);
- f) oxyde d'aluminium, Al_2O_3 – neutre, dimension des particules inférieure à 200 μm , préchauffé à 600 °C;
- g) matériaux de référence – s'assurer que les taux de récupération sont compris entre 90 % et 110 %;
- h) capsules de gélatine ou d'acéto-butyrates.

NOTE L'acide ascorbique et une grande quantité de nitrates peuvent interférer avec des halogènes élués précocement (fluorure, chlorure et bromure) en cas de détection par la chromatographie d'ionisation.

A.4 Appareils

Les réactifs et matériaux sont les suivants:

- a) bombe à oxygène, d'une capacité supérieure ou égale à 200 ml et équipée d'un système de purge;

Cette bombe ne doit pas fuir pendant l'essai et doit permettre une récupération quantitative du liquide. Sa surface intérieure peut être faite d'acier inoxydable ou de tout autre matériau n'étant pas affecté par les gaz de combustion. Les matériaux utilisés pour l'assemblage de la bombe, par exemple le joint de tête et l'isolation de fil, doivent être résistants à l'action de la chaleur et des produits chimiques et ne doivent faire l'objet d'aucune réaction ayant une influence sur les résultats. Il convient de ne jamais utiliser de bombes ayant une surface piquée en raison de leur tendance à retenir le brome. Après utilisation répétée de la bombe, un film peut se créer sur la surface intérieure. Il convient d'éliminer cet aspect mat en polissant périodiquement la bombe conformément aux instructions du fabricant.

NOTE La surface intérieure de certaines bombes calorimétriques peut comporter un dépôt de céramique ou des alvéoles de platine, qui ont une meilleure résistance à la corrosion.

- b) cuvette échantillon, en platine ou en acier inoxydable ou en quartz;
c) fil d'amorçage, en platine ou en acier inoxydable;
d) circuit d'allumage, capable de fournir un courant suffisant pour allumer l'échantillon sans faire fondre le fil;
e) matériel de laboratoire habituel, tel que des dispositifs d'homogénéisation (par exemple, mélangeurs, agitateurs, broyeurs, meules), balance analytique (précision d'au moins 0,1 mg), etc.;
f) précautions de sécurité.

La bombe ne doit contenir aucun résidu organique (vapeurs de solvants organiques, graisse, etc.).

Suivre les instructions du fabricant, en particulier la pression d'oxygène à l'intérieur de la bombe et la valeur calorifique admissible maximale de la prise d'essai.

NOTE La combustion de 1 g d'hydrocarbures, par exemple de l'huile de lubrification, produit environ 40 kJ (les puissances calorifiques de l'acide benzoïque et de l'isooctane sont d'environ 26 MJ/kg et 48 MJ/kg).

A.5 Échantillonnage

L'échantillon d'essai est préparé conformément à la CEI 62321-2. Pour des matériaux solides, il convient que la dimension des particules soit inférieure à 200 μm . Pendant la préparation de l'échantillon d'essai, il convient d'éviter d'utiliser des polymères bromés. Le séchage de l'échantillon de laboratoire peut être effectué pour les besoins de l'homogénéisation, si l'échantillon, selon la précision de la méthode, ne contient que des traces de composés de brome volatils à la température prévue pour le processus de séchage. La matière sèche est déterminée conformément à l'EN 14346 [4] sur un sous-échantillon séparé (le résultat sera utilisé pour le calcul).

Des échantillons d'humidité ou de pâte hétérogènes peuvent être mélangés avec l'oxyde d'aluminium (A.3. f) jusqu'à obtenir une matière granulaire, puis réduits en une poudre granulaire, de préférence avec une dimension des particules inférieures à 200 μm . Dans ce cas, il convient que le rapport entre l'oxyde d'aluminium et l'échantillon soit incorporé dans le calcul de la teneur en brome et il convient d'ajouter si nécessaire des aides à la combustion.

A.6 Mode opératoire

A.6.1 Généralités

Avant chaque série de déterminations, un contrôle de témoin et de qualité doit être effectué. Un essai témoin est effectué en quantifiant la solution témoin (5 g)) qui est préparée en suivant exactement la même procédure que celle décrite ci-dessus, mais sans l'échantillon réel.

En variante, à chaque fois que possible il convient d'éviter de traiter des échantillons ayant une forte et une faible teneur en brome, car il est difficile de rincer les dernières traces d'ions des surfaces internes de l'appareil et on a observé une tendance à ce que des éléments résiduels passent d'un échantillon à un autre. Lorsqu'un échantillon ayant une forte teneur en brome a précédé un échantillon ayant une faible concentration, il convient de répéter l'essai sur le second échantillon et il convient que l'une ou les deux valeurs faibles ainsi obtenues soient considérées comme suspectes si elles n'appartiennent pas aux limites de répétabilité de cette méthode. Une bonne pratique consiste à insérer un témoin entre deux échantillons, sauf si la série d'échantillons analysés présente des concentrations attendues similaires. Lorsque la composition ou l'homogénéité de l'échantillon est inconnue, il vaut mieux exécuter l'analyse en double ou en triple et rapporter le résultat moyen de toutes les déterminations.

Dans le cas d'un transfert significatif, il est recommandé de recueillir les gaz d'échappement de l'échantillon et l'échantillon témoin suivant dans un liquide d'absorption.

A.6.2 Choix de la solution d'absorption

Les gaz de combustion peuvent être recueillis à l'intérieur et/ou à l'extérieur de la bombe dans une solution d'absorption. On utilise généralement de l'eau lorsque l'on s'attend à de faibles concentrations de brome (habituellement moins de 10 g/kg. Il est recommandé d'ajouter 0,5 ml d'une solution de peroxyde d'hydrogène (A.3 b)) à la solution d'absorption.

Il convient d'utiliser une solution alcaline pour de fortes teneurs en brome, pour assurer la neutralisation des composés acides produits. Lorsqu'on utilise une chromatographie d'ionisation pour déterminer le brome, l'absorption peut être la phase mobile, par exemple la solution de carbonate/bicarbonate décrite en A.3 c).

A.6.3 Préparation de la bombe

La bombe est préparée selon les instructions du fabricant et les extrémités libres du fil d'amorçage (A.4 c)) sont raccordées aux bornes électriques du circuit d'allumage (A.4 d)). Si l'on utilise une solution d'absorption à l'intérieur de la bombe, ajouter 10 ml de cette solution d'absorption (A.3 c)) avec ou sans A.3 b), en humidifiant les côtés de la bombe (A.4 a)).

Il convient que la cuvette d'échantillon ne soit pas en contact avec la solution d'absorption. Selon la conception de la bombe, il peut s'avérer nécessaire d'ajouter moins de 10 ml de la solution d'absorption.

A.6.4 Combustion

Selon sa teneur en brome, la teneur en éléments présents et la méthode de détermination finale, peser de 0,05 g à 1 g d'échantillon (à 0,1 mg près) dans la même cuvette (A.4 b)). Les échantillons qui brûlent avec difficulté (par exemple, les échantillons minéraux ou les échantillons avec une forte teneur en eau) peuvent nécessiter l'addition d'une aide à la combustion (A.3 e)). Les échantillons liquides peuvent être pesés dans une capsule (A.3 h)). Pour éviter des tourbillons de l'échantillon lors du remplissage de la bombe avec l'oxygène, les échantillons en poudre peuvent être recouverts d'une matière inerte (par exemple, de l'oxyde d'aluminium (A.3 g)) ou trempés dans une aide à la combustion (A.3 e)) selon leur teneur en brome. En fonction du type de bombe, il convient que la masse totale d'échantillon

plus le produit de renfort ne dépasse pas 1 g à 1,5 g pour éviter une pression élevée dangereuse et une rupture possible de la bombe.

L'énergie combinée de l'échantillon et du produit de renfort n'est pas importante pour récupérer le brome à partir des composés de l'échantillon. Il peut donc être nécessaire d'optimiser le rapport produit de renfort/teneur de l'échantillon. Mettre en position la cuvette d'échantillon et disposer le fil d'amorçage (A.4 c)) de façon qu'il soit juste en contact avec l'échantillon mais qu'il ne touche pas la cuvette d'échantillon (A.4 b)).

NOTE Certains opérateurs utilisent du fil de nylon ou une mèche en coton et l'enroulent autour du fil de façon que ses extrémités plongent directement dans l'échantillon liquide ou soient en contact avec l'échantillon solide.

Assembler la bombe et serrer fortement le couvercle. Laisser entrer doucement de l'oxygène (A.3 d)) (pour éviter que l'échantillon soit soufflé de la cuvette) jusqu'à une pression inférieure à la pression de sécurité spécifiée par le fabricant. Relier les bornes au circuit électrique ouvert. Fermer le circuit pour allumer l'échantillon. Laisser la bombe refroidir à la température ambiante, par exemple dans un bain d'eau.

A.6.5 Collecte du brome

Lorsqu'on s'attend à des niveaux relativement importants de brome (par exemple, plus de 20 g/kg) et lorsqu'il n'y a pas de solution d'absorption à l'intérieur de la bombe, relier la sortie de la bombe à un flacon d'absorption rempli de 20 ml de la même solution d'absorption (A.3 c)) que celle qui a été utilisée en A.3 c) et libérer la pression à une vitesse uniforme et lente de façon que seules de petites bulles soient observées dans le tube d'absorption..

Si l'on s'attend à des niveaux importants de brome, il est fortement recommandé de mesurer une valeur témoin entre les échantillons.

Le volume de la solution d'absorption dépend du type et du volume du flacon d'absorption. Dans les autres cas, cette collecte de gaz de combustion dans le flacon d'absorption n'est pas nécessaire et il est possible de libérer rapidement la pression. Ouvrir la bombe et examiner le contenu: si l'on trouve des traces de dépôt de suie, éliminer la détermination et recommencer avec une aide à la combustion et/ou avec une prise d'essai plus petite. Si on observe des vapeurs roses, arrêter la détermination et recommencer en prenant des précautions pour piéger l'ensemble de l'iode (par exemple, une prise d'essai plus petite et/ou l'addition d'acide ascorbique). Rincer entièrement l'intérieur de la bombe, les bornes, la surface intérieure du couvercle de la bombe et la cuvette d'échantillon avec 20 ml de solution d'absorption (voir A.6.2).

Certaines bombes à oxygène sont reliées à un approvisionnement en eau dématérialisé permettant un rinçage automatique de l'intérieur de la bombe avant ouverture. Dans ce cas, l'eau de rinçage est poussée par une faible surpression en dehors de la bombe et se combine avec la solution d'absorption. Transférer la solution dans une fiole jaugée. Diluer jusqu'au repère avec de l'eau (A.3 a)) ou une solution d'absorption (A.3 c)). Le choix du volume final dépend de la concentration en brome ainsi que de la méthode finale utilisée pour l'analyse.

A.6.6 Procédure de nettoyage

Si nécessaire, enlever tous les fils fusibles restants des bornes et de la cuvette. Utiliser de l'eau chaude, rincer l'intérieur de la bombe, la cuvette d'échantillon, les bornes et la surface intérieure du couvercle de la bombe. Rincer entièrement la bombe, le couvercle et la cuvette avec de l'eau (A.3 a)).

A.7 Analyse par chromatographie d'ionisation

Voir 8.2 à 8.6.

A.8 Calcul

Calculer la teneur en brome en g/kg de rejet en utilisant L'Équation (A.1):

$$X = (C \times V) / 1\,000\,m \quad (\text{A.1})$$

où

X est la teneur en brome dans l'échantillon d'essai en grammes par kilogramme (g/kg);

C est la concentration exprimée en milligrammes par litre (mg/l) de ce brome dans la solution d'absorption;

V est le volume final de la solution d'absorption, exprimé en millilitres (ml);

m est la masse de la prise d'essai, exprimée en grammes (g).

Si l'échantillon contient des matériaux inertes, par exemple de l'oxyde d'aluminium, ayant été ajoutés pendant la préparation de l'échantillon, il convient d'incorporer le rapport de cette addition dans le calcul.

La teneur en élément résultant de l'Équation (A.1) est calculée par rapport à la matière sèche selon l'Équation (A.2).

$$X_d = X \times 100 / W_{dw} \quad (\text{A.2})$$

où

X_d est la teneur en brome calculée sur la matière sèche en grammes par kilogramme (g/kg);

W_{dw} est la matière sèche de l'échantillon d'origine, conformément à l'Article A.5, sous forme de fraction massique en pourcentage (%).

Ces résultats peuvent également être calculés et rapportés en milligrammes par kilogramme (mg/kg) ou en fraction massique en %. La teneur en brome est habituellement déterminée sur un échantillon non séché mais elle est toujours rapportée à la matière sèche.

A.9 Assurance qualité, contrôle de la qualité et rapport d'essai

Des informations sur les mesures de contrôle et le rapport d'essai sont données aux Articles 11 et 12.