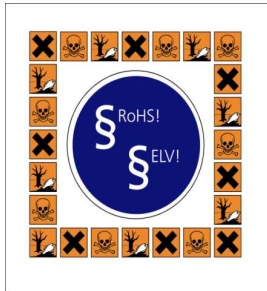


**VORGEHENSWEISE UND ERKENNTNISSE AUS
DER ANALYSE VON PRODUKTEN BEZÜGLICH
SCHADSTOFFEN – SCREENING UND SPUREN-
ELEMENTANALYSE**

Dr. Hans-Jochen Fetzer und Stephan Hummel



Vorgehensweise und Erkenntnisse aus der Analyse von Produkten bezüglich Schadstoffen

– Screening und Spurenelementanalyse –

Dr. Hans-Jochen Fetzer,
Stephan Hummel

Fraunhofer Institut IPA, Stuttgart

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 1

 **Fraunhofer**
IPA

Überblick

- Klärung der Begriffe und der Schadstoffe
- Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse
- Ablauf der Untersuchungen
- Untersuchungsablauf mit den Aufschlussverfahren
- Ergebnisbeispiele der Verfahren
- Vergleich RFA - Werte mit der chemischen Analyse
- Fehlermöglichkeiten

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 2

 **Fraunhofer**
IPA

Klärung der Begriffe und der Schadstoffe

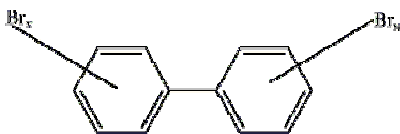
Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



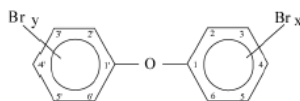
Folie 3
Fraunhofer
IPA

Klärung der Begriffe und der RoHS-Stoffe

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



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



Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 4
Fraunhofer
IPA

Klärung der Begriffe und der REACH-Stoffe

- aktuell **53 SVHC-Stoffe**
bestehend aus anorganischen und organischen Verbindungen
- ab einem Wert von 0,1 Gew.-% sind Informationen über den im Produkt enthaltenen SVHC-Stoff innerhalb der Lieferkette weiterzugeben

Dr. Hans-Jochen Fetzter
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 5

Fraunhofer
IPA

Klärung der Begriffe und der REACH-Stoffe

- Beispiel

CAS-Nummer	120-12-7	101-77-9	84-74-2	7646-79-9	1303-28-2	1327-53-3	7789-12-0	81-15-2	117-81-7	25637-99-4	85535-84-8
Chemische Analyse	GC-MS	GC-MS	GC-MS	ICP	ICP	ICP	ICP	GC-MS	GC-MS	GC-MS	GC-MS
Elementanalyse (XRF)	–	–	–	Co, Cl	As	As	Cr	–	–	Br	Cl
RoHS-Screening (XRF)							Cr			Br	
Verwendung, Einsatzzweck, Funktion	Herstellung von Farben, Pigmenten, Insektizide	Herstellung von Farben, Pigmenten, Pflanzenschutz zm.	Weichmacher für Kabel (PVC), Gummi (NBR, EPDM)	Silikat-Gel-Trocknungsmittel	Herstellung von Farben, Pigmenten, Metalle	Herstellung von Farben, Pigmenten, Metalle	Oxidationsmittel für Färbeprozess	Kunstmoschus	Weichmacher für Kabel (PVC), Gummi (NBR, EPDM)	Verwendung in Polyester, PP, Acryl, E-PU, E-PS; HIPS	Weichmacher (PVC) und Flammenschutzmittel
Stoffgruppe	polyzkl. aromat. Kohlenwasser- (PAH, PAK)	aromatische Amine	Phthalate	Feuchtigkeits-Indikator	Biozid, (Pestizide, Herbizide)	Biozid, (Pestizide, Herbizide)	Chromverbindung	Duftstoff	Phthalate	Flammschutzmittel	Kurzkettige Chlorparaffine
Nr. SVHC	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Stoffbezeichnung	Anthracene	4,4'-Diaminodiphenylmethane	Dibutylphthalate (DBP)	Cobalt dichloride	Diaresenic pentaoxide	Diaresenic trioxide	Sodium dichromate, dihydrate	5-tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene (musk xylene)	Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	Hexabromocyclododecane (HBCDD)	Alkanes, C10-13 chlore (Short Chain Chlorinated Paraffins)

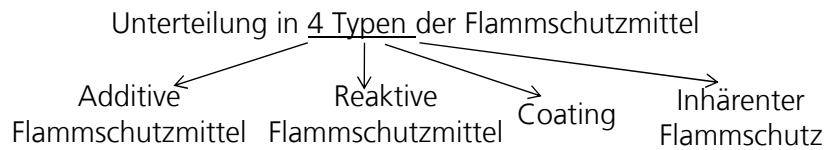
Dr. Hans-Jochen Fetzter
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 6

Fraunhofer
IPA

Flammschutzmittel



- Diese setzen sich zusammen aus:
 - 50% Anorganische Flammschutzmittel
 - 25% Halogenierte (bromierte und chlorierte) Flammschutzmittel
 - 20% Organophosphor - Flammschutzmittel (Chlor oder Brom kann enthalten sein)
 - 5% Stickstoffbasierende Flammschutzmittel

Halogenierte Flammschutzmittel

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

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 7
Fraunhofer
IPA

Halogenierte Flammschutzmittel

Gehalt an Flammschutzmitteln in verschiedenen Kunststoffen

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

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 8
Fraunhofer
IPA

RoHS-Screening - Risikomaterial

Blei - Pb

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

Cadmium - Cd

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

Quecksilber - Hg

- Lampen, Sensoren, Relais (prellfreie Kontakte)

PBB / PBDE :

- Flammhemmer in Kunststoffen (u.a. TBBA erlaubt)

Cr(VI) :

- Passivierung auf Metallen
- korrosionsbeständige Farben, Leder (Gerbprozess)



Welche Bauteile sollten einem Screening unterzogen werden:

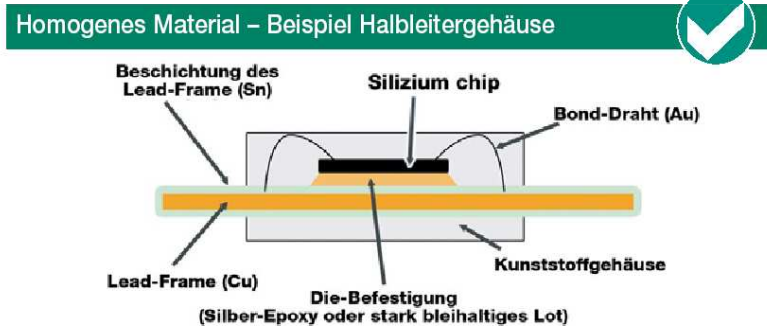
- **Kritische Bauteile / Baugruppen**
- **Bauteile / Baugruppen kritischer Lieferanten**
- **Bauteile / Baugruppen aus kritischen Herkunftsländern**
- **Bauteile und Baugruppen wo Unregelmäßigkeiten bzgl. Supplier-Deklaration festgestellt wurden**



RoHS-Screening - homogenes Material

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

Das gezeigte Bauelement enthält deshalb mindesten sechs verschiedene Materialien



Quelle: www.farnell.com

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 11

Fraunhofer
IPA

Prüflabor: Ziel: → Prüfbericht/ Zertifikat

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

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 12

Fraunhofer
IPA

Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse

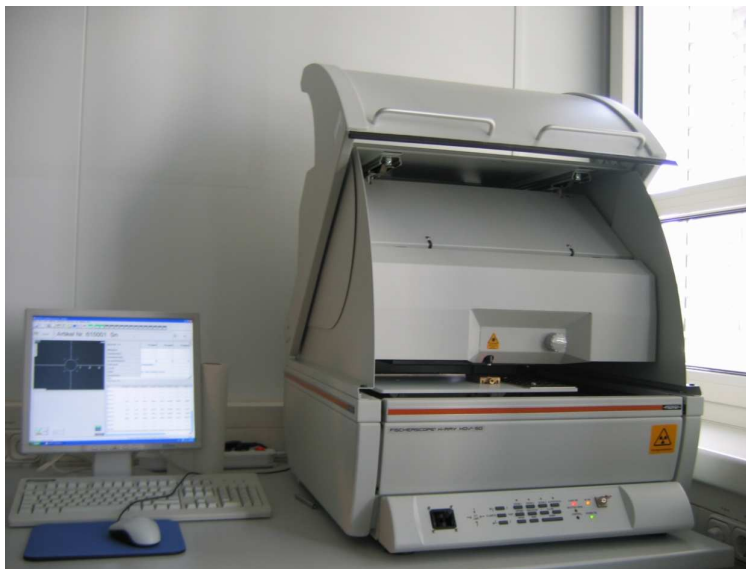
Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 13

 **Fraunhofer**
IPA

RFA-Tischgerät



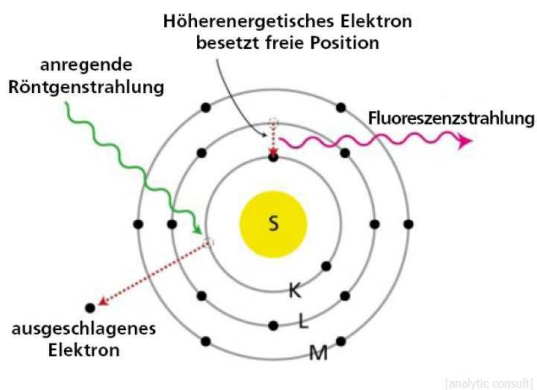
Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 14

 **Fraunhofer**
IPA

Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)



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

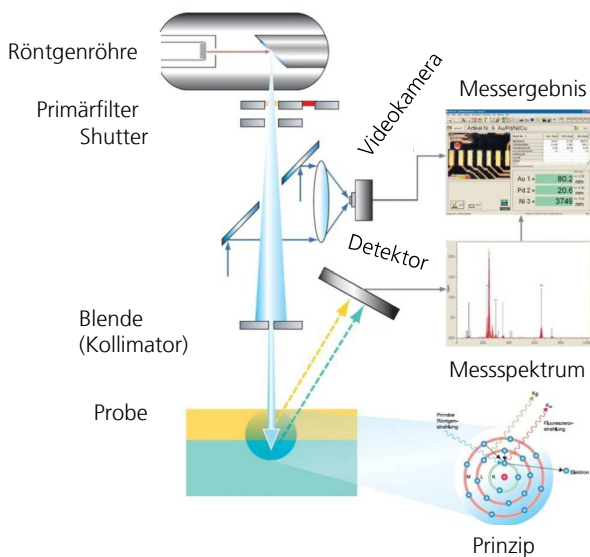
Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 15

Fraunhofer
IPA

Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)



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

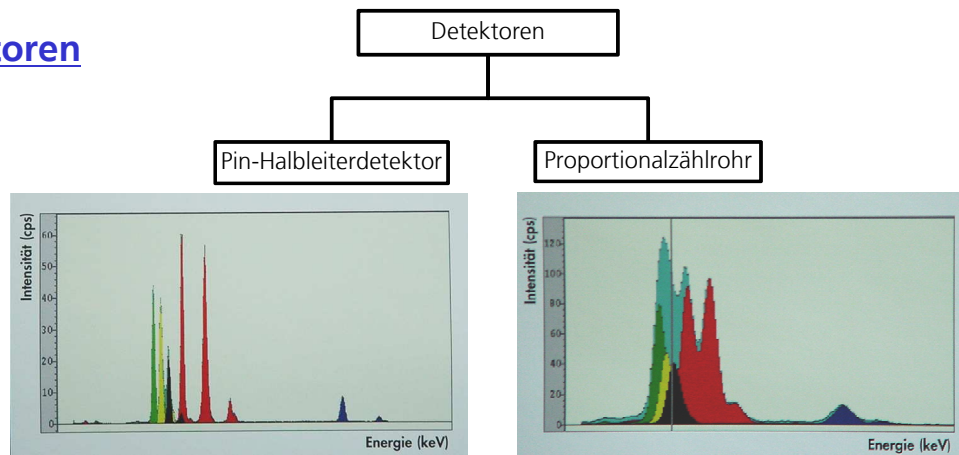
Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 16

Fraunhofer
IPA

Detektoren



- Photonen der Fluoreszenzstrahlung erzeugen freie Ladungsträger im Halbleiter (Elektronen und Löcher)
- Anzahl Ladungsträger ~ Energie Photonen
- Exzellente Energieeffizienz
- Geeignet für unbekannte Proben, da dicht nebeneinanderliegende Peaks genau ausgewertet werden können

- Photonen der Fluoreszenzstrahlung erzeugt durch Ionisierung im Zählrohrgas elektronische Ladungsträger
- Anzahl Ladungsträger ~ Anzahl Photonen
- Energieauflösung nicht so hoch
- Geeignet für Routinemessungen bekannter Schichtsysteme, da die Messung schneller vollzogen wird

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 17

Fraunhofer
IPA

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



Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 18

Fraunhofer
IPA

Ablauf der Untersuchung

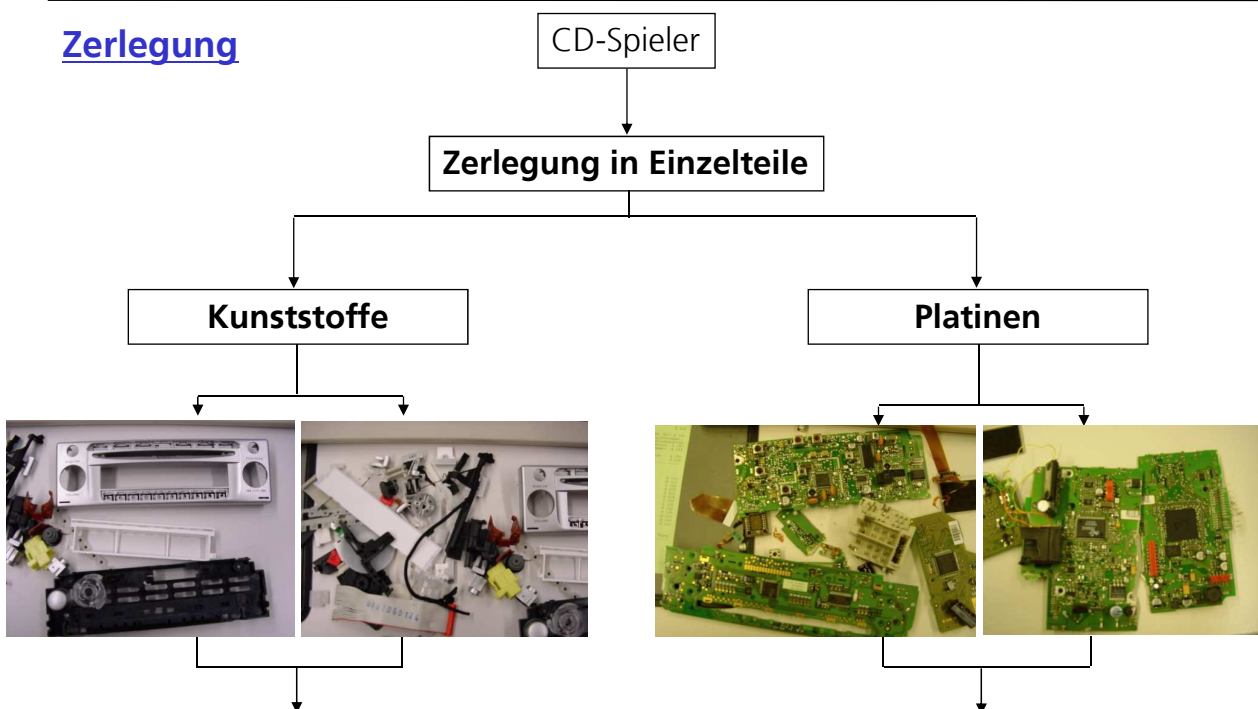
Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 19

Fraunhofer
IPA

Zerlegung



Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 20

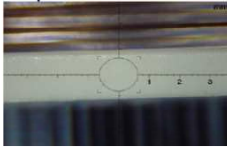
Fraunhofer
IPA

Analysenprotokoll

RoHS Test Protocol

Sample: 6450236 Kunststoff Spule

Material: Polymer



Test Result

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

BL: Below Limit¹

OL: Over Limit¹

X: Inconclusive¹ -> further investigations

¹Accordig to IEC 62321

Measuring Conditions: 300sec

Product: 610602 / Non PVC + Br Dir: Polymer

Hochspannung = 50 kV (875) Prim. Filter = Ti

Kollimator 3 = 1.00 Dm. Anodenstrom 1000 uA

Messdistanz = 0.11 mm

Operator: Dr. Hans-Jochen Fetzer Date: 01.02.2010 Time: 14:57:14

Fischerscope® XRAY XDV-SD

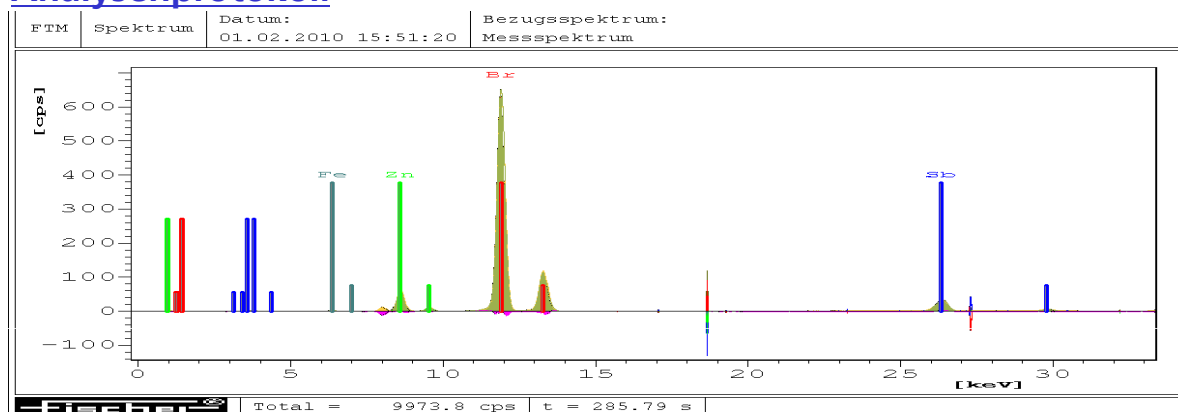
Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 21

Fraunhofer
IPA

Analysenprotokoll



Bezug: Messspektrum
Streuspektrum
Summenspektrum
Residuum

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

Analyseresultate: (%)

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

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 22

Fraunhofer
IPA

Untersuchungsablauf mit dem Aufschlussverfahren

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 23

Fraunhofer
IPA

Zerlegung



Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 24

Fraunhofer
IPA

Aufschlussverfahren



Schreddern bis 2 mm Teilchengröße

Druckaufschluss mit
Salpetersäure od. Königswasser

Extraktion mit Heptan/Aceton
(Analyse: bromierte Verbindungen)

Hochdruckbehandlung
(Analyse: Halogenachweis)

Untersuchungsverfahren

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

Untersuchungsverfahren:

GC-MS/MS

Untersuchungsverfahren

IC

Dr. Hans-Jochen Fetzter
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 25

Fraunhofer
IPA

Hochdruckaufschlussgerät



Dr. Hans-Jochen Fetzter
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de

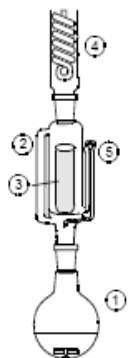


Folie 26

Fraunhofer
IPA

Analytik

Soxleth-Extraktor



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



Quelle: Dionex

GC- MS (Gaschromatographie mit Massenspektrometer)



Quelle: Agilent

Beispiel eines Hochdruckextraktors

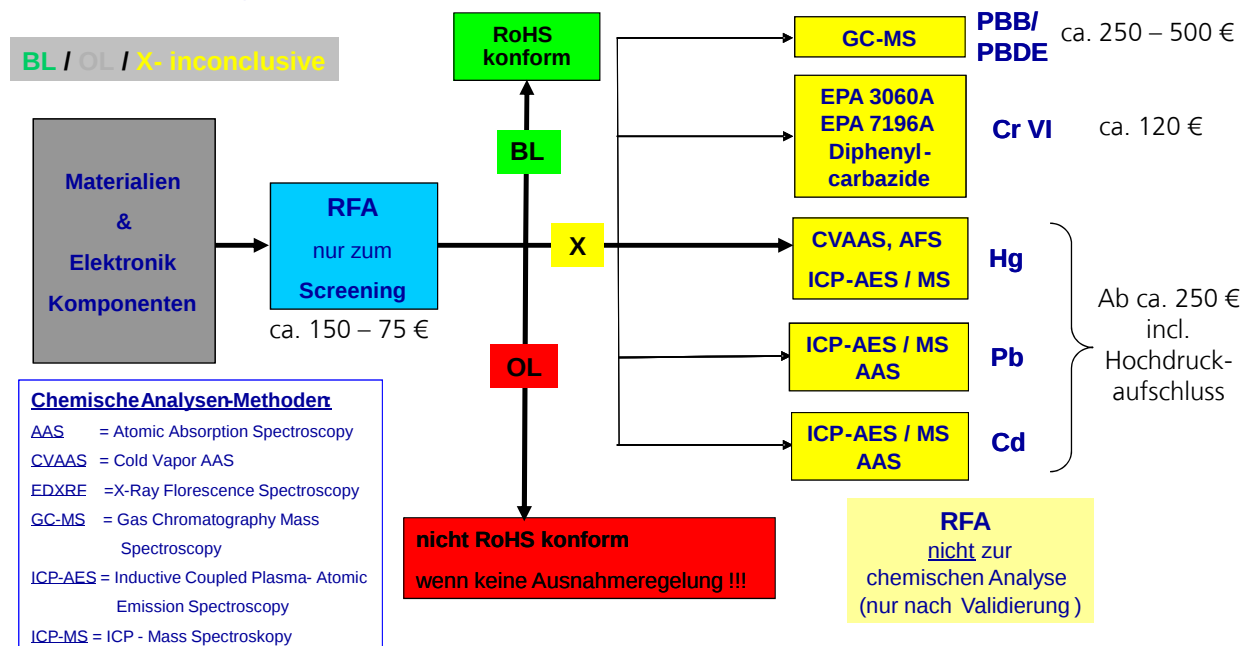
Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 27

Fraunhofer
IPA

XRF-Screening



Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 28

Fraunhofer
IPA

Ergebnisbeispiele der Verfahren

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 29

Fraunhofer
IPA

Analysenergebnis: Extraktion und GC-MS-Untersuchung

Brom

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

Bromierte Flammschutzmittel

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

(*) - nicht akkreditiertes Verfahren

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 30

Fraunhofer
IPA

Analysenergebnis: Aufschluss und ICP-Untersuchung

Metalle

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

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 31

Fraunhofer
IPA

Analysenergebnis: Extraktion und GC-MS-Untersuchung

Phthalate

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

(*) - nicht akkreditiertes Verfahren

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 32

Fraunhofer
IPA

Vergleich Chemische Analyse vs. RFA - Analyse

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 33
 **Fraunhofer**
IPA

Untersuchungsergebnis chemische Analyse

Zahnrad (Messing bleihaltig)

Parameter	Einheit	Messwert	Verfahren
Blei	mg/kg TS	28000 (2,8 %)	DIN EN ISO 11885 (E 22)
Zink	mg/kg TS	390000 (39 %)	DIN EN ISO 11885 (E 22)

ICP-Screening-Ergebnisse:

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

Elementbestimmung mittels RFA

Zn; Cu; Sn; Pb; Fe; Ni; P; K; As; Ca

Al; Mg; B; Si; Mn; Ag

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 34
 **Fraunhofer**
IPA

Untersuchungsergebnis chemische Analyse

Lagerscheibe

Parameter	Einheit	Messwert	Verfahren
Eisen	mg/kg TS	500000 (50 %)	DIN EN ISO 11885 (E 22)
Zinn	mg/kg TS	35000 (3,5%)	DIN EN ISO 11885 (E 22)

ICP-Screening-Ergebnisse:

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

Elementbestimmung mittels RFA

Cu; Zn; Ca; Mg; Mn; Ni; K; Cr; Sn

B; P; Pb; Al; Si; Ag; Na

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 35

Fraunhofer
IPA

Untersuchungsergebnis chemische Analyse

Schwarzer Kunststoff

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

ICP-Screening-Ergebnisse:

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

Elementbestimmung mittels RFA

Cu; Fe; K; Cr; Mn; P; Zn; Nb; As; Ba; Tl; Sr; Si; Ti

Pb; Al; Mg; Ni; S; B; Na;

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 36

Fraunhofer
IPA

Untersuchungsergebnis chemische Analyse

Gummi eines Reifen (ohne Metallgeflecht)

ICP-Screening-Ergebnisse:

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

Inhaltsstoffe Gummireifen:

geringe Schwefelmengen (Vernetzung)
Zusatz von Ruß, Zinkoxid, Antioxidantien

Elementbestimmung mittels RFA

Cu; Zn; Mo; **Br**; Sb; Fe; Sr; Pb; Ni; Mn; Sn; Ca; Cr; K; Ba;

B; Mg; Si; P; Na; Al;

Dr. Hans-Jochen Fetzter
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 37

Fraunhofer
IPA

Untersuchungsergebnis chemische Analyse

Leiterplatte (mit bromiertem Flammschutzmittel)

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

ICP-Screening-Ergebnisse:

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

Elementbestimmung mittels RFA

Cu; Ca; Al; Fe; Pb; Zn; K; **Br**; Ti; Sr; Al; Mg; P; Ba; As

B; Na; Ag; Cr; Mn; Ni; Si; Zr; Nb

Dr. Hans-Jochen Fetzter
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 38

Fraunhofer
IPA

Fehlermöglichkeiten

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 39
 **Fraunhofer**
IPA

Welche typischen (Mess)-Fehler können auftreten?

- Bauteile nicht geeignet demontiert
- falsches Messprogramm / Kalibration verwendet
- Schichtsysteme nicht beachtet:
 - Sn/Pb-beschichteter Cu-Draht = mit ICP-Messung gesamter Draht gemessen
 - Ergebnis: Fe50/ Zn50/ Cr 0,5 => kein Werkstoff sondern Chromatierung (Cr³⁺ oder Cr⁶⁺)
 - Chromatierung auf ganze Schraube gerechnet
- **„falsch positive“ Messwerte nicht im Spektrum verifiziert**
 - Pb (Bi, Kr), Au (Cd), Zn (Hg)
 - Ausnahmeregelungen nicht beachtet**
 - Blei im Glas elektronischer Bauteile (z.B. SMD-Widerstand)
- Br, Cr gefunden => **keine Panik, reales Risiko bewerten**
 - Cr im Edelstahl => kein Cr (VI)
 - Br in Leiterplatte => TBBA, konform
- **geeignetes Personal mit RoHS-Screening betrauen**
 - Unsicherheitsfaktor: Interpretation

➔ **Kenntnisse Werkstoffe/Technologie, Ausnahmeregelungen = unerlässlich**

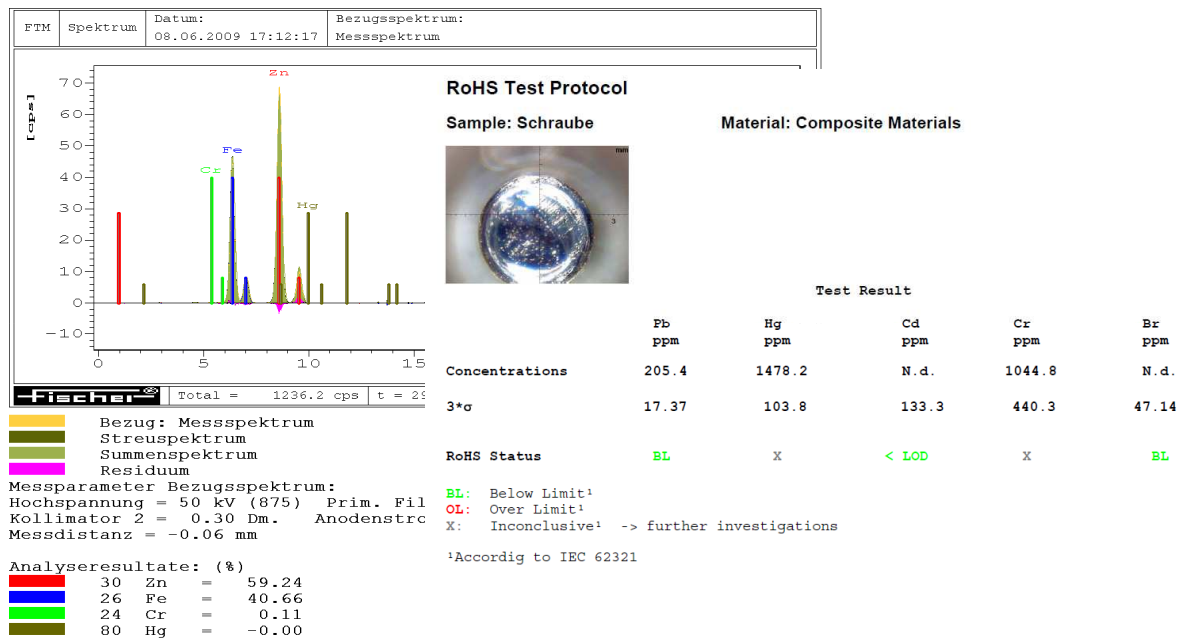
Quelle: www.analyticon-instruments

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 40
 **Fraunhofer**
IPA

Beispiel für einen Fehler



Dr. Hans-Jochen Fetzter
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 41
Fraunhofer
IPA

Fehler bei der chemischen Analyse

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

Dr. Hans-Jochen Fetzter
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 42
Fraunhofer
IPA

RoHS-Screening

Verbotstoff gefunden - sicher reklamieren

Verbotstoff gefunden, was nun?

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



Ist die RFA-Messung rechtsverbindlich bei Beweisführungen im Härtefall?

- RFA_Messungen sind für das **Screening DIN-konform und zulässig**
 - Angabe: OL / BL => eindeutig
 - unschlüssige Resultate, X → **chemische Analyse**
- exakte Analysen **nur mit chemischen Methoden** am homogenen Material zulässig
 - Methoden: ICP-AES, ICP-MS, AAS, CVAAS, AFS, GC-MS, Diphenylcarbazide
 - Angabe: OL / BL / auf Anforderung auch Konzentrationen (ppm, wt %)
 - RFA hier nicht zugelassen

Fazit:

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



Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Für weitere Fragen stehen wir gerne zur Verfügung

Dr. rer. nat. Diplom Chemiker Hans-Jochen Fetzer

Abteilung Schichttechnik

Telefon: +49 (0) 711 / 970 - 1242

Fax: +49 (0) 711 / 970 - 1004

E-Mail: fetzer@ipa.fraunhofer.de

Internet: www.ipa.fhg.de

Dipl.-Betriebswirt (FH), M.Eng. Stephan Hummel

Abteilung Produkt- und Qualitätsmanagement

Telefon: +49 (0) 711 / 970 - 1326

Fax: +49 (0) 711 / 970 - 1002

E-Mail: stephan.hummel@ipa.fraunhofer.de

Internet: www.ipa.fhg.de

Dr. Hans-Jochen Fetzer
Stephan Hummel
Fraunhofer IPA
hummel@ipa.fhg.de
fetzer@ipa.fhg.de



Folie 45
 **Fraunhofer**
IPA

UMGANG MIT STOFFVERBOTEN UND SCHADSTOFFLISTEN

Aktuelles zur RoHS-2.0- und WEEE-2.0-Richtlinie sowie zu REACh

