

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL STANDARD
NORME HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 4: Mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS,
ICP-OES and ICP-MS**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 4: Mercure dans les polymères, métaux et produits électroniques par
CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES et ICP-MS**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2013 IEC, Geneva, Switzerland

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

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

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

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

IEC Central Office
3, rue de 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It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.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 4: Mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS,
ICP-OES and ICP-MS**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 4: Mercure dans les polymères, métaux et produits électroniques par
CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES et ICP-MS**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 13.020; 43.040.10

ISBN 978-2-83220-841-0

**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 Reagent and materials.....	9
4.1 General.....	9
4.2 Reagents.....	9
4.3 Materials	11
5 Apparatus.....	11
5.1 General.....	11
5.2 Apparatus.....	11
6 Sampling and test portion	12
7 Procedure.....	12
7.1 Wet digestion (digestion of electronics)	12
7.2 Microwave digestion.....	13
7.3 Thermal decomposition-gold amalgamation system	13
7.4 Preparation of reagent blank solution.....	14
8 Calibration.....	14
8.1 General.....	14
8.2 Development of the calibration curve.....	14
8.3 Measurement of the sample	15
9 Calculation	15
10 Precision	16
11 Quality assurance and control	16
11.1 General.....	16
11.2 Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ).....	17
Annex A (informative) Practical application of determination of mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS	19
Annex B (informative) Results of international interlaboratory study Nos. 2 (IIS2) and 4A (IIS 4A).....	24
Bibliography.....	25
Figure A.1 – Heating digester equipped with reaction vessel, reflux cooler and absorption vessel.....	19
Figure A.2 – Configuration of equipment with AAS (example).....	20
Figure A.3 – Mercury collecting tube (example)	21
Figure A.4 – Configuration (example) of the thermal decomposition/atomic absorption spectrometer for CCFL.....	22
Table 1 – Repeatability and reproducibility.....	16
Table 2 – Acceptance criteria of items for the quality control.....	17

Table 3 – Method detection limit = $t \times s_{n-1}$	18
Table A.1 – Program for microwave digestion (example) of samples (power output for five vessels).....	20
Table B.1 – Statistical data for TD(G)-AAS.....	24
Table B.2 – Statistical data for CV-AAS	24
Table B.3 – Statistical data for CV-AFS	24
Table B.4 – Statistical data for ICP-OES	24

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-4:2013

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES
IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –****Part 4: Mercury in polymers, metals and electronics
by CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES and ICP-MS**

FOREWORD

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

International Standard IEC 62321-4 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 62321-4 is a partial replacement of IEC 62321, forming a structural revision and replacing Clause 7 and Annex E.

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
111/299/FDIS	111/309/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.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-4:2013

INTRODUCTION

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

The use of certain substances (e.g. lead (Pb), cadmium (Cd) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)) 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.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-4:2013

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 4: Mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES and ICP-MS

1 Scope

This part of IEC 62321 describes test methods for mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES and ICP-MS.

This standard specifies the determination of the levels of mercury (Hg) contained in electrotechnical products. These materials are polymers, metals and electronics (e.g. printed wiring boards, cold cathode fluorescent lamps, mercury switches). Batteries containing Hg should be handled as described in [1]¹. The interlaboratory study has only evaluated these test methods for plastics, other matrices were not covered.

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

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

Analysis by CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES and ICP-MS allows the determination of the target element, mercury, with high precision (uncertainty in the low per cent range) and/or high sensitivity (down to the µg/kg level). The test procedures described in this standard are intended to provide the highest level of accuracy and precision for concentrations of mercury in the range from 4 mg/kg to 1 000 mg/kg. The procedures are not limited for higher concentrations.

For direct analysis, using thermal decomposition-gold amalgamation in conjunction with CV-AAS (TD(G)-AAS) can be also applied for mercury analysis without sample digestion, although the detection limits are higher than other methods due to the reduced sample size.

2 Normative references

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

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

¹ Figures in square brackets refer to the bibliography.

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

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

IEC 62554, *Sample preparation for measurement of mercury level in fluorescent lamps*

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

3 Terms, definitions and abbreviations

3.1 Terms and definitions

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

3.1.1

accuracy

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

3.1.2

blank calibration solution

calibration solution without analyte

3.1.3

calibration standard

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

3.1.4

calibration solution

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

3.1.5

certified reference material

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

3.1.6

laboratory control sample

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

[SOURCE: US EPA SW-846] [2]

3.1.7

reagent blank solution

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

² To be published.

3.1.8**stock solution**

solution with accurately known analyte concentration(s), prepared from “pure chemicals”

3.1.9**test portion**

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

[SOURCE ISO 6206:1979] [3]

3.1.10**test sample solution**

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

3.2 Abbreviations

CRM	Certified reference material
CCFL	Cold cathode fluorescent lamp
CCV	Continuing calibration verification
CV-AAS	Cold vapour atomic absorption spectrometry
CV-AFS	Cold vapour atomic fluorescence spectrometry
LCS	Laboratory control sample
LOD	Limits of detection
LOQ	Limits of quantification
MDL	Method detection limit
TD(G)-AAS	Thermal decomposition – Gold amalgamation – Atomic absorption spectrometry

NOTE TD(G)-AAS is commonly referred to as a direct mercury analysis or DMA technique.

4 Reagent and materials**4.1 General**

For the determination of elements at trace level, the reagents shall be of adequate purity. Contamination can be a major source of error when working in the 1 ng range with the instruments. Cautious handling of the apparatus and careful technique will minimize this problem. Therefore, only grade 1 water (4.2 a) shall be used. Care shall be taken that all materials in contact with the water are Hg-free.

Chemicals used for sample preparation can be a major source of contamination. Only reagents that are mercury-free shall be used. It is therefore highly recommended that the blank values of the reducing agents and the other chemicals be measured before using them for sample preparation.

4.2 Reagents

The following reagents are used:

- Water: Grade 1, as defined in ISO 3696, shall be used for preparation and dilution of all sample solutions.
- Nitric acid (concentrated nitric acid): $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$, a mass fraction of 65 %, trace metal grade.
- Nitric acid, a mass fraction of 50 %, trace metal grade.
- Nitric acid, 0,5 mol/l, trace metal grade.

- e) Nitric acid, a mass fraction of 1 %, trace metal grade.
- f) Nitric acid, a mass fraction of 1,5 %, trace metal grade.
- g) Nitric acid, a mass fraction of 5 %, trace metal grade.
- h) Fluoroboric acid: HBF_4 , a mass fraction of 50 %, trace metal grade (for microwave digestion).
- i) Hydrogen peroxide: H_2O_2 , a mass fraction of 30 %, trace metal grade (for microwave digestion).
- j) Stock solution with 1 000 mg/L of mercury, trace metal grade.
- k) Potassium tetrahydridoborate (potassium borohydride): KBH_4 , trace metal grade.
- l) Potassium permanganate: KMnO_4 , a mass fraction of 5 % solution, trace metal grade. Dissolve 5 g of potassium permanganate in 100 ml of water (4.2 a).
- m) Sodium tetrahydridoborate (sodium borohydride), NaBH_4 , trace metal grade.
- n) Sodium hydroxide, NaOH trace metal grade.
- o) Hydrogen tetrachloroaurate (III) tetra hydrate, $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trace metal grade.
- p) Internal standard stock solution, trace metal grade:
 - Internal standard elements that do not interfere with the target element are used for ICP-OES and ICP-MS. Also, the presence of these internal standard elements in the sample solution shall be at negligible levels. Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi and Y may be used as internal standard elements.
 - For use with ICP-OES, Sc or Y is recommended. The recommended concentration is 1 000 mg/L.
 - For use with ICP-MS, Rh is recommended. The recommended concentration is 1 000 µg/l.
- q) Reducing agent for CV-AAS: a mass fraction of 3 % NaBH_4 in a mass fraction of 1 % NaOH .
 Dissolve 10,0 g sodium hydroxide (4.2 n) into approximately 700 ml of water (4.2 a) in a beaker and stir until dissolved. Add 30,0 g of sodium tetrahydridoborate powder (4.2 m) into the beaker and stir until dissolved. Finally transfer to a 1 l volumetric flask and fill up to the mark with water (4.2 a) and filter. Prepare daily.
 Reductant solution containing sodium tetrahydridoborate in a sodium hydroxide solution is recommended. If the available mercury hydride system is incompatible with this reductant, tin (II) chloride or stannous sulfate can be used instead. The instructions given in the operator's manual for the instrument should be followed.
- r) Reducing agent for CV-AFS: a mass fraction of 1 % (m/v) KBH_4 in a mass fraction of 0,05 % NaOH .
 Dissolve 0,50 g sodium hydroxide (4.2 n) into approximately 700 ml of water (4.2 a) in a beaker and stir until dissolved. Add 10,0 g of potassium tetrahydridoborate (4.2 k) into the beaker and stir until dissolved. Finally transfer to a 1 l volumetric flask and fill up to the mark with water (4.2 a) and filter. Prepare daily.
 Reductant solution containing potassium tetrahydridoborate in a sodium hydroxide solution is recommended. If the available mercury hydride system is incompatible with this reductant, tin (II) chloride or stannous sulfate can be used instead. The instructions given in the operator's manual for the instrument should be followed.
- s) Gold preservation stock solution for mercury (1 ml = 100 µg): it is recommended purchasing as high purity prepared solution of AuCl_3 in dilute hydrochloric acid matrix.
- t) Diatomaceous earth

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

4.3 Materials

Materials include:

- a) Mercury collector for thermal–decomposition-gold amalgamation system

A solution of 1 g of hydrogen tetrachloroaurate(III) tetra hydrate (4.2 o) in 20 ml to 30 ml of water (4.2 a) is added to 3 g of 420 µm to 590 µm diatomaceous earth, which is then mixed until homogeneous. After being dried at approximately 80 °C, the collector is loaded into a tube furnace and heated for 30 min at around 800 °C in flowing air.

5 Apparatus

5.1 General

In general, the collection and storage of glassware are a critical part of mercury analysis, regardless of the type of sample to be analysed. Because of the sensitivity of the mercury analysis techniques described, each individual sampling step shall be carried out with great care.

Beakers, pipettes, volumetric flasks, etc. are all major sources of metal contamination. It is essential to use mercury-free plastic or quartz glassware for sample handling.

All sampling, storage and manipulation apparatus shall be mercury free. Soak all glassware in 50 % nitric acid (4.2 c) for 24 h at room temperature, and then rinse thoroughly with water (4.2 a).

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

5.2 Apparatus

The following apparatus shall be used:

- a) Analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 1 g.
For wet digestion as described in 7.1:
- b) Heating digester equipped with reaction vessels, reflux coolers and absorption vessels (for the digestion of metals and electronics).
- c) Glass fibre filter 0,45 µm.
For microwave digestion as described in 7.2:
- d) Microwave sample preparation system equipped with a sample holder and high-pressure polytetrafluoroethylene/tetrafluoroethylene modified (PTFE/TFM) or perfluoro alkoxyl alkane resin /tetrafluoroethylene modified (PFA/TFM) or other vessels based on fluorocarbon materials (for the digestion of metals containing significant amounts of silicon (Si), zirconium (Zr), hafnium (Hf), titanium (Ti), tantalum (Ta), niobium (Nb) or tungsten (W), and for plastics).
- e) Glass microfibre filter (borosilicate glass), pore size: 0,45 µm and a suitable filter cup.
- f) Volumetric flasks such as 25 ml, 250 ml, etc. (PTFE-PFA equipment or glassware). Where appropriate, other types of volumetric equipment with acceptable precision and accuracy can be used as alternatives to volumetric flasks.
- g) Pipettes such as 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, etc. (PTFE-PFA equipment or glassware).
- h) Micropipettes such as 200 µl, 500 µl, 1 000 µl, etc.
- i) Plastic containers for standards and digestion solutions. (PTFE-PFA equipment).
- j) Cold vapour atomic absorption spectrometer (CV-AAS).

- k) Cold vapour atomic fluorescence spectrometer (CV-AFS).
- l) Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES).
- m) Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS).
- n) Argon gas with a purity of at least 99,99 %.
- o) Thermal decomposition-gold amalgamation system.

6 Sampling and test portion

The different test methods, which can be used as alternatives according to this standard, need different amounts of sample to obtain the required quality of results.

In the case of electronics, the sample shall first be destroyed mechanically by appropriate means (e.g. grinding, milling, mill cutting with LN₂-cooling due to volatility of mercury) before chemical dissolution of the powder can start. To ensure representative sample taking at this stage, a certain particle size as a function of the starting amount of sample is required (see IEC 62321-2).

For the determination of mercury in fluorescent self ballasted lamps, single capped compact florescent multi lamps and linear fluorescent lamps, follow the instructions given in IEC 62554.

If using a thermal decomposition-gold amalgamation system, samples should be milled in a ball mill and homogenized in advance. Difficult samples, like metals, to be ground as finely as possible. Put 50 mg to 200 mg of the sample into a sample boat. If using an additive, spread 0,5 g in a thin layer over the surface of the sample boat, evenly spread the sample over the additive, and then cover the sample with 2 g of additive.

It is recommended to analyse aqueous sample solutions containing mercury preferably directly after sample preparation. If this is not possible, it is highly recommended stabilizing the solutions in an adequate way, and to store the solutions no longer than 28 days at ambient temperature.

7 Procedure

7.1 Wet digestion (digestion of electronics)

Wet digestion is recommended for the digestion of metals and electronics, with the exception of metals containing significant amounts of Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb or W. For these materials and for polymers, microwave digestion, as described in 7.2, is recommended.

- a) Weigh 1 g of a sample to the nearest 0,1 mg into the reaction vessel and 30 ml concentrated nitric acid (4.2 b) is added. (When the available sample amount is 500 mg or less, refer to the instructions given in 7.2 a).

The vessel is equipped with a reflux cooler and an absorption vessel (on top of the reflux cooler – see Figure A.1) containing 10 ml 0,5 mol/l nitric acid (4.2 d). A temperature program is then started to digest the samples for 1 h at room temperature and for 2 h at 90 °C.

After cooling to room temperature, the contents of the absorption tube are placed in the reaction vessel and the solution obtained is transferred to a 250 ml volumetric flask (5.2 f) and filled with 5 % nitric acid (4.2 g) to the mark (if the sample is digested completely).

- b) For ICP-OES and ICP-MS measurements, the sample solution obtained may be diluted with water (4.2 a) to the appropriate concentration levels for measurements. Add 250 µl of internal standard (4.2 p) for a volume of 250 ml before filling to the mark.
- c) If the sample is not completely digested (e.g. printed wiring boards), the sample is filtered with a filter (5.2 e) and the solid residue is washed four times with 15 ml 5 % nitric acid

(4.2 g). The solution obtained is transferred to a 250 ml volumetric flask (5.2 f) and filled with 5 % nitric acid (4.2 g) to the mark.

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

7.2 Microwave digestion

Microwave digestion is recommended for the following materials:

- metals containing significant amounts of Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb or W,
- polymers,

in cases where the available sample amount is smaller than 500 mg.

It is highly recommended that the same sample amounts and the same type of samples be weighed in one digestion run.

NOTE 1 Mercury can be determined in the same solution with Pb and Cd obtained in a closed system for acid decomposition, as described in IEC 62321-5 [4].

- a) Weigh, 0,1 g of a sample to the nearest 0,1 mg into a PTFE-TFM or PFA-TFM vessel. Add 5 ml of concentrated nitric acid (4.2 b), 1,5 ml 50 % HBF_4 solution (4.2 h), 1,5 ml 30 % H_2O_2 (4.2 i) and 1 ml water (4.2 a). Close the vessel and digest the sample in the microwave oven following a digestion program specified in advance. An example of a suitable microwave program is given in Annex A.

NOTE 2 If HBF_4 is not available in sufficient purity, HF may be used as an alternative.

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

- b) Cool the vessel to room temperature (approximately 1 h). Open the vessel, filter the solution with filter (5.2 e) into a 25 ml flask (5.2 f), wash with water (4.2 a) and fill to mark with water (4.2 a).
- c) Any sample residues shall be separated by a centrifuge or filter. The residues shall be checked by appropriate measurements (e.g. XRF, alkali fusion method, other acid digestion methods, etc.) to confirm the absence of target elements. The instruction for XRF is given in IEC 62321-3-1.

The resulting concentrated solutions may be measured directly by ICP-OES and ICP-MS, i.e. the digestion solution may be analysed without any further sample preparation. When using CV-AAS and CV-AFS, the mercury is reduced to its elemental state before it is analysed.

7.3 Thermal decomposition-gold amalgamation system

The procedure should be performed as follows, but also follow the instruction manual of the relevant instruments for details on their operation:

- a) Place the sample vessel charged with a sample in position in the automatic sample changer.
- b) Set the predetermined temperature ramp program and raise the temperature of the sample heating furnace.
- c) The mercury, mercury compounds and combustion product gases generated from the sample will be decomposed in the decomposition furnace containing the catalyst and then scrubbed and dehumidified in the gas washing bottle and the dehumidifier bottle.

- d) The mercury and other gases are introduced into the mercury collecting tube, where only mercury is trapped in the form of amalgam, and any other gases discharged through the switching valve.
- e) The mercury collecting tube is heated at a constant temperature of 350 °C to 600 °C, and the generated mercury introduced into the absorption cell or the fluorescence cell. The height or area of the absorption peak or the fluorescence intensity is then measured at a wavelength of 253,7 nm.

7.4 Preparation of reagent blank solution

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

8 Calibration

8.1 General

All analyses require that a calibration curve shall be prepared to cover the appropriate concentration range. Calibration solutions are prepared by diluting the stock solution (4.2 j) with 1,5 % nitric acid (4.2 f). When internal standard methods (ICP-OES and ICP-MS) are used, the appropriate amounts of solution for the internal standard stock solutions (4.2 p) are added.

Prepare a reagent blank solution of 1,5 % nitric acid (4.2 f) and at least three calibration solutions in graduated amounts in the appropriate range of the linear part of the calibration curve.

Calibration solutions shall be stored in mercury-free plastic containers. The stock solution (4.2 j) is usually stable for at least a year, whereas calibration solutions shall be prepared daily.

The stability of mercury calibration solutions can be severely affected by adsorption on the walls of the storage vessel. Therefore, it is recommended that mercury calibration solutions be stabilized by the addition of a few drops of 5 % KMnO_4 (4.2 l) solution.

NOTE A 1 % gold (Au) solution can also be used instead of potassium permanganate.

8.2 Development of the calibration curve

The spectrometers are prepared for quantification with a reagent blank solution and a minimum of three calibration solutions.

- a) CV-AAS
 - 1) The readings for the absorbance of the target element mercury are determined. The calibration curve obtained shows the relationship between the absorbance of mercury and its concentration.
 - 2) The recommended wavelength and examples of workable instrument parameters are listed in Clause A.3.
- b) CV-AFS
 - 1) The readings for the fluorescence intensity of the target element mercury are determined. The calibration curve obtained shows the relationship between the fluorescence intensity of mercury and its concentration.
 - 2) The recommended wavelength and examples of workable instrument parameters are listed in Clause A.3.
- c) ICP-OES

The readings for the emission intensity of the target element mercury and those of the internal standard are determined. The calibration curve obtained shows the relationship

between the ratio of emission intensities of mercury and those of the internal standard to the concentration of mercury.

The recommended wavelength for mercury and examples of workable instrument parameters are listed in Clause A.3.

d) ICP-MS

The readings for the mass/charge (m/z) intensity of the target element mercury and those of the internal standard are determined. The calibration curve obtained shows the relationship between the intensity ratio of the m/z of mercury and that of the internal standard to the concentration of mercury.

The recommended m/z ratios for mercury and examples of workable instrument parameters are listed in Clause A.3.

e) TD(G)-AAS

Four or five calibration solutions, including a blank calibration solution, are placed directly into the sample boats using a micro pipette while changing the amount but ensuring it is within the working measurement range, and measured in the same manner as samples. A calibration curve is then derived from the relationship between the amounts of mercury and indicated values. For example, in the case of a sample's mercury concentration being around 10 mg/kg, use 50 μ l, 100 μ l, 150 μ l and 200 μ l of 100 μ g/ml stock solution for measurement and develop a calibration curve from the results obtained.

8.3 Measurement of the sample

After development of the calibration curve, the reagent blank solution and the test sample solutions are measured. If the sample concentration is above the range of the concentration curve, the solution shall be diluted with 1 % nitric acid (4.2 e) to the range of the calibration curve and measured again.

Measurement precision and baseline drift shall be checked with a standard substance, calibration solution, etc. and a blank calibration solution at regular intervals (such as every 10 samples) and after the last sample.

If the sample is diluted to the range of calibration, it should be ensured that the internal standard concentration in the diluted sample solution is adjusted to the standard solution.

9 Calculation

The concentration measured in 8.3 is the concentration of mercury in the sample solution. The concentration of mercury in the sample is calculated from the following formula:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad (2)$$

where

c is the concentration of mercury in the sample in μ g/g;

A_1 is the concentration of mercury in the sample solution in mg/l;

A_2 is the concentration of mercury in the reagent blank solution in mg/l;

V is the total volume for the sample solution in ml which depends on

- the type of digestion carried out (250 ml for wet digestion, 25 ml for microwave digestion),
- the type of the particular series of dilutions used;

m is the measured quantity of the sample in g.

10 Precision

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

When the values of two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited Table 1 below, the absolute difference between the two results will not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis on interlaboratory study Nos. 2 (IIS2) and 4A (IIS 4A) results in more than 5 % of cases.

Table 1 – Repeatability and reproducibility

Material type	IIS	Technique	Mean value mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Polymer	2	CV-AAS	21,4	7,0	Insufficient data
			4,2	0,4	
			88,5	3,3	13,7
			883,5	45,1	165,1
	4A	CV-AAS	30,0	1,6	3,7
			52,6	4,1	10,6
	2	CV-AFS	24,8	0,6	Insufficient data
			4,8	0,4	
	4A	CV-AFS	30,0	5,3	15,0
			52,6	7,1	27,2
	4A	TD(G)-AAS	31,3	0,7	4,2
			56,8	2,1	8,7
			22,7	2,4	5,5
	2	ICP-OES	25,4	7,2	19,2
			3,8	1,4	Insufficient data
			90,7	8,8	
			901,7	116,2	192,7

NOTE Repeatability and reproducibility data for the ICP-MS technique as well as metal electronic material types are not available due to limited availability of participating laboratories and appropriate samples for international interlaboratory study. Results similar to those shown above are anticipated for the ICP-MS technique as well as metal electronic material types

See Annex B for supporting data.

11 Quality assurance and control

11.1 General

Where applicable, the quality assurance and control clauses of the individual test method standards shall include control sample requirements regarding testing frequency and acceptance criteria. This clause shall also include method specific quality control concerns regarding the determination of limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ). Where applicable, the LOD and LOQ section shall be consistent with the descriptions in 11.2.

Examples of other method specific quality control concerns include requirements regarding initial calibration verification, method blanks, laboratory control samples (LCS) and so forth are listed in Table 2.

Table 2 – Acceptance criteria of items for the quality control

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

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

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

The following experimental procedure is performed to determine the method detection limit and limit of quantification for mercury.

- Accurately weigh out the appropriate amount of sample known not to contain mercury (e.g. certified reference materials) or other compounds that may interfere with the analysis according to the procedure of interest in Clause 7. Place the sample into each vessel (5.2 b or 5.2 d or 5.2 o). Repeat this step a minimum of 5 times.
- Spike each of the vessels with 10 µg mercury using the stock solution (4.2 j).
- Follow the test procedure of interest in Clause 7 through the digestion and spectroscopic measurement.
- Calculate the mercury concentration (µg/g) as indicated in Clause 9 and determine the per cent recovery of the spiked mercury for each of the samples.

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

where

SR is the rate of recovery in % of the spiked mercury;

C is the measured concentration in µg/g;

M is the sample mass in g;

SA is the spike amount (10 µg).

The per cent recovery of mercury shall be between 80 % and 120 % for each of the samples. If the recovery is outside the limits for any of the replicates, the entire extraction and analysis procedure shall be repeated.

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

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

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

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

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

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

Method detection limits and limits of quantification will vary from laboratory to laboratory. Generally, a method detection limit of 2 $\mu\text{g/g}$ (limit of quantification of 10 $\mu\text{g/g}$) has been found achievable using this method, however, this value depends on each instrument.

Annex A (informative)

Practical application of determination of mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

A.1 Equipment

Below is an example of the equipment used.

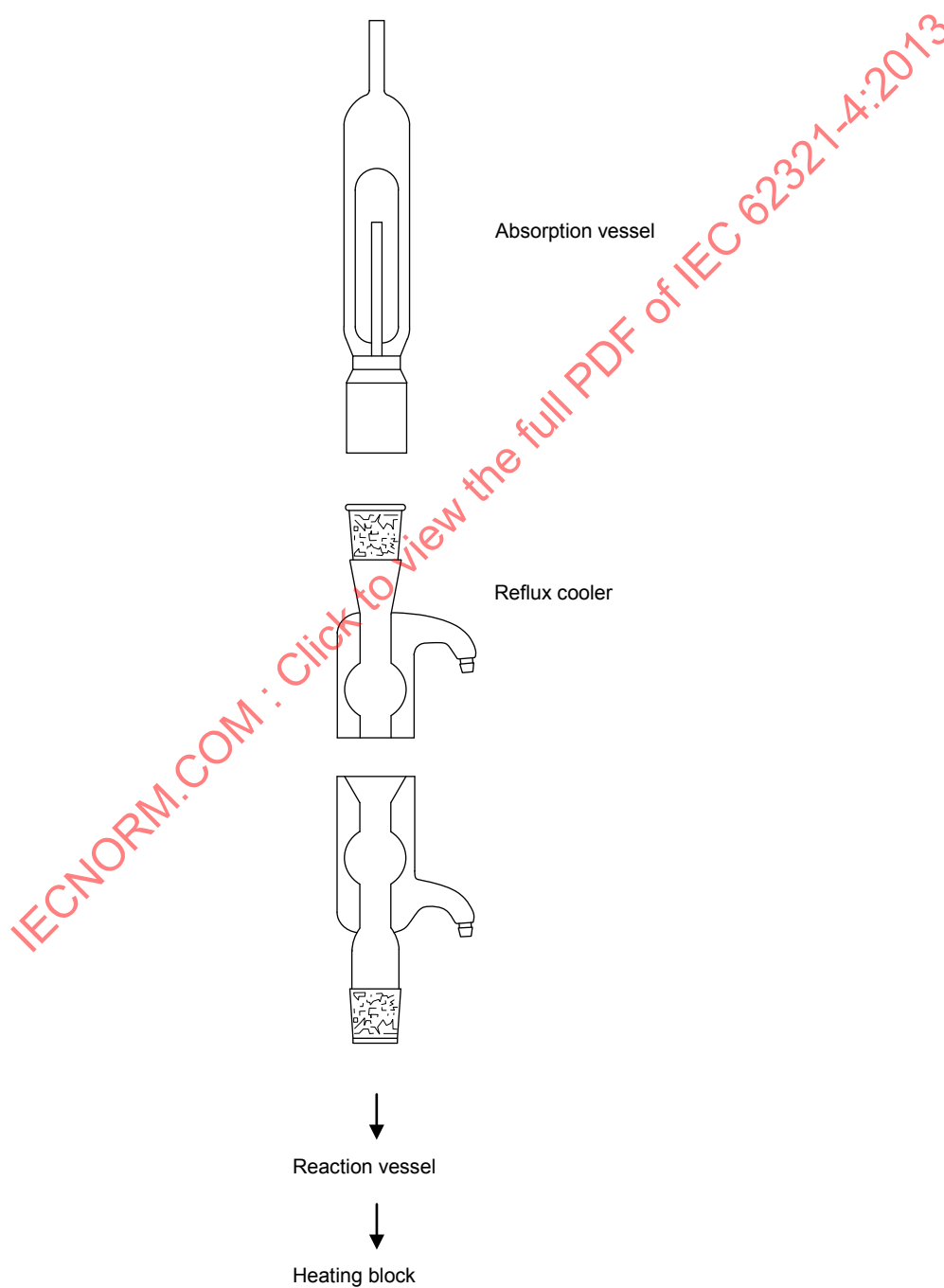


Figure A.1 – Heating digester equipped with reaction vessel, reflux cooler and absorption vessel

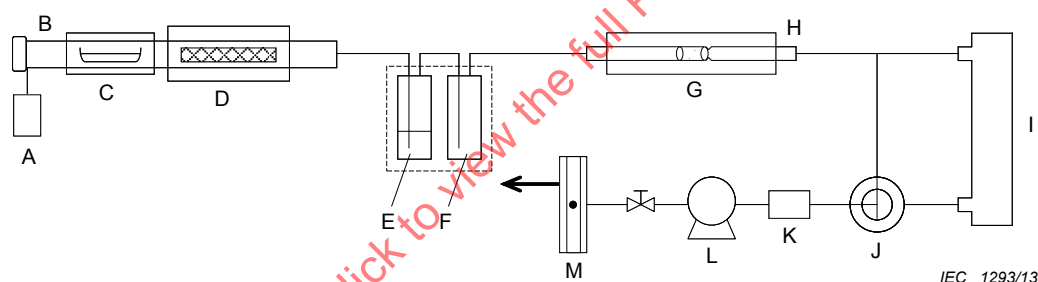
**Table A.1 – Program for microwave digestion (example)
of samples (power output for five vessels)**

Step	Time min	Power output W	Pressure limited to MPa
1	5	400	3,5
2	5	600	3,5
3	12	800	3,5
4	20	800	4,0
5	3	500	4,0
Ventilation step	20	0	–

A.2 Thermal decomposition-gold amalgamation system

A.2.1 General

The system is made up of a mercury removing filter, a sample heating furnace, a decomposition furnace, a cooling dehumidifier, a mercury collector furnace, an absorption cell for cold-vapor atomic absorption spectrometry or fluorescence cell for cold-vapor fluorescence spectrometry, a switching valve, a suction pump, a flow meter, etc. Some of these factors, however, such as the matrix effect, dilution factor and interferences reposed method should be confirmed.



Key

- A mercury removal filter
- B combustion tube
- C sample heating furnace
- D decomposition furnace
- E gas-washing bottle
- F dehumidifier bottle
- G mercury collector furnace
- H mercury collecting tube
- I cold-vapor atomic absorption cell
- J switching valve
- K mercury remover
- L suction pump
- M flow meter

Figure A.2 – Configuration of equipment with AAS (example)

A.2.2 Carrier gas

Air is typically used as the carrier gas. Oxygen-rich gas can also be used as a carrier gas. Oxygen can produce explosion-like rapid combustion in the sample heating furnace, resulting in a large amount of combustion products instantly appearing, which can exceed the

catalyzing capability of the downstream decomposition furnace, or part of the mercury generated in the decomposition may change into mercury oxide. The heating temperature and flow rate therefore need to be carefully selected. Ar gas is necessary specifically for the fluorescence spectrometry.

Any mercury in the carrier gas should be removed with a filter such as activated charcoal or gold mesh.

A.2.3 Heating unit

The combustion tube is made of ceramic or quartz. Sample vessels are made of heatproof materials. When liquid samples are analyzed, the vessel should be made of quartz or ceramic (mercury-free).

A.2.4 Decomposition furnace

A catalyst such as manganese oxide, copper oxide, cobalt oxide, or platinum is placed in the decomposition furnace within the combustion tube so as to decompose any organic substances and mercury compounds, thus requiring that the temperature and the carrier gas rate be carefully set in order to prevent mercury oxide being generated.

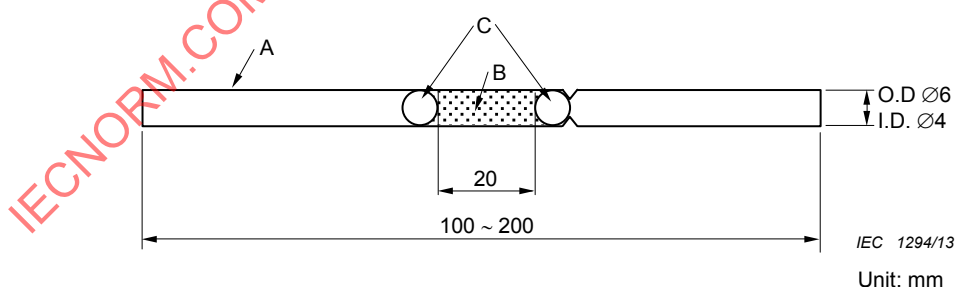
A.2.5 Washing and humidifying equipment

If the system has a cold spot in its plumbing and needs to dehumidify the moisture, cooled humidification involves easier handling and maintenance than humidifiers that use desiccant such as magnesium perchlorate. More effective results are also obtained when a gas-washing bottle is used before humidification takes place. Standard buffer solution should be used for gas washing.

A.2.6 Mercury collecting tube

An example of the mercury collecting tube is given in Figure A.3.

A quartz glass tube that is dimpled in the middle is filled with quartz glass wool, mercury collector, and quartz glass wool, in that order.



Key

- A quartz glass tube
- B mercury collector
- C quartz glass wool

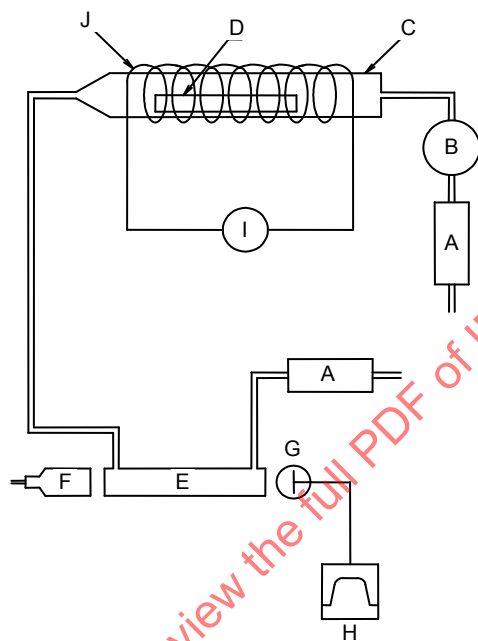
Figure A.3 – Mercury collecting tube (example)

A thermally stable, porous carrier (diatomaceous earth) coated with gold is used as the mercury collector. The mercury collecting furnace should be preheated to 150 °C to prevent the collection of organic gases and water by the mercury collector. Organic gases and water, if introduced into the absorption cell or the fluorescence cell, will interfere with the mercury measurement.

A.2.7 Mercury analysis for CCFL

In the case of a CCFL sample, the mercury vapour generating part generates mercury vapour by heating broken pieces of a CCFL lamp. The generated mercury vapour is then introduced into the atomic absorption spectrometer to measure the amount of mercury without amalgamation. The integrator begins to integrate the ultraviolet absorbance as soon as heating starts.

The configuration (example) of the thermal decomposition atomic absorption spectrometer for CCFL is shown in Figure A.4.



Key

- A mercury removing device
- B air pump
- C quartz heating tube
- D quartz boat
- E quartz absorption cell
- F mercury lamp
- G atomic absorption detector
- H integrator
- I power unit with controller
- J heater

Figure A.4 – Configuration (example) of the thermal decomposition/atomic absorption spectrometer for CCFL

A.3 Instrument parameters

The listed instrument parameters are examples of workable instrument parameters and may differ, since individual instruments may require alternate parameters. The use of listed wavelengths and mass-charge ratios is highly recommended as the selection of other parameters in this context can cause false results.

a) CV-AAS

Light source: Electrodeless discharge lamp or hollow cathode lamp

Wavelength: 253,7 nm

Spectral bandwidth: 0,7 nm

Purge gas: N₂ or Ar

b) CV-AFS

Source: Hg hollow cathode lamp, current: 30 mA, wavelength: 253,7 nm

Minus high-voltage: 360 V

Oven temperature: 800 °C

Argon flow carrier gas: 0,6 l/min, shield gas: 1,0 l/min

Wash water: a mass fraction of 6 % HNO₃

c) ICP-OES

Hg wavelength: 194,227 × 2 (2nd order) nm

RF generator power: 1 150 W

Frequency of RF generator: 27,12 MHz

Argon pressure: 0,16 MPa

Argon flow carrier gas: Cool gas: 14 l/min, auxiliary gas: 0,5 l/min

Sample uptake rate: 1,6 ml/min

d) ICP-MS

Mass-charge ratios for Hg: m/z = 199, 200, 201, 202

RF generator power: 1 200 W

Frequency of RF generator: 27,12 MHz

Argon pressure: 0,28 MPa

Argon flow carrier gas: Cooling gas: 16 l/min, auxiliary gas: 1,0 l/min

All conditions such as torch position: sampling depth, horizontal and vertical alignment, as well as lenses should be optimized before measurement.

e) TD(G)-AAS

Light source: Low pressure mercury (vapour) lamp,

Wavelength: 253,7 nm

Carrier gas: air, or oxygen

Annex B (informative)

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

Table B.1 – Statistical data for TD(G)-AAS

Polymer Sample	Parameter	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS4A-04	Hg	31,28	33	18	0,246	0,69	1,50	4,19
IIS4A-05	Hg	56,83	63	9	0,76	2,1	3,10	8,70
IIS4A-08	Hg	22,67	24	15	0,856	2,40	1,96	5,47

Table B.2 – Statistical data for CV-AAS

Polymer Sample	Parameter	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-C10	Hg	21,4	25,3	3	2,5	7,0	Insufficient data	
IIS2-C11	Hg	4,2	4,5	2	0,1	0,4		
IIS2-C12	Hg	88,5	100,0	8	1,2	3,3	4,9	13,7
IIS2-C13	Hg	883,5	1 000	8	16,1	45,1	59,0	165,1
IIS4A-04	Hg	30,03	33	15	0,55	1,55	1,32	3,70
IIS4A-05	Hg	52,58	63	13	1,45	4,07	3,78	10,59

Table B.3 – Statistical data for CV-AFS

Polymer Sample	Parameter	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-C10	Hg	24,8	25,3	3	0,2	0,6	Insufficient data	
IIS2-C11	Hg	4,8	4,5	3	0,2	0,4		
IIS4A-04	Hg	30,2	33	18	1,90	5,32	5,35	14,99
IIS4A-05	Hg	54,6	63	18	2,55	7,14	9,70	27,16

Table B.4 – Statistical data for ICP-OES

Polymer Sample	Parameter	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS2-C10	Hg	25,4	25,3	6	2,6	7,2	6,8	19,2
IIS2-C11	Hg	3,8	4,5	3	0,5	1,4	Insufficient data	
IIS2-C12	Hg	90,7	100,0	9	3,1	8,8	8,2	23,1
IIS2-C13	Hg	901,7	1 000	9	41,5	116,2	68,8	192,7

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.

Bibliography

- [1] Battery Industry (EPBA, BAJ and NEMA), *Standard Analytical Method for the Determination of Mercury, Cadmium and Lead in Alkaline Manganese Cells using AAS, ICP-OES and "Cold Vapor"*, 1998
- [2] US EPA 3015A:1998, *Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts*
- [3] ISO 6206:1979, *Chemical products for industrial use – Sampling – Vocabulary*
- [4] IEC 62321-5, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 5: Cadmium, lead, and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS*³

Additional non-cited references

US EPA 6010C:2000, *Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*

US EPA 6020A:1998, *Inductively coupled plasma-mass spectrometry*

US EPA 1631, Revision E: 2002, *Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry*

US EPA 245.7, Revision 2.0: 2002, *Mercury in water by cold vapor atomic fluorescence spectrometry*

US EPA 7473:1998, *Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrophotometry*

US EPA 7474:1998, *Mercury in sediment and tissue samples by atomic fluorescence spectrometry*

US EPA SW-846, Revision 1: July 1992, *Chapter 1 – Quality Control*

JEL303, *Practical quantitative analysis procedure for mercury contained in fluorescent lamps*

JEL305, *Practical method for the determination of mercury filled in fluorescent lamps for backlighting*

EU Comol/Lission, *Decision of 9 September 2002 establishing revised ecological criteria for the award of the community eco-label to light bulbs and amending decision 1999/568/EC; 2002/747/EC*

California Environmental Protection Agency, *Procedural SOP No. 914-S, Preparation of Cold Cathode Fluorescent Lamps for Mercury Testing, including WET and TCLP, Department of Toxic Substances Control Revision No. 2, 2004*

³ To be published.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	28
INTRODUCTION.....	30
1 Domaine d'application	31
2 Références normatives	31
3 Termes, définitions et abréviations	32
3.1 Termes et définitions	32
3.2 Abréviations	33
4 Réactifs et matériaux.....	33
4.1 Généralités.....	33
4.2 Réactifs.....	34
4.3 Matériaux	35
5 Appareillage	35
5.1 Généralités.....	35
5.2 Appareillage	35
6 Echantillonnage et prise d'essai	36
7 Procédure.....	37
7.1 Digestion par voie humide (digestion de produits électroniques).....	37
7.2 Digestion aux micro-ondes	37
7.3 Système de décomposition thermique-amalgame d'or	38
7.4 Préparation de la solution à base de réactif témoin	38
8 Etalonnage	38
8.1 Généralités.....	38
8.2 Elaboration de la courbe d'étalonnage.....	39
8.3 Mesure de l'échantillon.....	40
9 Calculs	40
10 Précision	40
11 Assurance et contrôle qualité	41
11.1 Généralités.....	41
11.2 Limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ).....	42
Annexe A (informative) Application pratique de la détermination du mercure dans les polymères, les métaux et les produits électroniques par CV-AAS, AFS, ICP-OES et ICP-MS.....	44
Annexe B (informative) Résultats des études internationales inter-laboratoires n°2 (IIS2) et 4A (IIS 4A)	49
Bibliographie.....	51
Figure A.1 – Digesteur chauffant équipé d'un récipient de réaction, d'un réfrigérant à reflux et d'un récipient d'absorption.....	44
Figure A.2 – Configuration de l'équipement avec AAS (exemple)	45
Figure A.3 – Tube collecteur de mercure (exemple)	46
Figure A.4 – Configuration (exemple) du spectromètre d'absorption atomique à décomposition thermique pour CCFL	47
Tableau 1 – Répétabilité et reproductibilité	41
Tableau 2 – Critères d'acceptation des éléments pour le contrôle qualité	42

Tableau 3 – Limite de détection de la méthode = $t \times s_{n-1}$	43
Tableau A.1 – Programme de digestion (exemple) des échantillons aux micro-ondes (puissance fournie pour cinq récipients)	45
Tableau B.1 – Données statistiques pour TD(G)-AAS	49
Tableau B.2 – Données statistiques pour CV-AAS	49
Tableau B.3 – Données statistiques pour CV-AFS	49
Tableau B.4 – Données statistiques pour ICP-OES	49

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-4:2013

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 4: Mercure dans les polymères, métaux et produits électroniques par CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES et ICP-MS

AVANT-PROPOS

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

La Norme internationale CEI 62321-4 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, la préparation mécanique d'échantillon, ainsi que différents articles sur des méthodes d'essai.

Cette première édition de la CEI 62321-4 remplace en partie la CEI 62321:2008, faisant une révision structurelle et remplaçant, en général, l'Article 7 et l'Annexe E.

Les futures parties de la série CEI 62321 remplaceront, au feu et à mesure les articles correspondants de la CEI 62321:2008. Cependant, et jusqu'au moment où toutes les parties

seront publiées, la CEI 62321:2008 reste valable pour les articles pas encore publiés en tant que nouvelle partie.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
111/299/FDIS	111/309/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.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-4:2013

INTRODUCTION

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

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

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

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.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-4:2013

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 4: Mercure dans les polymères, métaux et produits électroniques par CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES et ICP-MS

1 Domaine d'application

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

La présente norme spécifie la détermination des niveaux de mercure (Hg) dans les produits électrotechniques. Ces matériaux sont des polymères, des matériaux métalliques et des produits électroniques (par exemple cartes imprimées, lampes fluorescentes à cathode froide, interrupteurs à mercure). Il convient que les batteries contenant du mercure soient traitées tel que décrit en [1]¹. L'étude de comparaison inter-laboratoires a évalué uniquement ces méthodes d'essai pour les plastiques, les autres matrices n'ayant pas été évaluées.

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

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

L'analyse par CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES et ICP-MS permet de déterminer l'élément cible, le mercure, avec une grande précision (incertitude dans la plage basse des pourcentages) et/ou une grande sensibilité (jusqu'au niveau du µg/kg). Les procédures d'essai décrites dans la présente norme sont destinées à fournir le niveau le plus élevé d'exactitude et de précision pour des concentrations de mercure dans une plage comprise entre 4 mg/kg et 1 000 mg/kg. Les procédures ne sont pas limitées pour les concentrations plus élevées.

Pour une analyse directe, l'utilisation de la décomposition thermique-amalgame d'or avec le CV-AAS (TD(G)-AAS) peut également être envisageable pour l'analyse du mercure sans digestion de l'échantillon, même si les limites de détection sont supérieures à celles des autres méthodes en raison de la taille réduite de l'échantillon.

2 Références normatives

Les documents ci-après, dans leur intégralité ou non, sont des références normatives indispensables à l'application du présent document. 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).

¹ Les chiffres entre crochets se réfèrent à la bibliographie.

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

CEI 62321-2, *Détermination de certaines substances dans les produits électroniques – Part 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 – Détection du plomb, du mercure, du cadmium, du chrome total et du brome total dans les produits électrotechniques en utilisant la spectrométrie par fluorescence X* ²

CEI 62554, *Préparation des échantillons en vue de la mesure du niveau de mercure dans les lampes fluorescentes*

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

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

degré de concordance entre un résultat d'essai et une valeur de référence acceptée

3.1.2

solution d'étalonnage témoin

solution d'étalonnage sans analyte

3.1.3

norme d'étalonnage

substance sous forme solide ou liquide, à une (des) concentration(s) connue(s) et stable(s) d'analyte(s), utilisée pour établir la réponse des instruments (courbe d'étalonnage) en fonction de la (des) concentration(s) d'analyte(s)

3.1.4

solution d'étalonnage

solution utilisée pour étalonner l'instrument, préparée à partir d'une (de) solution(s) mère(s) ou à partir d'un matériau de référence (certifié)

3.1.5

matériau de référence certifié

matériau de référence, accompagné d'une documentation publiée par un organisme ayant autorité, et indiquant une ou plusieurs valeurs de propriété spécifiées avec les incertitudes et les traçabilités associées, en utilisant des procédures valables

3.1.6

échantillon de contrôle de laboratoire

matrice connue, dopée avec un (des) composé(s) représentatif(s) des analytes cibles, utilisée pour documenter les performances en laboratoire

[SOURCE: EPA SW-846] [2]

3.1.7**solution témoin de réactif**

préparée en ajoutant au solvant les mêmes quantités de réactifs que celles qui sont ajoutées à la solution d'échantillon d'essai (même volume final)

3.1.8**solution mère**

solution avec une ou des concentrations d'analyte connues précisément, préparée à partir de "produits chimiques purs"

3.1.9**prise d'essai**

quantité de matériau extrait de l'échantillon d'essai (ou de l'échantillon de laboratoire si ce sont les mêmes) et sur laquelle l'essai ou une observation est en cours d'exécution

[SOURCE ISO 6206:1979] [3]

3.1.10**solution d'échantillon d'essai**

solution préparée avec la prise d'essai de l'échantillon d'essai selon les spécifications appropriées, telle qu'elle puisse être utilisée pour la mesure envisagée

3.2 Abréviations

Abr.	Français	Anglais
CRM	Matériau de référence certifié	Certified reference material
CCFL	Lampe fluorescente à cathode froide	Cold cathode fluorescent lamp
CCV	Vérification continue de l'étalonnage	Continuing calibration verification
CV-AAS	Spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide	Cold vapour atomic absorption spectrometry
CV-AFS	Spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide	Cold vapor atomic fluorescence spectrometry
LCS	Echantillon de contrôle de laboratoire	Laboratory control sample
LOD	Limites de détection	Limits of detection
LOQ	Limites de quantification	Limits of quantification
MDL	Limite de détection de la méthode	Method detection limit
TD(G)-AAS	Décomposition thermique – amalgame d'or – spectrométrie d'absorption atomique	Thermal Decomposition – Gold amalgamation – Atomic absorption spectrometry
NOTE Le TD(G)-AAS est généralement appelé "analyse directe du mercure" ou "technique DMA".		

4 Réactifs et matériaux**4.1 Généralités**

Les réactifs utilisés pour la détermination des éléments en traces doivent être d'une pureté adéquate. La contamination peut être une source majeure d'erreur lorsque l'on travaille dans la plage des 1 ng avec les instruments. Une manipulation attentive des appareils et une technique soigneuse permettront de réduire ce problème. Par conséquent, seule de l'eau de qualité 1 (4.2 a) doit être utilisée. On doit veiller à ce que tous les matériaux en contact avec l'eau soient exempts de mercure.

Les produits chimiques utilisés pour la préparation des échantillons peuvent constituer une source majeure de contamination. Seuls des réactifs exempts de mercure doivent être utilisés. Il est par conséquent fortement recommandé de mesurer les valeurs à blanc des agents réducteurs et des autres produits chimiques avant de les utiliser pour la préparation des échantillons.

4.2 Réactifs

Les réactifs utilisés sont les suivants:

- a) Eau: La qualité 1, telle que définie dans l'ISO 3696, doit être utilisée pour la préparation et la dilution de toutes les solutions d'échantillon.
- b) Acide nitrique (concentré): $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$, à une fraction massique de 65 %, de qualité "métaux en traces".
- c) Acide nitrique, à une fraction massique de 50 %, de qualité "métaux en traces".
- d) Acide nitrique, 0,5 mol/l, de qualité "métaux en traces".
- e) Acide nitrique, à une fraction massique de 1 %, de qualité "métaux en traces".
- f) Acide nitrique, à une fraction massique de 1,5 %, de qualité "métaux en traces".
- g) Acide nitrique, à une fraction massique de 5 %, de qualité "métaux en traces".
- h) Acide fluoroborique: HBF_4 , à une fraction massique de 50 %, de qualité "métaux en traces". (pour la digestion aux micro-ondes).
- i) Peroxyde d'hydrogène: H_2O_2 , à une fraction massique de 30 %, de qualité "métaux en traces". (pour la digestion aux micro-ondes).
- j) Solution mère contenant 1 000 mg/L de mercure, de qualité "métaux en traces".
- k) Tétrahydridoborate de potassium (borohydrure de potassium): KBH_4 , de qualité "métaux en traces".
- l) Permanganate de potassium: KMnO_4 , à une fraction massique de 5 %, de qualité "métaux en traces".
Dissoudre 5 g de permanganate de potassium dans 100 ml d'eau (4.2 a).
- m) Tétrahydridoborate de sodium (borohydrure de sodium), NaBH_4 , de qualité "métaux en traces".
- n) Hydroxyde de sodium, NaOH de qualité "métaux en traces".
- o) Tétrahydrate de tétrachloroaurate d'hydrogène (III), $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (de qualité "métaux en traces").
- p) Solution mère étalon interne, de qualité "métaux en traces":
 - Des éléments étalons internes qui n'interfèrent pas avec l'élément cible sont utilisés pour les méthodes ICP-OES et ICP-MS. De même, la présence de ces éléments étalons internes dans la solution d'échantillon doit rester négligeable. Les Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi et Y peuvent servir d'éléments étalons internes.
 - Il est recommandé d'utiliser du Sc ou Y avec l'ICP-OES. La concentration recommandée est de 1 000 mg/L.
 - Il est recommandé d'utiliser du Rh avec l'ICP-MS. La concentration recommandée est de 1 000 $\mu\text{g/l}$.
- q) Agent réducteur pour CV-AAS: à une fraction massique de 3 % de NaBH_4 , dans une fraction massique de 1 % NaOH .

Dissoudre 10,0 g d'hydroxyde de sodium (4.2 n) dans environ 700 ml d'eau (4.2 a) dans un bécher, et mélanger jusqu'à dissolution complète. Ajouter 30,0 g de poudre de tétrahydridoborate de sodium (4.2 m) dans le bécher et mélanger jusqu'à dissolution complète. Transvaser enfin dans un flacon volumétrique de 1 l et remplir d'eau jusqu'au repère (4.2 a) et filtrer. Préparer la solution quotidiennement.

Une solution réductrice contenant du tétrahydridoborate de sodium dans une solution d'hydroxyde de sodium est recommandée. Si le système disponible à hydruure de mercure n'est pas compatible avec ce réducteur, du chlorure d'étain (II) ou du sulfate stanneux peut être utilisé en remplacement. Il convient de suivre les instructions du manuel de l'opérateur de l'instrument.

- r) Agent réducteur pour CV-AFS: à une fraction massique de 1 % (m/v) de KBH_4 , dans une fraction massique de 0,05 % de NaOH .

Dissoudre 0,50 g d'hydroxyde de sodium (4.2 n) dans environ 700 ml d'eau (4.2 a) dans un bécher, et mélanger jusqu'à dissolution complète. Ajouter 10,0 g de tétrahydridoborate de potassium (4.2 k) dans le bécher et mélanger jusqu'à dissolution complète. Transvaser enfin dans un flacon volumétrique de 1 l et remplir d'eau jusqu'au repère (4.2 a) et filtrer. Préparer la solution quotidiennement.

Une solution réductrice contenant du tétrahydridoborate de potassium dans une solution d'hydroxyde de sodium est recommandée. Si le système disponible à hydrure de mercure n'est pas compatible avec ce réducteur, du chlorure d'étain (II) ou du sulfate stanneux peut être utilisé en remplacement. Il convient de suivre les instructions du manuel de l'opérateur de l'instrument.

- s) Solution mère de conservation de l'or pour le mercure (1 ml = 100 µg): il est recommandé d'acheter la solution préparée à haut niveau de pureté de AuCl_3 dans une matrice à acide chlorhydrique dilué.

- t) Terre de diatomées

Des réactifs de qualité analytique peuvent être utilisés en variante, sauf lorsque la méthode ICP-MS est utilisée.

4.3 Matériaux

Les matériaux sont les suivants:

- a) Collecteur de mercure pour système de décomposition thermique-amalgame d'or

Ajouter une solution d'1 g de tétrahydrate de tétrachloroaurate d'hydrogène (III) (4.2.o) dans 20 ml à 30 ml d'eau (4.2 a) à 3 g de terre de diatomées de 420 µm à 590 µm, puis mélanger jusqu'à obtention d'un résultat homogène. Après séchage à environ 80 °C, le collecteur est chargé dans un four tubulaire et chauffé pendant 30 min à environ 800 °C avec circulation d'air.

5 Appareillage

5.1 Généralités

En général, le rangement et le stockage du matériel en verre constituent la partie critique de l'analyse du mercure, indépendamment du type d'échantillon à analyser. Du fait de la sensibilité des techniques d'analyse du mercure décrites, chaque étape individuelle de l'échantillonnage doit être exécutée avec le plus grand soin.

Les béchers, les pipettes, les flacons volumétriques, etc. constituent tous des sources majeures de contamination métallique. Il est essentiel d'utiliser des plastiques exempts de mercure ou du matériel en verre de silice (quartz) pour manipuler l'échantillon.

Tous les appareils d'échantillonnage, de stockage et de manipulation doivent être exempts de mercure. Tremper tous les matériels en verre dans de l'acide nitrique (4.2 c) à une fraction massique de 50 % pendant 24 h à température ambiante, puis les rincer minutieusement avec de l'eau (4.2 a).

Concernant les mesures par ICP-OES et ICP-MS, l'effet de mémoire se produit dans les cas où des concentrations élevées de mercure sont introduites. La dilution de la solution d'échantillon est nécessaire dans le cas de niveaux élevés de mercure. Si l'effet de mémoire n'est pas atténué par cette dilution, un nettoyage approfondi de l'équipement est alors requis.

5.2 Appareillage

L'appareillage suivant doit être utilisé:

- a) Balance d'analyse d'une précision de mesure de 0,000 1 g.
Pour la digestion par voie humide, tel que décrit en 7.1 :
- b) Digesteur chauffant équipé de récipients à réaction, de réfrigérants à reflux et de récipients d'absorption (pour la digestion des métaux et des produits électroniques).
- c) Filtre en fibre de verre de 0,45 μm :
Pour la digestion aux micro-ondes, tel que décrit en 7.2:
- d) Système de préparation des échantillons à micro-ondes équipé d'un porte-échantillon et de récipients en polytétrafluoroéthylène/tétrafluoroéthylène modifié (PTFE/TFM) ou en résine polyester perfluoroalcoxyl/tétrafluoroéthylène modifié (PFA/TFM) à haute pression, ou d'autres récipients en fluorocarbure (pour la digestion des métaux à teneur significative en silicium (Si), zirconium (Zr), hafnium (Hf), titane (Ti), tantale (Ta), niobium (Nb) ou tungstène (W), ainsi que pour les plastiques);
- e) Filtre en microfibre de verre (verre au borosilicate), taille des pores: 0,45 μm et un porte-filtre adéquat.
- f) Flacons volumétriques, par exemple 25 ml, 250 ml, etc. (en PTFE-PFA ou en verre). Le cas échéant, d'autres types d'équipements volumétriques d'une précision et d'une exactitude acceptables peuvent être utilisés en lieu et place des flacons volumétriques.
- g) Pipettes, par exemple 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, etc. (en PTFE-PFA ou en verre).
- h) Micropipettes, par exemple 200 μl , 500 μl , 1, 000 μl , etc.
- i) Conteneurs en plastique pour les étalons et les solutions de digestion. (en PTFE-PFA).
- j) Spectromètre d'absorption atomique à vapeur froide (CV-AAS).
- k) Spectromètre de fluorescence atomique à vapeur froide (CV-AFS).
- l) Spectromètre d'émission optique couplé à un plasma induit (ICP-OES).
- m) Spectromètre de masse couplé à un plasma induit (ICP-MS).
- n) Gaz argon d'une pureté d'au moins 99,99 %.
- o) Système de décomposition thermique-amalgame d'or.

6 Echantillonnage et prise d'essai

Les diverses méthodes d'essai, pouvant être utilisées en remplacement, conformément à la présente norme, exigent des quantités différentes d'échantillon pour obtenir des résultats de la qualité requise.

Dans le cas de produits électroniques, l'échantillon doit d'abord être détruit mécaniquement par des moyens appropriés (par exemple meulage, broyage, découpe avec refroidissement à l'azote liquide en raison de la volatilité du mercure) avant de lancer la dissolution chimique de la poudre. Pour assurer une prise d'échantillon représentative à cette étape, une certaine taille de particules est requise, en fonction de la quantité de départ de l'échantillon (voir la CEI 62321-2).

Pour la détermination du mercure dans des lampes fluorescentes à ballast incorporé, des lampes fluorescentes multiples compactes à culot unique et des lampes à fluorescence droites, se conformer aux instructions de la CEI 62554.

En cas d'utilisation d'un système de décomposition thermique-amalgame d'or, il convient de broyer les échantillons dans un broyeur à billes et de les homogénéiser à l'avance. Il convient que les échantillons difficiles à broyer, tels que les métaux, soient finement coupés dans la mesure du possible. Placer 50 mg à 200 mg d'échantillon dans une nacelle échantillon. En cas d'utilisation d'un additif, en répartir 0,5 g afin de former une fine couche sur la surface de la nacelle échantillon, répartir l'échantillon de façon homogène sur l'additif, puis recouvrir l'échantillon avec 2 g d'additif.

Il est recommandé d'analyser les solutions d'échantillon aqueuses contenant du mercure de préférence directement après la préparation de l'échantillon. Si ceci n'est pas possible, il est fortement recommandé de stabiliser les solutions de façon adéquate et de les stocker tout au plus 28 jours à température ambiante.

7 Procédure

7.1 Digestion par voie humide (digestion de produits électroniques)

La digestion par voie humide est recommandée pour les matériaux métalliques et les produits électroniques, sauf si les métaux contiennent des quantités significatives de silice (Si), zirconium (Zr), hafnium (Hf), titane (Ti), tantale (Ta), niobium (Nb) ou tungstène (W). Pour ces matériaux et pour les polymères, une digestion aux micro-ondes, telle que décrite en 7.2, est recommandée.

- a) Peser 1 g d'échantillon à 0,1 mg près dans le récipient de réaction et ajouter 30 ml d'acide nitrique concentré (4.2 b). (Lorsque la quantité d'échantillon disponible est de 500 mg ou moins, se conformer aux instructions données en 7.2 a).

Le récipient est muni d'un réfrigérant à reflux et d'un récipient d'absorption (à la partie supérieure du réfrigérant – voir la Figure A.1) contenant 10 ml d'acide nitrique à 0,5 mol/l (4.2 d). Un programme de chauffage est ensuite lancé afin de digérer les échantillons pendant 1 h à température ambiante, puis pendant 2 h à 90 °C.

Après refroidissement à température ambiante, le contenu du tube d'absorption est placé dans le récipient de réaction et la solution obtenue est transférée dans un flacon volumétrique de 250 ml (5.2 f), rempli à une fraction massique de 5 % d'acide nitrique (4.2 g) jusqu'au repère (si l'échantillon est complètement digéré).

- b) Pour les mesures par les méthodes ICP-OES et ICP-MS, la solution d'échantillon obtenue peut être diluée à l'eau (4.2 a) aux niveaux de concentration appropriés aux dites mesures. Ajouter 250 µl d'étalon interne (4.2 p) pour un volume de 250 ml avant de compléter jusqu'au repère.
- c) Si l'échantillon n'est pas complètement digéré (par exemple dans le cas de cartes de circuits imprimés), l'échantillon est filtré à travers un filtre (5.2 e) et le résidu solide est lavé quatre fois avec 15 ml d'acide nitrique à une fraction massique de 5 % (4.2 g). La solution obtenue est transvasée dans un flacon volumétrique de 250 ml (5.2 f) et complétée jusqu'au repère avec de l'acide nitrique (4.2 g) à une fraction massique de 5 %.
- d) Les résidus d'échantillon éventuels doivent être séparés par une centrifugeuse ou un filtre. Les résidus doivent être vérifiés par des mesures appropriées (par exemple XRF, fusion alcaline, autres méthodes de digestion acide, etc.), afin de confirmer l'absence d'éléments cibles. Les instructions relatives à la XRF sont données dans la CEI 62321-3-1.

7.2 Digestion aux micro-ondes

La digestion aux micro-ondes est recommandée pour les matériaux suivants:

- métaux contenant des quantités significatives de Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb ou W,
- polymères,

dans les cas où la quantité disponible d'échantillon est inférieure à 500 mg.

Il est fortement recommandé de peser des quantités identiques d'échantillons et un même type d'échantillons en une seule session de digestion.

NOTE 1 Le mercure peut être déterminé dans la même solution avec le Pb et le Cd obtenus dans un circuit fermé pour la décomposition acide décrite dans la CEI 62321-5 [4].

- a) Peser 0,1 g d'échantillon à 0,1 mg près dans un récipient en PTFE-TFM ou PFA-TFM. Ajouter 5 ml d'acide nitrique concentré (4.2 b), 1,5 ml de solution HBF_4 à une fraction massique de 50 % (4.2 h), 1,5 ml de H_2O_2 à une fraction massique de 30 % (4.2 i) et 1 ml

d'eau (4.2 a). Fermer le récipient et laisser digérer l'échantillon dans le four à micro-ondes suivant un programme de digestion spécifié par avance. Un exemple de programme approprié de digestion aux micro-ondes est donné en Annexe A.

NOTE 2 Si la pureté du HBF_4 disponible n'est pas suffisante, du HF peut être utilisé en remplacement.

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

- b) Laisser refroidir le récipient à température ambiante (pendant environ 1 h). Ouvrir le récipient, filtrer la solution à l'aide d'un filtre (5.2 e) dans un flacon de 25 ml (5.2 f), laver à l'eau (4.2 a) et remplir d'eau jusqu'au repère (4.2 a).
- c) Les résidus d'échantillon éventuels doivent être séparés par une centrifugeuse ou un filtre. Les résidus doivent être vérifiés par des mesures appropriées (par exemple XRF, fusion alcaline, autres méthodes de digestion acide, etc.), afin de confirmer l'absence d'éléments cibles. Les instructions relatives à la XRF sont données dans la CEI 62321-3-1.

Les solutions concentrées résultantes peuvent être mesurées directement par ICP-OES et ICP-MS; en d'autres termes la solution de digestion peut être analysée sans autre préparation des échantillons. Lorsque les méthodes CV-AAS et CV-AFS sont utilisées, le mercure est réduit à son état élémentaire avant analyse.

7.3 Système de décomposition thermique-amalgame d'or

Il convient que la procédure soit exécutée comme suit, mais il est également nécessaire de suivre le manuel d'instructions des instruments pertinents pour plus de détails sur leur fonctionnement:

- a) Mettre en position le récipient contenant un échantillon dans le changeur automatique d'échantillon.
- b) Régler le programme de chauffage prédéterminé et augmenter la température du four de réchauffage d'échantillon.
- c) Le mercure, les composés de mercure et les gaz de produits de combustion générés par l'échantillon seront décomposés dans le four de décomposition qui contient le catalyseur, puis épurés et déshumidifiés dans le barboteur et le déshumidificateur.
- d) Le mercure et les autres gaz sont introduits dans le tube collecteur de mercure, où seul le mercure est emprisonné sous forme d'amalgame. Les autres gaz sont évacués par la vanne de commutation.
- e) Le tube collecteur de mercure est chauffé à une température constante comprise entre 350 °C et 600 °C, et le mercure généré introduit dans la cellule d'absorption ou la cellule de fluorescence. La hauteur ou la surface du pic d'absorption ou l'intensité de la fluorescence est ensuite mesurée à une longueur d'onde de 253,7 nm.

7.4 Préparation de la solution à base de réactif témoin

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

8 Etalonnage

8.1 Généralités

Toutes les analyses nécessitent la préparation d'une courbe d'étalonnage qui doit couvrir la plage de concentration appropriée. Les solutions d'étalonnage sont préparées en diluant la solution mère (4.2 j) avec de l'acide nitrique (4.2 f) à une fraction massique de 1,5 %. Lorsque des méthodes d'étalon interne (ICP-OES et ICP-MS) sont utilisées, les quantités appropriées de solution pour les solutions mères étalons internes (4.2 p) sont ajoutées.

Préparer une solution à base de réactif témoin d'acide nitrique (4.2 f) à une fraction massique de 1,5 % et au moins trois solutions d'étalonnage en quantité graduée dans la plage appropriée de la partie linéaire de la courbe d'étalonnage.

Les solutions d'étalonnage doivent être conservées dans des conteneurs en matière plastique exempts de mercure. La solution mère (4.2 j) est habituellement stable pendant au moins une année, alors que les solutions d'étalonnage doivent être préparées chaque jour.

La stabilité des solutions d'étalonnage de mercure peut être gravement affectée par l'adsorption sur les parois du récipient de stockage. Par conséquent, il est recommandé de stabiliser les solutions d'étalonnage de mercure en ajoutant quelques gouttes de solution de KMnO_4 (4.2 l) à une fraction massique de 5 %.

NOTE Une solution d'or (Au) à 1 % peut également être utilisée au lieu du permanganate de potassium.

8.2 Elaboration de la courbe d'étalonnage

Les spectromètres sont préparés pour quantification avec une solution à base de réactif témoin et au minimum trois solutions d'étalonnage.

a) CV-AAS

- 1) Les valeurs d'absorbance de l'élément cible mercure sont relevées. La courbe d'étalonnage obtenue montre la relation entre l'absorbance du mercure et sa concentration.
- 2) L'Article A.3 fournit la longueur d'onde recommandée ainsi que des exemples de paramètres d'instruments utilisables.

b) CV-AFS

- 1) Les valeurs de l'intensité de fluorescence de l'élément cible mercure sont relevées. La courbe d'étalonnage obtenue montre la relation entre l'intensité de fluorescence du mercure et sa concentration.
- 2) L'Article A.3 fournit la longueur d'onde recommandée ainsi que des exemples de paramètres d'instruments utilisables.

c) ICP-OES

Les valeurs d'intensité d'émission de l'élément cible mercure ainsi que celles de l'étalon interne, sont relevées. La courbe d'étalonnage obtenue montre la relation entre le rapport des intensités d'émission de mercure et celles de l'étalon interne, avec la concentration en mercure.

L'Article A.3 fournit la longueur d'onde recommandée pour le mercure ainsi que des exemples de paramètres d'instruments utilisables.

d) ICP-MS

Les valeurs d'intensité masse/charge (m/z) de l'élément cible mercure ainsi que celles de l'étalon interne, sont relevées. La courbe d'étalonnage obtenue montre la relation entre le rapport de m/z du mercure et celui de l'étalon interne, avec la concentration en mercure.

L'Article A.3 fournit les rapports m/z recommandés ainsi que des exemples de paramètres d'instruments utilisables.

e) TD(G)-AAS

Quatre ou cinq solutions d'étalonnage, y compris une solution d'étalonnage témoin, sont placées directement dans les nacelles échantillons à l'aide d'une micropipette. La quantité est modifiée, mais il est nécessaire qu'elle demeure dans l'étendue de mesure de fonctionnement. Les solutions sont mesurées de la même manière que des échantillons. Une courbe d'étalonnage est ensuite dérivée de la relation entre les quantités de mercure et les valeurs indiquées. Par exemple, dans le cas d'un échantillon dont la concentration de mercure est d'environ 10 mg/kg, utiliser 50 μl , 100 μl , 150 μl et 200 μl de solution mère à 100 $\mu\text{g/ml}$ pour mesurer et créer une courbe d'étalonnage à partir des résultats obtenus.

8.3 Mesure de l'échantillon

Une fois la courbe d'étalonnage élaborée, la solution à base de réactif témoin et les solutions d'échantillon d'essai sont mesurées. Si la concentration d'échantillon se situe au-dessus de la courbe de concentration, la solution doit être diluée avec de l'acide nitrique à une fraction massique de 1 % (4.2 e) pour s'inscrire dans la gamme de la courbe d'étalonnage, puis être mesurée une nouvelle fois.

La précision des mesures et la dérive de la ligne de base doivent être vérifiées au moyen d'une substance étalon, d'une solution d'étalonnage, etc. et d'une solution d'étalonnage témoin à intervalles réguliers (par exemple tous les 10 échantillons) et après le dernier échantillon.

Si l'échantillon est dilué à la plage d'étalonnage, il convient de s'assurer que la concentration d'étalons internes dans la solution d'échantillon diluée est ajustée à la solution étalon.

9 Calculs

La concentration mesurée en 8.3 est la concentration de mercure dans la solution d'échantillon. La concentration de mercure dans l'échantillon est calculée à partir de la formule suivante:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad (2)$$

où

c est la concentration de mercure dans l'échantillon en $\mu\text{g/g}$;

A_1 est la concentration de mercure dans la solution d'échantillon, en mg/l ;

A_2 est la concentration de mercure dans la solution à base de réactif témoin, en mg/l ;

V est le volume total de la solution d'échantillon, en ml , qui dépend

- du type de digestion réalisée (250 ml pour une digestion par voie humide, 25 ml pour une digestion aux micro-ondes),
- du type de la série particulière de dilutions utilisée;

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

10 Précision

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

Lorsque les valeurs des résultats de deux essais uniques, obtenues à l'aide de la même méthode, sur un matériau d'essai identique, dans différents laboratoires, par différents opérateurs, avec des équipements différents, s'inscrivent dans la plage des valeurs mentionnées dans le Tableau 1 ci-après, la différence absolue entre les deux résultats ne dépassera pas la limite de reproductibilité R déduite par analyse statistique des résultats des études inter-laboratoires n°2 (IIS2) et 4A (IIS 4A) dans plus de 5 % des cas (voir l'Annexe B).

Tableau 1 – Répétabilité et reproductibilité

Type de matériau	IIS	Technique	Valeur moyenne mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Polymère	2	CV-AAS	21,4	7,0	Données insuffisantes
			4,2	0,4	
			88,5	3,3	13,7
			883,5	45,1	165,1
	4A		30,0	1,6	3,7
			52,6	4,1	10,6
	2	CV-AFS	24,8	0,6	Données insuffisantes
			4, 8	0,4	
	4A		30, 0	5,3	15,0
			52,6	7,1	27,2
	4A	TD(G)-AAS	31,3	0,7	4,2
			56,8	2,1	8,7
			22,7	2,4	5,5
	2	ICP-OES	25,4	7,2	19,2
			3,8	1,4	Données insuffisantes
			90,7	8,8	23,1
			901,7	116,2	192,7

NOTE Les données relatives à la répétabilité et à la reproductibilité pour la technique ICP-MS ainsi que des types de matériaux électroniques métalliques, ne sont pas disponibles en raison de la disponibilité restreinte des laboratoires participants et des échantillons appropriés pour l'étude internationale inter-laboratoires. Des résultats similaires à ceux indiqués ci-dessus sont prévus pour la technique ICP-MS ainsi que les types de matériaux électroniques métalliques.

Voir l'Annexe B pour obtenir des renseignements supplémentaires.

11 Assurance et contrôle qualité

11.1 Généralités

Le cas échéant, les articles sur l'assurance et le contrôle qualité des normes individuelles à propos des méthodes d'essai doivent inclure les exigences relatives à l'échantillon de contrôle en termes de fréquence d'essai et de critères d'acceptation. Cet article doit également mentionner les préoccupations spécifiques à la méthode qui ont trait au contrôle qualité en ce qui concerne la détermination des limites de détection (LOD) et des limites de quantification (LOQ). Le cas échéant, la section sur les limites de détection et les limites de quantification doit être cohérente avec les descriptions en 11.2. Les exigences relatives à la vérification initiale de l'étalonnage, aux témoins, aux échantillons de contrôle de laboratoire (LCS), etc. figurant parmi les autres préoccupations, spécifiques à la méthode, associées au contrôle qualité, sont énumérées dans le Tableau 2.

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

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

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

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

La procédure expérimentale suivante est effectuée pour déterminer la limite de détection de la méthode ainsi que la limite de quantification pour le mercure.

- Peser précisément la quantité appropriée d'échantillon connu pour ne pas contenir de mercure (par ex. matériaux de référence certifiés) ni d'autres composés pouvant interférer avec l'analyse, conformément à la procédure mentionnée à l'Article 7. Placer l'échantillon dans chaque récipient (5.2 b ou 5.2 d ou 5.2 o). Répéter cette étape au minimum 5 fois.
- Ajouter dans chacun des récipients 10 µg de mercure à l'aide de la solution mère (4.2 j).
- Suivre la procédure d'essai mentionnée à l'Article 7 au fil des mesures spectroscopiques et de digestion.
- Calculer la concentration de mercure (µg/g), comme indiqué à l'Article 9, et déterminer le taux de rétablissement en pourcentage du mercure dopé pour chacun des échantillons.

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

où

SR est le taux de rétablissement en % du mercure dopé;

C est la concentration mesurée en µg/g ;