

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL STANDARD

NORME HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 7-2: Hexavalent chromium – Determination of hexavalent chromium (Cr(VI))
in polymers and electronics by the colorimetric method**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 7-2: Chrome hexavalent – Détermination du chrome hexavalent (Cr(VI))
dans les polymères et les produits électroniques par méthode colorimétrique**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2017 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 l'IEC ou du Comité national de l'IEC du pays du demandeur. Si vous avez des questions sur le copyright de l'IEC ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de l'IEC 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.

IEC Catalogue - webstore.iec.ch/catalogue

The stand-alone application for consulting the entire bibliographical information on IEC International Standards, Technical Specifications, Technical Reports and other documents. Available for PC, Mac OS, Android Tablets and iPad.

IEC publications search - www.iec.ch/searchpub

The advanced search enables 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 online and also once a month by email.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing 20 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in 16 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

65 000 electrotechnical terminology entries in English and French extracted from the Terms and Definitions clause of IEC publications issued since 2002. Some entries have been collected from earlier publications of IEC TC 37, 77, 86 and CISPR.

IEC 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 l'IEC

La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) 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 IEC

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

Catalogue IEC - webstore.iec.ch/catalogue

Application autonome pour consulter tous les renseignements bibliographiques sur les Normes internationales, Spécifications techniques, Rapports techniques et autres documents de l'IEC. Disponible pour PC, Mac OS, tablettes Android et iPad.

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

La recherche avancée permet de trouver des publications IEC 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.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications IEC. 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 de termes électroniques et électriques. Il contient 20 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 16 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

65 000 entrées terminologiques électrotechniques, en anglais et en français, extraites des articles Termes et Définitions des publications IEC parues depuis 2002. Plus certaines entrées antérieures extraites des publications des CE 37, 77, 86 et CISPR de l'IEC.

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 7-2: Hexavalent chromium – Determination of hexavalent chromium (Cr(VI))
in polymers and electronics by the colorimetric method**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 7-2: Chrome hexavalent – Détermination du chrome hexavalent (Cr(VI))
dans les polymères et les produits électroniques par méthode colorimétrique**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 31.020; 71.040.50

ISBN 978-2-8322-4085-4

**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.....	3
INTRODUCTION.....	5
1 Scope.....	6
2 Normative references	6
3 Terms, definitions and abbreviated terms	6
3.1 Terms and definitions.....	6
3.2 Abbreviated terms.....	7
4 Reagents.....	7
4.1 General.....	7
4.2 Reagents	7
5 Apparatus.....	8
5.1 General.....	8
5.2 Apparatus	8
6 Sampling	9
7 Test procedure	9
7.1 Extraction of Cr(VI) in soluble polymers – ABS, PC and PVC matrixes.....	9
7.2 Extraction of Cr(VI) in insoluble/unknown polymers and electronics – without Sb.....	10
8 Calibration.....	11
8.1 Permanent calibration instruments.....	11
8.2 Traditional calibration instruments	11
8.2.1 General	11
9 Calculation	12
10 Precision	13
11 Quality assurance and control	14
11.1 General method.....	14
11.2 Matrix spike recovery correction method	14
12 Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ).....	14
12.1 General.....	14
12.2 Determination of LOD and LOQ	15
13 Test report.....	16
Bibliography.....	17
Table 1 – Statistical data of all IIS trails	13
Table 2 – Method detection limit = $t \times s_{n-1}$	16

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES
IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –****Part 7-2: Hexavalent chromium – Determination of hexavalent chromium
(Cr(VI)) in polymers and electronics by the colorimetric method**

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 62321-7-2 has been prepared by IEC technical committee 111: Environmental standardization for electrical and electronic products and systems.

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

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

This first edition of IEC 62321-7-2 is a partial replacement of IEC 62321:2008, forming a structural revision and generally replacing Annex C. IEC 62321-7-2 is the final replacement part of the corresponding clauses in IEC 62321:2008.

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

CDV	Report on voting
111/408/CDV	111/432/RVC

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

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

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

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

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-7-2:2017

INTRODUCTION

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

The use of hexavalent chromium in electrotechnical products is of concern in many regions of the world.

The purpose of this document is therefore to provide test methods that will allow the electrotechnical industry to determine the levels of hexavalent chromium in electrotechnical products on a consistent global basis.

WARNING – Persons using this document should be familiar with normal laboratory practice. This document 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 62321-7-2:2017

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 7-2: Hexavalent chromium – Determination of hexavalent chromium (Cr(VI)) in polymers and electronics by the colorimetric method

1 Scope

This part of IEC 62321 describes procedures to measure hexavalent chromium, Cr(VI), quantitatively in samples of polymers and electronics. This method employs organic solvent to dissolve or swell the sample matrix, followed by an alkaline digestion procedure to extract Cr(VI) from samples. Studies have shown that organic/alkaline solution is more effective than acidic solution in extracting Cr(VI) from soluble and insoluble samples. Minimal reduction of Cr(VI) to Cr(III) or oxidation of Cr(III) to Cr(VI) occurs under alkaline conditions.

For soluble polymers consisting of ABS (Acrylonitrile- butadiene-styrene), PC (Polycarbonate) and PVC (poly(vinyl chloride)), the samples are first dissolved in an appropriate organic solvent and Cr(VI) is then extracted by an alkaline extraction solution.

For insoluble/unknown polymers, or electronic materials that do not contain antimony (Sb), the samples are digested in a toluene/alkaline solution at 150 °C to 160 °C. Then the organic phase in the extracts are separated and discarded; the inorganic phase is retained for Cr(VI) analysis.

The Cr(VI) concentration in the extract is determined by its reaction under acidic conditions with 1,5-diphenylcarbazide. Cr(VI) is reduced to Cr(III) in the reaction with diphenylcarbazide which is oxidized to diphenylcarbazone. The Cr(III) and diphenylcarbazone form a red-violet-coloured complex in the reaction. The complex solution is measured quantitatively by a colorimeter or a spectrophotometer at 540 nm.

2 Normative references

The following documents are referred to in the text in such a way that some or all of their content constitutes requirements of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

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

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

3 Terms, definitions and abbreviated terms

3.1 Terms and definitions

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

ISO and IEC maintain terminological databases for use in standardization at the following addresses:

- IEC Electropedia: available at <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: available at <http://www.iso.org/obp>

3.2 Abbreviated terms

For the purposes of this document, the abbreviated terms given in IEC 62321-1 apply.

4 Reagents

4.1 General

Use only reagents of recognized analytical grade, unless otherwise specified.

4.2 Reagents

The following reagents shall be used:

- N-Methyl-pyrrolidone (NMP), analytical reagent grade. Add 10 g activated molecular sieves (4.2 r)) per 100 ml of newly opened NMP, seal the cap tightly, keep in the dark, shake occasionally and maintain over 12 h before first use. Store at 20 °C to 25 °C with molecular sieves in a tightly sealed brown glass container and avoid direct light exposure. The suggested maximum storage period is four weeks after the opening time of the container.
- Nitric acid, volume fraction of 35 %. Dilute 50 ml of reagent grade HNO_3 to 100 ml with water (see 4.2 p)) in a volumetric flask (5.2 j)). Store at 20 °C to 25 °C in the dark. Do not use concentrated HNO_3 if it has a yellow colour, which is an indication of photoreduction of NO_3^- to NO_2^- , a reducing agent for Cr(VI).
- Sodium carbonate: Na_2CO_3 , anhydrous, analytical reagent grade.
- Sodium hydroxide: NaOH , analytical reagent grade.
- Magnesium chloride: MgCl_2 (anhydrous), analytical reagent grade. A mass of 200 mg MgCl_2 is approximately equivalent to 50 mg Mg^{2+} .
- Phosphate buffer. To prepare a buffer solution at pH 7, dissolve 87,09 g K_2HPO_4 (analytical reagent grade) and 68,04 g KH_2PO_4 (analytical reagent grade) into 700 ml of water (4.2 p)). Transfer to a 1 l volumetric flask (5.2 j)) and dilute to volume. As prepared, the solution will contain 0,5 mol/l K_2HPO_4 and 0,5 mol/l KH_2PO_4 .
- Lead chromate: PbCrO_4 , analytical reagent grade. Store at 20 °C to 25 °C in a tightly sealed container. This is the agent used for the matrix spike recovery correction method.
- Digestion solution. Dissolve 20,0 g $\pm$ 0,05 g NaOH and 30,0 g $\pm$ 0,05 g Na_2CO_3 in water (4.2 p)) in a 1 l volumetric flask (5.2 j)) and dilute to the mark. Store the solution in a tightly capped polyethylene bottle at 20 °C to 25 °C, and prepare fresh monthly. The pH of the digestion solution shall be checked before using. If the pH is < 11,5 discard the solution and prepare a fresh batch.
- Toluene, analytical reagent grade.
- Potassium dichromate stock solution. Dissolve 141,4 mg of dried (105 °C) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (analytical reagent grade) in water (4.2 p)) and dilute to 1 l in a volumetric flask (5.2 j)) (1 ml contains 50 µg Cr).
- Potassium dichromate standard solution. Dilute 10 ml potassium dichromate stock solution (4.2 j)) with water (4.2 p)) to 100 ml in a volumetric flask (5.2 j)) (1 ml contains 5 µg Cr).
- Sulfuric acid, volume fraction of 10 %. Dilute 10 ml of distilled reagent grade or spectroscopic grade H_2SO_4 to 100 ml with water (4.2 p)) in a volumetric flask (5.2 j)).
- Diphenylcarbazide solution. Dissolve 250 mg 1,5-diphenylcarbazide in 50 ml acetone (4.2 q)). Store in a brown bottle. Prior to use, check the solution for discoloration. Store for

use up to two weeks and if solution becomes discoloured, discard it and prepare a fresh batch.

- n) Potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$, spike solution 1 000 mg/l Cr(VI)). Dissolve 2,829 g of dried (105 °C) $K_2Cr_2O_7$ in water (4.2 p)) in a 1 l volumetric flask (5.2 j)), and dilute to the mark. Alternatively, a 1 000 mg/l Cr(VI)-certified standard solution can be used. Store for use up to six months at 20 °C to 25 °C in a tightly sealed container.
- o) Potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$, matrix spike solution (100 mg/l Cr(VI)): Add 10,0 ml of the 1 000 mg/l Cr(VI) solution made from $K_2Cr_2O_7$ spike solution (4.2 n)) to a 100 ml volumetric flask (5.2 j)) and dilute to volume with water (4.2. p)). Mix well.
- p) Water. Grade 3 specified in ISO 3696, which shall be free of interferences.
- q) Acetone, analytical reagent grade.
- r) Molecular sieves (4A), CAS: 70955-01-0, desiccant.

WARNING – All potential Cr(VI)-containing samples and reagents used in the method have to be handled with appropriate precautions. Solutions or waste material containing Cr(VI) have to be disposed of properly. For example, ascorbic acid or some other reducing agents can be used to reduce Cr(VI) to Cr(III).

5 Apparatus

5.1 General

All re-usable laboratory ware (glass, quartz, polyethylene, polytetrafluoroethylene (PTFE), etc.) including the sample containers shall be soaked overnight in laboratory-grade detergent and water, rinsed with water, and soaked for 4 h or more in HNO_3 (volume fraction of 20 %) or in a mixture of dilute acids ($HNO_3:HCl:H_2O = 1:2:9$ by volume) followed by rinsing with water (4.2 p)). Alternative cleaning procedures are permitted, provided adequate cleanliness can be demonstrated through the analysis of method blanks.

5.2 Apparatus

The following items shall be used for the analysis:

- a) Vacuum filtration apparatus.
- b) Heating or microwave device capable of maintaining the digestion solution at temperatures between 150 °C and 160 °C.
- c) Ultrasonic water bath, capable of maintaining the temperature between 60 °C and 65 °C.
- d) Calibrated pH meter to read pH in a range of 0 to 14 with an accuracy of $\pm 0,03$ pH units.
- e) Analytical balance capable of measurement to 0,1 mg.
- f) Thermometer, thermistor or other temperature measurement device capable of measuring up to 160 °C.
- g) Colorimetric instrument: either a spectrophotometer for use at 540 nm, providing a light path of 1 cm or longer or a filter photometer, providing a light path of 1 cm or longer and equipped with a filter having maximum transmittance near 540 nm.
- h) Grinding mill, with or without liquid nitrogen cooling, capable of grinding polymer samples and electronic components.
- i) Borosilicate glass or quartz beaker with volume graduation of 150 ml, or equivalent.
- j) Volumetric glassware: Class A or equivalent of acceptable precision and accuracy. Alternative volumetric equipment (e.g. automatic dilutors) with equivalent precision and accuracy can be used.
- k) Assorted calibrated pipettes: Class A glassware or other with equivalent precision and accuracy.
- l) Digestion vessel: Glass screw thread bottle (wide neck), volume of 50 ml and minimum inner diameter of 3 cm.

- m) Glass separatory funnel, 100 ml.
- n) Filter membranes (0,45 μm): preferably cellulose-based or PC membranes; filter syringe (0,45 μm): nylon or PVDF.
- o) C18 syringe filter cartridge.
- p) Microwave digestion vessel or a suitable borosilicate glass or quartz vessel equipped with a membrane for pressure relief over 1,0 MPa and volume graduation of 50 ml or equivalent.

6 Sampling

Samples shall be collected and stored using devices and containers that do not contain stainless steel.

For soluble polymers (ABS, PC and PVC), a particle size larger than 250 μm is acceptable, however, a longer dissolution time may be required to completely dissolve the polymer matrix.

Insoluble or unknown polymers and electronic components that do not contain Sb shall be ground into a fine powder (5.2. h)) prior to digestion to promote extraction, with 100 % of the material passing through a 250 μm sieve, for example a No. 60 ASTM standard sieve.

If the identity of the polymer matrix is unknown, a solubility test can be performed by testing a small amount of the sample using an organic solvent. Alternatively, infrared spectroscopy (IR) can be performed to identify the bulk polymer. The presence of Sb can be detected by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF).

7 Test procedure

7.1 Extraction of Cr(VI) in soluble polymers – ABS, PC and PVC matrixes

- a) Accurately weigh a sample of 0,1 g. Place the sample into a digestion vessel (5.2. l)).
NOTE Alternative sample amounts can be used for samples with potentially very low or very high Cr(VI) concentrations.
- b) Place 10 ml of NMP (4.2. a)) into the digestion vessel (5.2. l)) and seal the cap tightly.
- c) Dissolve each polymer sample by ultrasonication (5.2 c)) at 60 °C for 1 h. Shake the sample vessel by hand for about 10 s to suspend insoluble particles, then ultrasonicate at 60 °C for 1 h again. The sample matrix has to be completely dissolved before proceeding to the next step.
- d) To test for recovery in every matrix, accurately weigh a second sample of 0,1 g (or another chosen amount of sample). Place it into the digestion vessel (5.2. l)) and add 10 ml of NMP (4.2 a)) into the vessel and seal the cap tightly. Then proceed with step 7.1 c), choose a matrix spike solution (4.2 o)) and add it directly to the sample. Follow steps from 7.1 e) to 7.1 o).
- e) Shake the digestion vessel by hand and mix well, then add 200 mg MgCl_2 (4.2 e)) and 0,5 ml of 0,5 mol/L phosphate buffer (4.2 f)) to each digestion vessel. Shake the digestion vessel again and mix well.
- f) Measure 20 ml of the digestion solution (4.2 h)) using a graduated cylinder (5.2 j)) and slowly pour into each digestion vessel (5.1 l)). Mix well.
- g) Ultrasonicate above solution at 60 °C for 1 h (shake the digestion vessel by hand and mix well after 0,5 h).
- h) Transfer above content to a 150 ml beaker (5.2 i)). With constant stirring while monitoring the pH, add HNO_3 (4.2 b)) dropwise to the beaker. Adjust the pH of the solution to $7,5 \pm 0,5$.
- i) Even if the sample solution is turbid or flocculent precipitates are present, do not filter the sample solution.

- j) Add 2,5 ml diphenylcarbazide solution (4.2 m)) to each vessel. Slowly add H₂SO₄ solution (4.2 l)) to the vessel and adjust the pH of the solution to $2,0 \pm 0,5$.
- k) Transfer the contents of the vessel quantitatively to a 100 ml volumetric flask (5.2 j)) and make up to the mark by water (4.2 p)). Mix well.
- l) Filter the coloured sample solution using the 0,45 µm syringe filter (5.2 n)).
- m) Transfer an appropriate portion of the solution to a 1 cm absorption cell and measure its absorbance at 540 nm with a colorimetric instrument (5.2 g)). Measurement shall be taken within 30 min of colour development.
- n) Correct the absorbance reading of the sample by subtracting the absorbance of a blank carried through the colour development procedures.
- o) From the corrected absorbance, determine the concentration of Cr(VI) present by referring to the calibration curve.

7.2 Extraction of Cr(VI) in insoluble/unknown polymers and electronics – without Sb

- a) Accurately weigh a sample of 0,15 g. Place the sample into a digestion vessel (5.2 p)).
- NOTE Alternative sample amounts can be used for samples with potentially very low or very high Cr(VI) concentrations.
- b) To each sample add 10 ml of digestion solution (4.2 h)) and 5 ml of toluene (4.2 i)) measured with a graduated cylinder (5.2 j)).
 - c) To test for recovery in every matrix, accurately weigh a second sample of 0,15 g and place it into a second digestion vessel (5.2 p)). Choose a spike solution (4.2 n) or 4.2 o)) and add it directly to the sample. Add 10 ml of digestion solution (4.2 h)) and 5 ml of toluene (4.2 i)) measured with a graduated cylinder (5.2 j)).
 - d) Next, add 400 mg MgCl₂ (4.2 e)) and 0,5 ml of 1,0 mol/L phosphate buffer (4.2 f)) to each sample and mix well.

MgCl₂ is added to the solution to correct possible oxidation/reduction of chromium that may be caused by the analytical method.

- e) Heat each sample to a temperature of 150 °C to 160 °C in a closed digestion vessel (5.2 p)) using a microwave oven or suitable heating device (5.2 b)). Then maintain temperature at 150 °C to 160 °C for 1,5 h and allow sample to cool to room temperature.
- f) Separate the organic phase from the vessel using a separatory funnel (5.2 m)) and discard it. The aqueous phase is filtered through a 0,45 µm membrane filter (5.2 n)). Rinse the digestion vessel (5.2 p)) three times with water (4.2 p)) and filter. If the filter becomes clogged using the 0,45 µm membrane filter; a large pore size filter paper may be used to filter the samples.
- g) Rinse the inside of the filter flask and the filter pad with water (4.2 p)) and transfer the filtrate and the rinse solutions to a clean 150 ml beaker (5.2 i)).
- h) With constant stirring while monitoring the pH, add HNO₃ (4.2 b)) dropwise to the vessel obtained in 7.2 g). Adjust the pH of the solution to $7,5 \pm 0,5$.
- i) If the sample solution is clear after pH adjustment, add 2,5 ml diphenylcarbazide solution (4.2 m)) to each vessel. Slowly add H₂SO₄ solution (4.2 l)) to the vessel and adjust the pH of the solution to $2,0 \pm 0,5$. Proceed with step 7.2 l). If the solution is turbid or contains a flocculent precipitate (cloudy, flake-like and non-crystalline), or colour is present, proceed to 7.2 j).
- j) If the solution is turbid or flocculent precipitates are present, filter the sample through a 0,45 µm membrane filter (5.2 n)). If colour is present in the sample solution, filter the solution with a C18 syringe cartridge (5.2 o)) before adding diphenylcarbazide solution (4.2 m)). If the digestate is clear after either filtration step, add 2,5 ml diphenylcarbazide solution (4.2 m)) to the vessel. Slowly add H₂SO₄ solution (4.2 l)) to the vessel and adjust the pH of the solution to $2,0 \pm 0,5$. Proceed to 7.2 l). If the digestate is coloured or turbid after either filtration step, slowly add H₂SO₄ solution (4.2 l)) to the vessel and adjust the pH of the solution to $2,0 \pm 0,5$. Proceed to 7.2 k).
- k) Transfer each of the coloured or turbid digestates quantitatively to a 50 ml volumetric flask (5.2 j)) and adjust to volume with water (4.2 p)). Invert several times to mix. Remove

approximately 5 ml from the flask and record an absorbance reading via a colorimetric instrument (5.2 g)) for background subtraction. Add 2,5 ml diphenylcarbazide solution (4.2 m)) to each sample digestion solution, mix and adjust the sample volumes to 50 ml with water (4.2 p)). Invert several times to mix and let stand 5 min to 10 min for full colour development. Proceed to 7.2.l).

- l) Transfer the contents of the vessel quantitatively to a 50 ml volumetric flask (5.2 j)) and adjust the sample volume to 50 ml with water (4.2 p)). Invert several times to mix and let stand 5 min to 10 min for full colour development.
- m) Transfer an appropriate portion of the solution to a 1 cm absorption cell and measure its absorbance at 540 nm with a colorimetric instrument (5.2 g)). The analysis has to be carried out as soon as possible, with a maximum delay of 30 min, after extraction.
- n) Correct the absorbance reading of the sample by subtracting the absorbance of a blank carried through the colour development procedures. For the coloured or turbid solutions after either filtration in 7.2 j), correct the absorbance by subtracting the absorbance reading from step 7.2 k).
- o) From the corrected absorbance, determine the concentration of Cr(VI) present by referring to the calibration curve.

8 Calibration

8.1 Permanent calibration instruments

Colorimetric instruments designed specifically for hexavalent chromium detection at 540 nm may have a permanent calibration provided by the manufacturer and no further calibration is needed. Refer to the manufacturer's instructions to ensure that the instrument is functioning properly and its working range is appropriate for this analysis.

8.2 Traditional calibration instruments

8.2.1 General

Traditional colorimetric instrument calibration shall be conducted using a blank and three standard solutions at a minimum.

Zero the colorimetric instrument with the 0,0 µg/ml blank standard and save this solution to re-zero the instrument before reading samples and standards.

Read the standard solutions. Construct a calibration curve and determine a line equation by plotting absorbance values (ordinate or y-axis) against µg/ml of Cr(VI) (abscissa or x-axis) for each standard including the 0,0 µg/ml standard.

Routinely the calibration curves can be used for up to one month from initial generation. Internal check with a calibration standard should be carried out every day for quality control.

- a) For preparation of the calibration standards, the matrix should be the same as the sample solution. After the step of digestion (7.1 g) or 7.2 g)), add a suitable volume of Cr(VI) standard solution (4.2 j)). Use the Cr(VI) standard solution (4.2 j)) to create concentrations ranging from 0,1 mg/l to 1,0 mg/l Cr(VI). Prepare a blank and a minimum of three standard solutions.

An alternative concentration range of the standard solutions can be used if the Cr(VI) concentration in the sample solution is outside the original calibration curve. The sample solutions can also be diluted if they are more concentrated than the highest calibration solution. Additionally, in the cases where the base polymer without Cr(VI) are available, it is recommended to prepare the calibration standards with the base polymer to achieve the closest matrix calibration match.

- b) With constant stirring while monitoring the pH, add HNO₃ (4.2 b)) dropwise to the vessel obtained in 7.2 g). Adjust the pH of the solution to 7,5 ± 0,5.

- c) Add 2,5 ml diphenylcarbazide solution (4.2 m)) to each vessel. Slowly add H₂SO₄ solution (4.2 l)) to the vessel and adjust the pH of the solution to 2,0 ± 0,5.
- d) Transfer the contents of the vessel quantitatively to a 50 ml volumetric flask (5.2 j)) and adjust the sample volume to 50 ml with water (4.2 p)). Invert several times to mix and let stand 5 min to 10 min for full colour development.
- e) Transfer an appropriate portion of the solution to a 1 cm absorption cell and measure the absorbance at 540 nm using the colorimetric instrument (5.2 g)).
- f) Correct the absorbance reading by subtracting the absorbance of a blank carried through the colour development procedure.
- g) Construct a calibration curve by plotting corrected absorbance values versus concentration of Cr(VI). Either linear regression or quadratic fitting can be applied to establish a calibration curve. The correlation coefficient (R²) of the curve shall be > 0,995 or a new calibration curve shall be created.

9 Calculation

The concentration of Cr(VI) shall be calculated according to Formula (1):

$$C = \frac{A \times D \times F}{S} \quad (1)$$

where

C is the total sample Cr(VI) concentration in µg/g;

A is the Cr(VI) concentration observed in the digestate in µg/ml; or µg/g;

D is the dilution factor;

F is the final volume of the digestate in ml or the final mass of the digestate in g;

S is the initial sample mass in g.

The relative percent difference shall be calculated according to Formula (2):

$$R = \frac{|S - D|}{0,5 \times (S + D)} \times 100 \quad (2)$$

where

R is the relative percent difference in %;

S is the Cr(VI) concentration in the sample observed in the initial test in µg/g;

D is the Cr(VI) concentration in the sample observed in the duplicated test in µg/g.

NOTE 1 A similar calculation listed in Formula (1) can also be used to obtain the Cr(VI) concentrations in the initial and duplicated tests.

The spike recovery shall be calculated according to Formula (3):

$$SR = \frac{SS - US}{SA} \times 100 \quad (3)$$

where

SR is the spike percent recovery in %;

SS is the Cr(VI) concentration in the spiked sample in µg/g;

US is the Cr(VI) concentration in the unspiked sample in µg/g;

SA is the Cr(VI) concentration used in the spike solution in µg/g.

NOTE 2 Formula (1) can also be used to obtain the Cr(VI) concentrations in the spiked/unspiked sample.

10 Precision

An international inter-laboratory study (IIS) organized by IEC TC 111 during the development of this method found that Cr(VI) extraction is strongly affected by the sample matrix and the presence of antimony (particularly Sb^{+3}). The suitability of this method is therefore variable and dependent on the specific compositional matrix of the sample under test. The IIS exhibited a wide range of results for four polymer types containing levels of Cr(VI) between 106 $\mu\text{g/g}$ and 1 325 $\mu\text{g/g}$. Results for all materials exhibited reproducibility from 2,8 % up to 5,7 % relative standard deviation.

- Four laboratories submitted triplicate results for an ABS sample (IIS4C-A1) containing Cr(VI) as well as antimony. All twelve results correlated well with the expected value.
- Two laboratories submitted triplicate results for an ABS sample (IIS4C-B2) containing Cr(VI). All six results correlated well with the expected value.
- Two laboratories submitted triplicate results for a PC sample (IIS4C-C3) containing Cr(VI). All six results correlated well with the expected value.
- Four laboratories submitted triplicate results for a PC sample (IIS4C-D4) containing Cr(VI) as well as antimony. Eleven out of the twelve results correlated well with the expected value.
- Six laboratories submitted triplicate results for a PVC sample (IIS4C-E5) containing Cr(VI). All eighteen results correlated well with the expected value.
- Six laboratories submitted triplicate results for a PVC sample (IIS4C-F6) containing Cr(VI) as well as antimony. All eighteen results correlated well with the expected value.
- Five laboratories submitted triplicate results for a PP sample (IIS4C-G7) containing Cr(VI). Fourteen out of the fifteen results correlated well with the expected value.
- Six laboratories submitted triplicate results for a PP sample (IIS4C-H8) containing Cr(VI). All eighteen results correlated well with the expected value.

The statistical data of all trials are summarized in Table 1.

Table 1 – Statistical data of all IIS trials

Sample	Analyte	Mean value mg/kg	Expected value mg/kg	Number of test results [n]	Repeatability standard deviation mg/kg	Repeatability mg/kg	Reproducibility standard deviation mg/kg	Reproducibility mg/kg	Number of participating laboratories [n]
IIS4C-A1 (ABS/Sb)	Cr(VI)	1 028	1 082	12	61,9	173,4	109,3	306,2	4
IIS4C-B2 (ABS)	Cr(VI)	760	787	6	21,0	58,8	30,7	85,9	2
IIS4C-C3 (PC)	Cr(VI)	716	803	6	22,6	63,4	25,6	71,6	2
IIS4C-D4 (PC/Sb)	Cr(VI)	983	1 043	11	40,5	113,4	127,2	356,1	4
IIS4C-E5 (PVC)	Cr(VI)	1 281,4	1 300	18	45,1	126,2	346,7	970,9	6
IIS4C-F6 (PVC/Sb)	Cr(VI)	425,5	418,8	18	17,5	49,1	86,3	241,6	6
IIS4C-G7 (PP)	Cr(VI)	91,1	106	14	3,9	10,9	15,7	43,9	5
IIS4C-H8 (PP)	Cr(VI)	888,1	1 325	15	40,8	114,3	147,6	413,4	5

11 Quality assurance and control

11.1 General method

Samples shall be analysed in batches of not more than 20 samples counting all samples, any blanks, any duplicates and any spike recovery tests. A minimum of one blank per batch shall be prepared and analysed to test for contamination and memory effects. In every batch, at least one sample shall be prepared in duplicate. Results for duplicate samples shall have a relative difference of $\leq 20\%$ or the batch shall be re-analysed. A laboratory control sample shall be analysed at a frequency of one per batch.

11.2 Matrix spike recovery correction method

Because this test method is subject to relatively strong matrix effects, it is necessary to demonstrate the matrix spike recovery for every sample having a unique origin. Unique origin includes any of the following circumstances: different customer (even if same polymer as prior sample); different production batch (even if same polymer as prior sample); different polymer; different additives (even if same polymer as prior sample) and all other cases of changes in sample origin. The matrix spike recovery test begins with spiking the sample prior to digestion, carrying the spike through the digestion and colour development.

- a) A pre-digestion matrix spike sample shall be analysed for each unique sample. Choose one of the following two options:
 - Spike the sample with 1,0 ml of the matrix spiking solution (4.2 o)) or at twice the sample concentration, whichever is the greater.
 - Spike the sample by accurately weighing a minimum of 1,0 mg of PbCrO_4 (4.2 g)) or enough PbCrO_4 to double the sample concentration, whichever is the greater.
- b) Carry the spiked sample using the same digestion and colorimetric measurement procedures as the targeted sample.
- c) An acceptance range for matrix spike recovery shall be 50 % to 125 %, or the sample shall be re-analysed. In the case of $< 50\%$ recovery, double the matrix spiking solution amount in the re-analysis. In the case of $> 125\%$ recovery, repeat the analysis with the same amount of spiking solution in the re-analysis. If the recovery from the repeat analysis is still outside the range of 50 % to 125 %, the method is considered not applicable to the sample analysed, and the result cannot be reported.

NOTE 1 The matrix recovery for ABS, PC, PVC and insoluble/unknown polymers and electronics without Sb is expected to be 75 % to 125 %. Other materials can have a matrix recovery of less than 75 %.

- d) If recovery is $> 75\%$ or $< 125\%$, the result for the sample and the limit of detection (LOD) shall not be corrected.
- e) If recovery for a sample is between 50 % and 75 %, both the result and limit of detection (LOD) for the sample shall be corrected according to the recovery. That is, multiply the result by the ratio (100 % spike recovery). Then multiply the estimated LOD for the method by the same ratio.
- f) If the sample test result corrected as in 11.2 e) is greater than the estimated LOD corrected as in 11.2 e), report the corrected test result. Otherwise report the corrected LOD value as the result for that sample.

NOTE 2 Assuming an estimated LOD of $2\text{ }\mu\text{g/g}$ Cr(VI) of sample and a 50 % matrix spike recovery for a sample, the corrected LOD for that test sample = $2\text{ }\mu\text{g/g} \times (100\% / 50\%) = 4\text{ }\mu\text{g/g}$. If the test result is $100\text{ }\mu\text{g/g}$, the corrected test result = $100\text{ }\mu\text{g/g} \times (100\% / 50\%) = 200\text{ }\mu\text{g/g}$. In this case, the reported result is $200\text{ }\mu\text{g/g}$.

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

12.1 General

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

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

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

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

12.2 Determination of LOD and LOQ

The following experimental procedure is performed to determine the method detection limit and limit of quantification for Cr(VI) in polymers and electronics.

- Accurately weigh out the appropriate amount of polymer or electronic sample known not to contain Cr(VI) (e.g. IRMM VDA reference material) or other compounds that may interfere with the analysis according to the procedure of interest in Clause 7. Place the sample into a 50 ml vessel (5.2 l)). Repeat this step a minimum of five times.
- Spike each of the vessels (5.2 l)) with 10 µg Cr(VI) using 100 µl of the matrix spiking solution (4.2 o)).
- Follow the test procedure of interest in Clause 7 through the digestion and colorimetric measurement.
- Calculate the Cr(VI) concentration (µg/g) as indicated in Clause 9 and determine the percent recovery of the spiked Cr(VI) for each of the samples.

$$SR = \frac{C \times M}{SA} \times 100 \quad (4)$$

where

SR is the rate of recovery in % of the spiked Cr(VI);

C is the measured concentration in µg/g;

M is the sample mass in g;

SA is the spike amount (10 µg).

- The percent recovery of Cr(VI) shall be between 70 % and 125 % for each of the samples. If the recovery is outside the limits for any of the replicates, the entire extraction and analysis procedure shall be repeated.
- 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 2.

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

All analyses used to calculate an MDL shall be consecutive.

Table 2 – Method detection limit = $t \times s_{n-1}$

Number of samples	Student's <i>t</i> -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 8 µg/g, and a limit of quantification of 20 µg/g to 40 µg/g have been found achievable using this method.

13 Test report

Clause 13 specifies which information is to be included in the test report and shall require information to be given on at least the following aspects of the test:

- the sample;
- the International Standard used (including its year of publication);
- the method used (7.1 or 7.2);
- the limit of detection (LOD) or limit of quantification (LOQ);
- any deviations from the procedure (sample amount, extract volume, etc.);
- any unusual features observed;
- the date of the test;
- the numeric result(s) in two significant figures

Bibliography

- [1] United States Environmental Protection Agency (EPA), *EPA method 3060A, "Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium"*, December 1996
 - [2] United States Environmental Protection Agency (EPA), *EPA method 7196A, "Chromium, Hexavalent (colorimetric)"*, July 1992
 - [3] Korea Agency of Technology and Standard (KATS), KS M 0169:2010, *"Determination of Hexavalent Chromium in Polymers by UV-Visible Spectrophotometry (Organic Solvent Dissolution Method)"*, October 2010
 - [4] Inui, T., Fujita, K., Kitano, M. and Nakamura, T., *"Determination of Cr(III) and Cr(VI) Sub-ppb Levels in Water with Solid-Phase Extraction/Metal Furnace Atomic absorption Spectrometry"*, *Analytical Sciences*, Vol. 26, p 1093, October 2010
 - [5] IEC 62321:2008, *Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)*
 - [6] Jeong Sook K., Young Rak C., Youn Sung K., *"Determination of hexavalent chromium (Cr(VI)) in plastics using organic-assisted alkaline extraction"*, *Analytica Chimica Acta*, vol.690, p 182-189, 2011
 - [7] Kil Jae L., Yeo Jin L., Young Rak C., Jeong Sook K., Youn Sung K., *"Determination of new materials for the determination of cadmium, chromium, mercury and lead in polycarbonate"*, *Analytica Chimica Acta*, vol.758, p 19-27, 2013
 - [8] IEC 62321-2, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation*
 - [9] ASTM E1272-02, *Standard specification for laboratory glass graduated cylinders*
 - [10] ISO 648, *Laboratory glassware – Single-volume pipettes*
 - [11] Youn Sung K, Young Rak C, Jeong Sook K, *"Tetrahydrofuran (THF) – assisted alkaline extraction to determine hexavalent chromium (Cr (VI)) in retardant polymer containing Sb (III)"*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 30, p 225-231, 2015
 - [12] 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*
-

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	19
INTRODUCTION	21
1 Domaine d'application	22
2 Références normatives	22
3 Termes, définitions et termes abrégés	22
3.1 Termes et définitions	22
3.2 Termes abrégés	23
4 Réactifs	23
4.1 Généralités	23
4.2 Réactifs	23
5 Appareils	24
5.1 Généralités	24
5.2 Appareils	24
6 Échantillonnage	25
7 Procédure d'essai	25
7.1 Extraction du Cr(VI) dans les polymères solubles – Matrices d'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), de polycarbonate (PC) et de polychlorure de vinyle (PVC)	25
7.2 Extraction du Cr(VI) dans les polymères insolubles/inconnus et les produits électroniques – sans antimoine	26
8 Étalonnage	28
8.1 Instruments d'étalonnage permanent	28
8.2 Instruments d'étalonnage traditionnel	28
8.2.1 Généralités	28
9 Calcul	29
10 Fidélité	30
11 Assurance qualité et contrôle de la qualité	31
11.1 Méthode générale	31
11.2 Méthode de correction du taux de récupération de la matrice dopée	31
12 Limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ)	32
12.1 Généralités	32
12.2 Détermination de la limite de détection et de la limite de quantification	33
13 Rapport d'essai	34
Bibliographie	35
Tableau 1 – Analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoires (IIS)	31
Tableau 2 – Limite de détection de la méthode = $t \times s_{n-1}$	34

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES
DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –****Partie 7-2: Chrome hexavalent –
Détermination du chrome hexavalent (Cr(VI)) dans les polymères
et les produits électroniques par méthode colorimétrique****AVANT-PROPOS**

- 1) La Commission Électrotechnique Internationale (IEC) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de l'IEC). L'IEC a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. À cet effet, l'IEC – 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 l'IEC"). 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 l'IEC, participent également aux travaux. L'IEC 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 l'IEC concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de l'IEC intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de l'IEC se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de l'IEC. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que l'IEC s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; l'IEC 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 l'IEC s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de l'IEC dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de l'IEC et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) L'IEC 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 l'IEC. L'IEC 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 l'IEC, 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 l'IEC, 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 l'IEC ou de toute autre Publication de l'IEC, 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 l'IEC peuvent faire l'objet de droits de brevet. L'IEC 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 IEC 62321-7-2 a été établie par le comité d'études 111 de l'IEC: 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 l'IEC 62321:2008 était une norme "autonome" qui comprenait une introduction, une vue d'ensemble des méthodes d'essai, la préparation mécanique d'échantillon, ainsi que différents articles relatifs à des méthodes d'essai.

Cette première édition de l'IEC 62321-7-2 remplace en partie l'IEC 62321:2008, constituant une révision structurelle et remplaçant, en général, l'Annexe C. L'IEC 62321-7-2 remplace définitivement les articles correspondants dans l'IEC 62321:2008.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

CDV	Rapport de vote
111/408/CDV	111/432/RVC

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/IEC, Partie 2.

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

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 l'IEC sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. À cette date, la publication sera

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-7-2:2017

INTRODUCTION

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

L'utilisation du chrome hexavalent dans les produits électrotechniques est une source de préoccupation dans de nombreuses régions du monde.

L'objet du présent document est par conséquent de fournir, à une échelle mondiale et de manière cohérente, des méthodes d'essai qui permettent à l'industrie électrotechnique de déterminer les niveaux de chrome hexavalent dans les produits électrotechniques.

AVERTISSEMENT — Il convient que les personnes utilisant le présent document aient une bonne connaissance des pratiques normales de laboratoire. Le présent document 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 aux conditions réglementaires nationales.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-7-2:2017

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 7-2: Chrome hexavalent – Détermination du chrome hexavalent (Cr(VI)) dans les polymères et les produits électroniques par méthode colorimétrique

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC 62321 décrit des procédures de mesure quantitative du chrome hexavalent, Cr(VI), dans des échantillons de polymères et de produits électroniques. Cette méthode emploie un solvant organique destiné à dissoudre ou à faire gonfler la matrice de l'échantillon, puis une procédure de digestion alcaline visant à extraire le chrome hexavalent des échantillons. Des études ont démontré que la solution alcaline/organique est plus efficace que la solution acide pour extraire le Cr(VI) d'échantillons solubles et insolubles. La réduction minimale du Cr(VI) en Cr(III) ou l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) se produit en milieu alcalin.

Pour les polymères solubles composés d'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), de polycarbonate (PC) et de polychlorure de vinyle (PVC), les échantillons sont d'abord dissous dans un solvant organique approprié, puis le Cr(VI) est extrait au moyen d'une solution d'extraction alcaline.

Pour les polymères insolubles/inconnus ou les matériaux électroniques qui ne contiennent pas d'antimoine (Sb), les échantillons sont digérés dans une solution alcaline à base de toluène portée à une température comprise entre 150 °C et 160 °C. La phase organique présente dans les extraits est ensuite séparée et éliminée; la phase inorganique est conservée pour l'analyse du Cr(VI).

La concentration de Cr(VI) dans l'extrait est déterminée par sa réaction avec le 1,5 diphénylcarbazine en milieu acide. Le Cr(VI) est réduit en Cr(III) lors de la réaction avec le diphénylcarbazine qui est oxydé en diphénylcarbazon. Le Cr(III) et le diphénylcarbazon forment un complexe rouge-violet à l'issue de la réaction. La solution complexe est mesurée quantitativement par un colorimètre ou un spectrophotomètre à une longueur d'onde 540 nm.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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).

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

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

3 Termes, définitions et termes abrégés

3.1 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'IEC 62321-1 s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <http://www.iso.org/obp>

3.2 Termes abrégés

Pour les besoins du présent document, les termes abrégés donnés dans l'IEC 62321-1 s'appliquent.

4 Réactifs

4.1 Généralités

Sauf spécification contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité d'analyse reconnue.

4.2 Réactifs

Les réactifs suivants doivent être utilisés:

- a) N-Méthylpyrrolidone (NMP), de qualité réactif d'analyse. Ajouter 10 g de tamis moléculaires (4.2 r)) pour 100 ml de NMP tout juste ouvert, fermer hermétiquement le couvercle, conserver dans l'obscurité, agiter de temps en temps et maintenir pendant au moins 12 h avant la première utilisation. Conserver les tamis moléculaires dans un conteneur en verre brun hermétiquement fermé à une température de 20 °C à 25 °C et éviter l'exposition directe à la lumière. La période de stockage maximale recommandée après ouverture du conteneur est de quatre semaines.
- b) Acide nitrique, à une fraction volumique de 35 %. Diluer 50 ml à 100 ml de HNO₃ de qualité réactif d'analyse avec de l'eau (4.2 p)) dans une fiole jaugée (5.2 j)). Conserver à une température de 20 °C à 25 °C dans l'obscurité. Ne pas utiliser de HNO₃ concentré s'il a une couleur jaune. En effet, cette couleur indique une photoréduction du NO₃⁻ en NO₂⁻, qui est un agent de réduction pour le Cr(VI).
- c) Carbonate de sodium: Na₂CO₃, anhydre, de qualité réactif d'analyse.
- d) Hydroxyde de sodium: NaOH, de qualité réactif d'analyse.
- e) Chlorure de magnésium: MgCl₂ (anhydre), de qualité réactif d'analyse. Une masse de 200 mg de MgCl₂ équivaut environ à 50 mg de Mg²⁺.
- f) Tampon au phosphate. Pour préparer une solution tampon ayant un pH 7, dissoudre 87,09 g de K₂HPO₄ (de qualité réactif d'analyse) et 68,04 g de KH₂PO₄ (de qualité réactif d'analyse) dans 700 ml d'eau (4.2 p)). Transvaser dans une fiole jaugée de 1 l (5.2 j)) et compléter avec de l'eau pour atteindre un volume d'1 l. La solution obtenue contient 0,5 mol/l de K₂HPO₄ et 0,5 mol/l de KH₂PO₄.
- g) Chromate de plomb: PbCrO₄, de qualité réactif d'analyse. Conserver à une température de 20 °C à 25 °C dans un conteneur hermétiquement fermé. Il s'agit de l'agent utilisé pour la méthode de correction du taux de récupération de la matrice dopée.
- h) Solution de digestion. Dissoudre 20,0 g ± 0,05 g de NaOH et 30,0 g ± 0,05 g de Na₂CO₃ dans de l'eau (4.2 p)) dans une fiole jaugée de 1 l (5.2 j)) et diluer jusqu'au repère. Conserver la solution dans une bouteille en polyéthylène fermée hermétiquement, à une température de 20 °C à 25 °C, et préparer une nouvelle solution chaque mois. Le pH de la solution de digestion doit être vérifié avant utilisation. Si le pH est < 11,5, jeter la solution et en préparer une nouvelle.
- i) Toluène, qualité réactif d'analyse.
- j) Solution mère de dichromate de potassium. Dissoudre 141,4 mg de K₂Cr₂O₇ séché (105 °C) (de qualité réactif d'analyse) dans 1 l d'eau (4.2 p)) dans une fiole jaugée (5.2 j)) (1 ml contient 50 µg de Cr).

- k) Solution étalon de dichromate de potassium. Diluer 10 ml de solution étalon de dichromate de potassium (4.2 j)) dans 100 ml d'eau (4.2 p)) dans une fiole jaugée (5.2 j)) (1 ml contient 5 µg de Cr).
- l) Acide sulfurique, à une fraction volumique de 10 %. Diluer 10 ml de H₂SO₄ de qualité réactif d'analyse distillé ou spectrograde dans 100 ml d'eau (4.2 p)) dans une fiole jaugée (5.2 j)).
- m) Solution de diphénylcarbazide. Dissoudre 250 mg de 1,5-diphénylcarbazide dans 50 ml d'acétone (4.2 q)). Conserver dans une bouteille marron. Avant utilisation, vérifier que la solution n'est pas décolorée. Conserver pour utilisation dans les deux semaines. Si la solution se décolore, la jeter et en préparer une nouvelle.
- n) Dichromate de potassium, K₂Cr₂O₇, solution de dopage (1 000 mg/l Cr(VI)). Dissoudre 2,829 g de K₂Cr₂O₇ séché (105 °C) dans 1 l d'eau (4.2 p)) dans une fiole jaugée (5.2 j)). Une solution étalon certifiée de 1 000 mg/l Cr(VI) peut également être utilisée. Conserver pour utilisation dans les six mois à une température de 20 °C à 25 °C dans un conteneur hermétiquement fermé.
- o) Dichromate de potassium, K₂Cr₂O₇, solution de dopage de la matrice (100 mg/l Cr(VI)): Ajouter 10,0 ml de la solution de 1 000 mg/l Cr(VI) réalisée à partir de la solution de dopage de K₂Cr₂O₇ (4.2 n)) dans une fiole jaugée de 100 ml (5.2 j)) et compléter avec de l'eau jusqu'au repère (4.2. p)). Bien mélanger.
- p) Eau. Eau de qualité 3 spécifiée dans l'ISO 3696, qui doit être exempte d'impuretés.
- q) Acétone, qualité réactif d'analyse.
- r) Tamis moléculaires (4A), CAS: 70955-01-0, dessiccant.

AVERTISSEMENT – Tous les échantillons et réactifs utilisés dans cette méthode et susceptibles de contenir du Cr(VI) doivent être manipulés avec les précautions appropriées. Les solutions ou les déchets contenant du Cr(VI) doivent être éliminés de manière appropriée. Par exemple, l'acide ascorbique ou certains autres agents réducteurs peuvent être utilisés pour réduire le Cr(VI) en Cr(III).

5 Appareils

5.1 Généralités

Tous les ustensiles de laboratoire réutilisables (verre, quartz, polyéthylène, polytétrafluoroéthylène (PTFE), etc.), y compris les conteneurs d'échantillons, doivent être trempés toute une nuit dans un mélange d'eau et de détergent de qualité de laboratoire et rincés à l'eau. Ils doivent ensuite séjourner pendant au moins 4 h dans un mélange de HNO₃ (fraction volumique de 20 %) ou dans un mélange d'acides dilués (HNO₃:HCl:H₂O = 1:2:9 par volume), puis être rincés dans de l'eau (4.2 p)). D'autres procédures de nettoyage sont autorisées à condition que la propreté voulue puisse être prouvée par l'analyse de témoins.

5.2 Appareils

Les équipements suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) Appareil de filtration sous vide.
- b) Dispositif de chauffage ou de micro-ondes capable de maintenir la solution de digestion à des températures comprises entre 150 °C et 160 °C.
- c) Bain-marie ultrasonique, capable de maintenir la température entre 60 °C et 65 °C.
- d) Un pH-mètre étalonné pour lire le pH sur une plage de 0 à 14 avec une exactitude de ±0,03 unité de pH.
- e) Balance d'analyse d'une précision de mesure de 0,1 mg.
- f) Thermomètre, thermistance ou autre dispositif de mesure de la température capable de mesurer jusqu'à 160 °C.

- g) Instrument colorimétrique: un spectrophotomètre pour une utilisation à une longueur d'onde 540 nm, générant un trajet optique de 1 cm ou plus, ou un photomètre à filtre, générant un trajet optique de 1 cm ou plus et équipé d'un filtre ayant une transmittance maximale à proximité d'une longueur d'onde 540 nm.
- h) Broyeur, avec ou sans refroidissement à l'azote liquide, capable de broyer des échantillons polymères et des composants électroniques.
- i) Bécher en verre au borosilicate ou en quartz avec graduation de volume de 150 ml ou équivalent.
- j) Matériel en verre volumétrique: de Classe A ou équivalent de fidélité et d'exactitude acceptables. Un autre équipement volumétrique (par exemple des appareils automatiques de dilution) de fidélité et d'exactitude équivalentes peut être utilisé.
- k) Assortiment de pipettes étalonnées: matériel en verre de Classe A ou équivalent, de fidélité et d'exactitude similaires.
- l) Récipient de digestion: bouteille avec filetage en verre (large col) pouvant contenir un volume de 50 ml et ayant un diamètre intérieur minimal de 3 cm.
- m) Ampoule à décanter, 100 ml.
- n) Membranes de filtres (0,45 μm): de préférence cellulosiques ou en polycarbonate; seringue filtrante (0,45 μm): nylon ou PVDF.
- o) Cartouche filtrante à seringue C18.
- p) Récipient de digestion ou récipient en verre au borosilicate ou en quartz adapté aux micro-ondes, équipé d'une membrane assurant une décharge de pression de plus de 1,0 MPa et d'une graduation de volume de 50 ml ou équivalent.

6 Échantillonnage

Les échantillons doivent être collectés et conservés à l'aide de dispositifs et de conteneurs qui ne comportent pas d'acier inoxydable.

Pour les polymères solubles (ABS, PC et PVC), les particules mesurant plus de 250 μm sont acceptables; cependant, un temps de dissolution plus long peut être nécessaire pour dissoudre complètement la matrice polymère.

Les polymères insolubles ou inconnus et les composants électroniques qui ne contiennent pas d'antimoine doivent être broyés en une poudre fine (5.2 h)) avant la digestion afin de faciliter l'extraction, de sorte que 100 % du matériau passe à travers un tamis de 250 μm , par exemple un tamis de la norme ASTM No. 60.

Si l'identité de la matrice polymère est inconnue, un essai de solubilité peut être réalisé en soumettant une petite quantité de l'échantillon à un solvant organique. Une spectroscopie infrarouge (IR) peut également être effectuée afin d'identifier la matrice polymère. La présence d'antimoine peut être détectée par la spectroscopie par fluorescence X (XRF, *X-ray fluorescence*).

7 Procédure d'essai

7.1 Extraction du Cr(VI) dans les polymères solubles – Matrices d'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), de polycarbonate (PC) et de polychlorure de vinyle (PVC)

- a) Peser avec exactitude un échantillon de 0,1 g. Placer l'échantillon dans un récipient de digestion (5.2. l)).

NOTE D'autres quantités d'échantillons peuvent être utilisées dans le cas de concentrations de Cr(VI) potentiellement très basses ou très élevées.

- b) Placer 10 ml de NMP (4.2 a)) dans le récipient de digestion (5.2 l)) et fermer hermétiquement le couvercle.

- c) Dissoudre chaque échantillon de polymère en appliquant des ultrasons (5.2 c)) à 60 °C pendant 1 h. Agiter le récipient de l'échantillon à la main pendant environ 10 s afin de faire apparaître les particules insolubles en suspension, puis appliquer à nouveau des ultrasons à 60 °C pendant 1 h. La matrice de l'échantillon doit être entièrement dissoute avant de passer à l'étape suivante.
- d) Afin de vérifier le taux de récupération dans chaque matrice, peser avec exactitude un second échantillon de 0,1 g (ou une autre quantité choisie d'échantillons). Le placer dans le récipient de digestion (5.2 l)) et ajouter 10 ml de NMP (4.2 a)) dans le récipient et fermer hermétiquement le couvercle. Passer ensuite à l'étape 7.1 c), choisir une solution de dopage de la matrice (4.2 o)) et l'ajouter directement à l'échantillon. Suivre les étapes 7.1 e) à 7.1 o).
- e) Agiter le récipient de digestion à la main et bien mélanger, puis ajouter 200 mg de $MgCl_2$ (4.2 e)) et 0,5 ml de tampon au phosphate à 0,5 mol/L (4.2 f)) à chaque récipient de digestion. Agiter à nouveau le récipient de digestion et bien mélanger.
- f) Mesurer 20 ml de la solution de digestion (4.2 h)) à l'aide d'une éprouvette graduée (5.2 j)) et verser lentement la quantité dans chaque récipient de digestion (5.1 l)). Bien mélanger.
- g) Appliquer des ultrasons à la solution à 60 °C pendant 1 h (agiter le récipient de digestion à la main et bien mélanger après 0,5 h).
- h) Transvaser le contenu du récipient dans un bécher de 150 ml (5.2 i)). Tout en remuant constamment et en surveillant le pH, ajouter goutte-à-goutte une solution de HNO_3 (4.2 b)) au bécher. Ajuster le pH de la solution à $7,5 \pm 0,5$.
- i) Même si la solution d'échantillon est trouble ou si des précipités floculants sont présents, ne pas filtrer la solution d'échantillon.
- j) Ajouter 2,5 ml d'une solution de diphénylcarbazide (4.2 m)) à chaque récipient. Ajouter lentement la solution de H_2SO_4 (4.2 l)) au récipient et ajuster le pH de la solution à $2,0 \pm 0,5$.
- k) Transvaser quantitativement le contenu du récipient dans une fiole jaugée de 100 ml (5.2 j)) et compléter avec de l'eau jusqu'au repère (4.2 p)). Bien mélanger.
- l) Filtrer la solution colorée de l'échantillon à l'aide d'un filtre à seringue de 0,45 μm (5.2 n)).
- m) Transvaser une partie appropriée de la solution dans une cellule d'absorption de 1 cm et mesurer son absorbance à une longueur d'onde 540 nm à l'aide d'un instrument colorimétrique (5.2 g)). La mesure doit être effectuée dans les 30 min qui suivent le développement de la couleur.
- n) Corriger l'absorbance de l'échantillon en soustrayant l'absorbance d'un témoin passé par les procédures de développement de la couleur.
- o) À partir de l'absorbance corrigée, déterminer la concentration de Cr(VI) présent en se référant à la courbe d'étalonnage.

7.2 Extraction du Cr(VI) dans les polymères insolubles/inconnus et les produits électroniques – sans antimoine

- a) Peser avec exactitude un échantillon de 0,15 g. Placer l'échantillon dans un récipient de digestion (5.2 p)).

NOTE D'autres quantités d'échantillons peuvent être utilisées dans le cas de concentrations de Cr(VI) potentiellement très basses ou très élevées.

- b) Ajouter à chaque échantillon 10 ml d'une solution de digestion (4.2 h)) et 5 ml de toluène (4.2 i)) mesurés à l'aide d'une éprouvette graduée (5.2 j)).
- c) Afin de vérifier le taux de récupération dans chaque matrice, peser avec exactitude un second échantillon de 0,15 g et le placer dans un second récipient de digestion (5.2 p)). Sélectionner une solution de dopage (4.2 n) ou 4.2 o)) et l'ajouter directement à l'échantillon. Ajouter 10 ml d'une solution de digestion (4.2 h)) et 5 ml de toluène (4.2 i)) mesurés à l'aide d'une éprouvette graduée (5.2 j)).
- d) Ajouter ensuite 400 mg de $MgCl_2$ (4.2 e)) et 0,5 ml de tampon au phosphate à 1,0 mol/L (4.2 f)) à chaque échantillon et bien mélanger.

Du MgCl_2 est ajouté à la solution pour corriger l'éventuelle oxydation/réduction du chrome qui peut être induite par la méthode d'analyse.

- e) Chauffer chaque échantillon à une température de 150 °C à 160 °C dans un récipient de digestion fermé (5.2 p)) en utilisant un four à micro-ondes ou un dispositif de chauffage adapté (5.2 b)). Maintenir cette température pendant 1,5 h et laisser l'échantillon refroidir à la température ambiante.
- f) Séparer la phase organique à l'aide d'une ampoule à décanter (5.2 m)) et l'éliminer du récipient. La phase aqueuse est filtrée à travers un filtre à membrane de 0,45 μm (5.2 n)). Rincer le récipient de digestion (5.2 p)) trois fois à l'eau (4.2 p)) et filtrer. Si le filtre à membrane de 0,45 μm est obstrué, un papier filtre à pores larges peut être utilisé pour filtrer les échantillons.
- g) Rincer l'intérieur du flacon à filtre et le disque filtrant à l'eau (4.2 p)) et transvaser le filtrat ainsi que les résidus de rinçage dans un bécher propre de 150 ml (5.2. i)).
- h) Tout en remuant constamment et en surveillant le pH, ajouter goutte-à-goutte une solution de HNO_3 (4.2 b)) à la solution obtenue au 7.2 g). Ajuster le pH de la solution à $7,5 \pm 0,5$.
- i) Si la solution d'échantillon est claire après l'ajustement du pH, ajouter 2,5 ml d'une solution de diphénylcarbazine (4.2 m)) à chaque récipient. Ajouter lentement la solution de H_2SO_4 (4.2 l)) au récipient et ajuster le pH de la solution à $2,0 \pm 0,5$. Passer à l'étape 7.2 l). Si la solution est trouble, qu'elle comporte un précipité floculant (nébuleux, floconneux et non cristallin), ou si une couleur est présente, passer à 7.2 j).
- j) Si la solution est trouble ou si des précipités floculants sont présents, filtrer l'échantillon dans un filtre à membrane de 0,45 μm (5.2 n)). Si une couleur est présente dans la solution d'échantillon, la filtrer avec une cartouche à seringue C18 (5.2 o)) avant d'ajouter la solution de diphénylcarbazine (4.2 m)). Si la matière digérée est claire après chaque étape de filtration, ajouter 2,5 ml de solution de diphénylcarbazine (4.2 m)) au récipient. Ajouter lentement la solution de H_2SO_4 (4.2 l)) au récipient et ajuster le pH de la solution à $2,0 \pm 0,5$. Passer à 7.2 l). Si la matière digérée est colorée ou trouble après chaque étape de filtration, ajouter lentement la solution de H_2SO_4 (4.2 l)) au récipient et ajuster le pH de la solution à $2,0 \pm 0,5$. Passer à 7.2.k).
- k) Transvaser quantitativement chacune des matières digérées colorées ou troubles dans une fiole jaugée de 50 ml (5.2 j)) et compléter au volume avec de l'eau (4.2 p)). Retourner plusieurs fois le flacon pour mélanger. Retirer environ 5 ml du flacon et noter la valeur d'absorbance à l'aide d'un instrument colorimétrique (5.2 g)) pour la soustraction du fond. Ajouter 2,5 ml de la solution de diphénylcarbazine (4.2 m)) à chacune des solutions de digestion d'échantillon, mélanger et ajuster les volumes des échantillons à 50 ml avec de l'eau (4.2 p)). Retourner plusieurs fois le flacon pour mélanger et laisser reposer 5 min à 10 min pour que la couleur se développe pleinement. Passer à 7.2.l).
- l) Transvaser quantitativement le contenu du récipient dans une fiole jaugée de 50 ml (5.2 j)) et ajuster le volume de l'échantillon à 50 ml avec de l'eau (4.2 p)). Retourner plusieurs fois le flacon pour mélanger et laisser reposer 5 min à 10 min pour que la couleur se développe pleinement.
- m) Transvaser une partie appropriée de la solution dans une cellule d'absorption de 1 cm et mesurer son absorbance à une longueur d'onde 540 nm à l'aide d'un instrument colorimétrique (5.2 g)). L'analyse doit être effectuée aussi rapidement que possible, dans un délai maximal de 30 min après l'extraction.
- n) Corriger l'absorbance de l'échantillon en soustrayant l'absorbance d'un témoin passé par les procédures de développement de la couleur. Pour les solutions colorées ou troubles après chaque filtration en 7.2 j), corriger l'absorbance en soustrayant la valeur de l'absorbance relevée en 7.2 k).
- o) À partir de l'absorbance corrigée, déterminer la concentration de Cr(VI) présent en se référant à la courbe d'étalonnage.

8 Étalonnage

8.1 Instruments d'étalonnage permanent

Les instruments colorimétriques spécialement conçus pour la détection du chrome hexavalent à une longueur d'onde 540 nm peuvent comporter un étalonnage permanent fourni par le constructeur, ce qui dispense de procéder à un étalonnage supplémentaire. Se référer aux instructions du constructeur afin de garantir que l'instrument fonctionne correctement et que son étendue de mesure est adaptée pour cette analyse.

8.2 Instruments d'étalonnage traditionnel

8.2.1 Généralités

L'étalonnage à l'aide d'instruments colorimétriques traditionnels doit être réalisé à l'aide d'une solution témoin et de trois solutions étalons au minimum.

Faire la mise à zéro de l'instrument colorimétrique avec l'étalon témoin 0,0 µg/ml et conserver cette solution afin de remettre à zéro l'instrument avant de procéder à la lecture des échantillons et des étalons.

Relever les valeurs d'absorbance des solutions étalons. Construire une courbe d'étalonnage puis déterminer une équation linéaire en traçant les valeurs d'absorbance (ordonnée ou axe y) par rapport à la valeur en µg/ml de concentration en chrome hexavalent (abscisse ou axe x) pour chacun des étalons, y compris l'étalon 0,0 µg/ml.

Les courbes d'étalonnage peuvent être utilisées systématiquement pendant une durée maximale d'un mois à compter de la date de création. Il convient de réaliser chaque jour une vérification interne avec un étalon pour le contrôle qualité.

- a) Pour la préparation des étalons, il convient que la matrice soit la même que la solution d'échantillon. Après l'étape de digestion (7.1 g) ou 7.2 g)), ajouter un volume approprié de solution étalon de Cr(VI) (4.2 j)). Utiliser la solution étalon de Cr(VI) (4.2 j)) pour créer des concentrations allant de 0,1 mg/l à 1,0 mg/l de Cr(VI). Préparer une solution témoin et au minimum trois solutions étalons.

Une autre plage de concentration des solutions étalons peut être utilisée si la concentration de Cr(VI) dans la solution d'échantillon se trouve en dehors des limites de la courbe d'étalonnage initiale. Les solutions d'échantillon peuvent également être diluées si elles sont plus concentrées que la solution étalon la plus élevée. De plus, dans les cas où le polymère de base sans Cr(VI) est disponible, il est recommandé de préparer les étalons avec le polymère de base afin d'atteindre la valeur d'étalonnage de la matrice la plus proche.

- b) Tout en remuant constamment et en surveillant le pH, ajouter goutte-à-goutte une solution de HNO₃ (4.2 b)) à la solution obtenue au 7.2 g). Ajuster le pH de la solution à 7,5 ± 0,5.
- c) Ajouter 2,5 ml d'une solution de diphenylcarbazide (4.2 m)) à chaque récipient. Ajouter lentement la solution de H₂SO₄ (4.2 l)) au récipient et ajuster le pH de la solution à 2,0 ± 0,5.
- d) Transvaser quantitativement le contenu du récipient dans une fiole jaugée de 50 ml (5.2 j)) et ajuster le volume de l'échantillon à 50 ml avec de l'eau (4.2 p)). Retourner plusieurs fois le flacon pour mélanger et laisser reposer 5 min à 10 min pour que la couleur se développe pleinement.
- e) Transvaser une partie appropriée de la solution dans une cellule d'absorption de 1 cm et mesurer l'absorbance à une longueur d'onde 540 nm à l'aide de l'instrument colorimétrique (5.2 g)).
- f) Corriger l'absorbance en soustrayant l'absorbance d'un témoin passé par la procédure de développement de la couleur.

- g) Construire une courbe d'étalonnage en traçant les valeurs d'absorbance corrigées par rapport à la concentration de Cr(VI). Une régression linéaire ou une adaptation quadratique peut être appliquée pour établir la courbe d'étalonnage. Le coefficient de corrélation (R^2) de la courbe doit être $> 0,995$ ou une nouvelle courbe d'étalonnage doit être établie.

9 Calcul

La concentration de Cr(VI) doit être calculée à l'aide de la Formule (1):

$$C = \frac{A \times D \times F}{S} \quad (1)$$

où

- C est la concentration de Cr(VI) de l'échantillon total, exprimée en $\mu\text{g/g}$;
 A est la concentration de Cr(VI) observée dans la matière digérée, exprimée en $\mu\text{g/ml}$ ou en $\mu\text{g/g}$;
 D est le facteur de dilution;
 F est le volume final de la matière digérée, exprimé en ml; ou la masse finale de la matière digérée, exprimée en g;
 S est la masse initiale de l'échantillon, exprimée en g.

La différence relative en pourcentage doit être calculée à l'aide de la Formule (2):

$$R = \frac{|S - D|}{0,5 \times (S + D)} \times 100 \quad (2)$$

où

- R est la différence relative en pourcentage, exprimée en %;
 S est la concentration de Cr(VI) de l'échantillon observé dans l'essai initial, exprimée en $\mu\text{g/g}$;
 D est la concentration de Cr(VI) de l'échantillon observé dans l'essai dupliqué, exprimée en $\mu\text{g/g}$.

NOTE 1 Un calcul similaire, présenté dans la Formule (1), peut également être utilisé pour obtenir les concentrations de Cr(VI) dans l'essai initial et les essais dupliqués.

Le taux de récupération de la solution de dopage doit être calculé à l'aide de la Formule (3):

$$SR = \frac{SS - US}{SA} \times 100 \quad (3)$$

où

- SR est le pourcentage de récupération de la solution de dopage, en %;
 SS est la concentration de Cr(VI) dans l'échantillon dopé, en $\mu\text{g/g}$;
 US est la concentration de Cr(VI) dans l'échantillon non dopé, en $\mu\text{g/g}$;
 SA est la concentration de Cr(VI) utilisée dans la solution de dopage, en $\mu\text{g/g}$.

NOTE 2 La Formule (1) peut également être utilisée pour obtenir les concentrations de Cr(VI) dans l'échantillon dopé/non dopé.

10 Fidélité

Une étude internationale interlaboratoires (IIS, *international inter-laboratory study*) organisée par le CE 111 de l'IEC au cours de l'élaboration de cette méthode a révélé que l'extraction du Cr(VI) était grandement affectée par la matrice de l'échantillon et la présence d'antimoine (en particulier Sb^{+3}). La fiabilité de cette méthode est par conséquent variable et dépend de la composition spécifique de la matrice de l'échantillon soumis à l'essai. L'étude internationale interlaboratoires a présenté une large plage de résultats pour quatre types de polymères contenant des niveaux de Cr(VI) compris entre 106 $\mu\text{g/g}$ et 1 325 $\mu\text{g/g}$. Les résultats pour l'ensemble des matériaux ont donné une reproductibilité allant jusqu'à un écart-type relatif de 2,8 % à 5,7 %.

- Quatre laboratoires ont soumis des résultats en triple pour un échantillon d'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) (IIS4C-A1) contenant du Cr(VI) ainsi que de l'antimoine. Les douze résultats correspondaient bien à la valeur attendue.
- Deux laboratoires ont soumis des résultats en triple pour un échantillon d'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) (IIS4C-B2) contenant du Cr(VI). Les six résultats correspondaient bien à la valeur attendue.
- Deux laboratoires ont soumis des résultats en triple pour un échantillon de polycarbonate (PC) (IIS4C-C3) contenant du Cr(VI). Les six résultats correspondaient bien à la valeur attendue.
- Quatre laboratoires ont soumis des résultats en triple pour un échantillon de polycarbonate (PC) (IIS4C-D4) contenant du Cr(VI) ainsi que de l'antimoine. Sur les douze résultats obtenus, onze correspondaient bien à la valeur attendue.
- Six laboratoires ont soumis des résultats en triple pour un échantillon de polychlorure de vinyle (PVC) (IIS4C-E5) contenant du Cr(VI). Les dix-huit résultats correspondaient bien à la valeur attendue.
- Six laboratoires ont soumis des résultats en triple pour un échantillon de polychlorure de vinyle (PVC) (IIS4C-F6) contenant du Cr(VI) ainsi que de l'antimoine. Les dix-huit résultats correspondaient bien à la valeur attendue.
- Cinq laboratoires ont soumis des résultats en triple pour un échantillon de polypropylène (PP) (IIS4C-G7) contenant du Cr(VI). Sur les quinze résultats obtenus, quatorze correspondaient bien à la valeur attendue.
- Six laboratoires ont soumis des résultats en triple pour un échantillon de polypropylène (PP) (IIS4C-H8) contenant du Cr(VI). Les dix-huit résultats correspondaient bien à la valeur attendue.

Les données statistiques de l'ensemble des essais sont résumées dans le Tableau 1.