

Udvikling og anvendelse af screeningsmetoder til bestemmelse af krom(VI) og bromerede flammehæmmere i elektrisk og elektronisk udstyr

Nils H. Nilsson, Bjørn Malmgren-Hansen og
Ivan Christensen
Kemi- og Vandteknik, Teknologisk Institut

Carsten Lassen
COWI A/S

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
1 INDLEDNING	7
1.1 ROHS BEKENDTGØRELSEN	7
1.2 HOMOGENE MATERIALER OG PASSIVERINGSLAG	7
1.3 SANDSYNLIGHEDSBETRAGTNINGER I RELATION TIL UDVÆLGELSE AF PRØVER	8
1.4 SCREENING MED BRUG AF RØNTGENTFLUORESCENS SPEKTROMETRI (XRF)	9
2 FOREKOMST AF PBDE OG PBB I ELEKTRISK OG ELEKTRONISK Udstyr	11
2.1 HVAD ER PBDE OG PBB ?	11
2.2 ANVENDELSER AF STOFFERNE I ELEKTRISKE OG ELEKTRONISKE PRODUKTER?	12
2.3 BESLUTNINGSTRÆ	14
3 FOREKOMST AF HEXAVALENT KROM I ELEKTRONIK	17
3.1 HVAD ER HEXAVALENT KROM?	17
3.2 ANVENDELSE AF HEXAVALENT KROM TIL KORROSIONSHÆMMENDE OVERFLADEBEHANDLINGER	17
3.3 ANVENDELSER AF METALLISK KROM	20
3.4 KROM (VI) I PIGMENTER I PLAST OG MALING/LAK	20
3.5 KROM I GLAS	21
3.6 UNDTAGELSER FRA ROHS DIREKTIVER	21
3.7 BESLUTNINGSTRÆ	21
4 SCREENINGSMETODE TIL BESTEMMELSE AF HEXAVALENT KROM I OVERFLADER	23
4.1 UDVIKLINGSARBEJDET	23
4.2 FREMGANGSMÅDE FOR SCREENINGSMETODE	24
4.2.1 Testopløsning	24
4.2.2 Spottest	25
4.2.3 Screeningskogetest	27
4.2.4 Beslutningstræ	29
5 LABORATORIEMETODER TIL BESTEMMELSE AF CR(VI), PBDE OG PBB	31
5.1 BESTEMMELSE AF PBDE OG PBB I POLYMERER	31
5.2 BESTEMMELSE AF HEXAVALENT KROM I OVERFLADER	32
5.3 KOLOMETRISK BESTEMMELSE AF KROM(VI) I MATERIALER	33
6 HVIS DU VIL VIDE MERE	35
BILAG 1 UDVIKLING AF SCREENINGSMETODER - BESKRIVELSE AF UDVIKLINGSARBEJDET	37

Forord

RoHS direktivet

For at begrænse den langsigtede belastning af mennesker og miljø med farlige stoffer, er der på EU plan med RoHS direktivet indført et forbud mod markedsføring af elektriske og elektroniske produkter, der indeholder mere end 0,1 vægtprocent bly, kviksølv, hexavalent krom, polybromerede biphenyler (PBB) og polybromerede diphenylethere (PBDE) eller mere end 0,01 vægtprocent cadmium. Samlet betegnes de omfattede stoffer i denne sammenhæng "RoHS stoffer".

Direktivet omfatter indtil videre ikke medicinsk udstyr, måle- og overvågningsudstyr og større industrielt udstyr, og der er endvidere givet en lang række dispensationer til anvendelser, hvor substitution ikke er mulig, eller hvor den negative miljø- eller sundhedsmæssige belastning som følge af substitutionen forventes at være større end fordelene herved. Kommissionen har dog den 16. december 2008 sendt et forslag til medlemsstaterne om omarbejdning af direktivet, så medicinsk udstyr, samt måle- og overvågningsudstyr vil blive omfattet af direktivet.

RoHS direktivet trådte i kraft den 1. juli 2006 og direktivet er i Danmark gennemført med "Bekendtgørelse om begrænsning af import og salg af elektrisk og elektronisk udstyr, der indeholder visse farlige stoffer", BEK nr. 873 af 11/08/2006.

RoHS stofferne har traditionelt været brugt til en lang række formål, og da elektrisk og elektronisk udstyr indeholder mange enkeltdele, som hver især skal overholde RoHS bestemmelserne, er det en omfattende opgave at bestemme, om et produkt overholder bestemmelserne i direktivet.

Til bestemmelse af bly, cadmium og kviksølv findes der en anvendelig screeningsmetode, hvor man ved hjælp af røntgenfluorescens spektrometri (XRF) hurtigt og ikke-destruktivt kan undersøge forekomsten af stofferne i de enkelte materialer. For hexavalent krom og de to grupper af bromerede flammehæmmere PBDE og PBB er XRF metoden ikke umiddelbart anvendelig, og der har derfor været et behov for udvikling af relativt enkle og billige screeningsmetoder.

Udvikling af screeningsmetode for hexavalent krom

Som led i udarbejdelsen af denne vejledning er der udviklet en enkel screeningsmetode, som kan anvendes til at få en indikation af, om produkterne indeholder hexavalent krom. I forbindelse med udviklingsarbejdet er metodens præcision og pålidelighed undersøgt og dette arbejde danner grundlag for beskrivelsen af metoden i denne vejledning.

Udvikling af screeningsmetode for PBDE og PBB

Det er endvidere forsøgt at udvikle en screeningsmetode for PBDE eller PBB baseret på tyndtlagskromatografi. Udviklingsarbejdet er beskrevet i bilag 1 til denne vejledning. Det er lykkedes at udvikle en screeningsmetode til bestemmelse af PBDE i ABS plast med tyndtlagskromatografi. For andre plasttyper er ekstraktionen af stofferne fra plastmaterialerne meget vanskelig, og kræver metoder der ikke er velegnede til brug uden for analyselaboratorier. Den ud-

viklede screeningsmetode vil derfor kun kunne dække en lille del af anvendelserne af PBDE i elektriske og elektroniske produkter. På grund af det begrænsede anvendelsesområde det derfor vurderet, at det ikke er realistisk at anvende metoden som en generel screeningsmetode.

Formål med vejledningen

Det overordnede formål med denne vejledning er at hjælpe importører, producenter og kontrolmyndigheder i deres inspektion af elektriske og elektroniske produkter ved at beskrive, hvor stofferne mest sandsynlig forekommer og beskrive en prisbillig screeningsmetoder til bestemmelse af hexavalent krom.

Udførende virksomheder

Screeningsmetoder og vejledning er udarbejdet af Teknologisk Institut og COWI A/S med tilskud fra Miljøministeriets virksomhedsordning.

Forbehold

De beskrevne screeningsmetoder kan kun bruges til indikation og kan ikke erstatte egentlige laboratorieanalyser udført efter gældende standarder. I de tilfælde hvor resultatet af screeningsanalyserne kan give anledning til økonomiske omkostninger for tredjepart, anbefales det derfor at verificere resultaterne med laboratorieanalyser udført af et akkrediteret laboratorium. Oplysninger om anvendelserne af krom(VI), PBDE og PBB i elektrisk produkter er udtryk for den viden, der har været tilgængelig for forfatterne på det tidspunkt rapporten blev skrevet, men det kan ikke afvises, at der er anvendelser af stofferne, som ikke indgår i beskrivelsen.

1 Indledning

1.1 RoHS bekendtgørelsen

I Danmark er RoHS-direktivet gennemført med "Bekendtgørelse om begrænsning af import og salg af elektrisk og elektronisk udstyr, der indeholder visse farlige stoffer", BEK nr 873 af 11/08/2006.

Ifølge bekendtgørelsen er import og salg af elektrisk og elektronisk udstyr, der indeholder mere end 0,1 vægtprocent bly, kviksølv, hexavalent krom, polybromerede biphenyl (PBB) eller polybromerede diphenylether (PBDE) i homogene materialer samt mere end 0,01 vægtprocent cadmium i homogene materialer, forbudt fra den 1. juli 2006.

Den bromerede flammehæmmer deca-BDE har en periode været omfattet af en undtagelse, men undtagelsen udløb per 30 juni 2008¹.

1.2 Homogene materialer og passiveringslag

Hvad der forstås med "homogene materialer" er ikke nærmere defineret i hverken RoHS direktivet eller den danske bekendtgørelse.

EU Kommissionens fortolkning, som den fremgår af kommissionens hjemmeside, er at der med "homogent materiale" skal forstås et materiale, som ikke kan adskilles i forskellige materialer ved hjælp af mekaniske metoder. Eksempler på homogene materialer er plastmaterialer, keramik, glas, legeringer, papir, pap, harpikser og overfladebelægninger. Mekaniske metoder angives at omfatte blandt andet at skrue, skære, formale og slibe. Eksempler som nævnes på kommissionens hjemmeside:

- Et plastikkabinet er et "homogent materiale", hvis det består af én type plastic som ikke er belagt med et andet materiale, og hvis der ikke er vedhæftet noget andet materiale til hverken yder- eller indersiden af kabinettet.
- Et elektrisk kabel, som består af en metaltråd som er omgivet af et ikke-metallisk isolerende lag er et eksempel på et "ikke-homogent materiale", da de forskellige materialer kan adskilles med brug af mekaniske metoder. Dvs. bekendtgørelsens grænseværdi på 0,1 vægtprocent gælder for hvert af de adskilte materialer.
- En halvleder-enhed indeholder mange homogene materialer blandt andet støbte plastdele, galvanisk udfældede belægninger på "leadframe", "leadframe" i sig selv og forbindende guldtråde.

¹ BEK nr 449 af 03/06/2008: "Bekendtgørelse om ændring af bekendtgørelse om begrænsning af import og salg af elektrisk og elektronisk udstyr, der indeholder visse farlige stoffer".

Usikkerheden omkring definitionen af homogene materialer knytter sig i særlig grad til tynde overfladebelægninger, som f.eks. passiveringslag på zink, aluminium, kobber og rustfri stål.

Eksempelvis kan et tyndt passiveringslag på en tynd overfladebelægning af zink indeholde hexavalent krom. I princippet er det muligt at fjerne overfladen af hexavalent krom ved at slibe overfladen med fint sandpapir, men i praksis vil det være svært på denne måde at få tilstrækkeligt meget materiale til at lave en analyse af koncentrationen af hexavalent krom i det homogene overfladelag.

Passiveringslaget kan normalt opløses med en passende kemikalieopløsning, hvorefter man kan veje vægttabet på et prøveemne. Analysestandarder for bestemmelse angiver opskriften på, hvordan passiveringslagets vægt bestemmes for kromaterede overflader på zink- og cadmiumbelægninger samt på aluminium. Med metoderne bestemmes mængden pr. overfladeenhed, og metoderne kan ikke umiddelbart anvendes til bestemmelse af koncentrationen af krom(VI) i passiveringslaget.

Det synes at være almindeligt anerkendt, at passiveringslag med hexavalent krom indeholder mere end 0,1% i det tynde overfladelag, som enten er dannet oven på et elektrolytisk udfældet zinklag, eller er dannet ved kemisk reaktion med emner af aluminium, kobber og rustfri stål. Disse passiveringslag har vidt forskellig tykkelse og dermed vidt forskellig potentiale for afgivelse af krom(VI) pr. arealenhed. Passiveringslag på kobber og rustfri stål er så tynde, at de ikke kan ses med det blotte øje (0,01-0,1 μm), mens passiveringslag på zink og aluminium typisk er noget tykkere (0,2-2,0 μm).

Det kan derfor være vanskeligt at lave en præcis bestemmelse af koncentrationen af hexavalent krom i overfladen. Ofte er mængden angivet som en samlet mængde per cm^2 og ikke som en koncentration. Koncentrationen kan så beregnes, hvis man kender tykkelsen af overfladen, hvilket i praksis også kan være svært at bestemme. I mange tilfælde er det nødvendigt at tage udgangspunkt i den generelle viden om tykkelsen af disse lag og koncentrationen af stofferne i laget og på baggrund af en analyse, der påviser, at stofferne er til stede i overfladerne, slutte sig til at produktet ikke lever op til kravene i RoHS direktivet.

Ved analysen af krom (VI) i overfladen påvises det således ikke direkte, at koncentrationen er over 0,1% i selve passiveringslaget eller at passiveringslaget kan betragtes som et homogent materiale. Der findes i skrivende stund (marts 2009) endnu ingen domstolsafgørelser, hvor der er taget stilling til, hvilken dokumentation der skal til for at afgøre, at stofferne er til stede i for høje koncentrationer i tynde overfladebelægninger.

1.3 Sandsynlighedsbetragtninger i relation til udvælgelse af prøver

Elektriske og elektroniske produkter består af en lang række komponenter, som hver er opbygget af forskellige dele, som hver er fremstillet af forskellige materialer: plast, metal, keramiske materialer, glas, mm.

En fuldstændig analyse for RoHS stoffer i alle dele af et elektrisk eller elektronisk produkt vil let omfatte hundredvis af analyser og være meget bekosteligt. Det er i den sammenhæng væsentligt at skelne mellem fremgangsmåden i relation til dokumentation og kontrol. Ved dokumentation for at et produkt

overholder RoHS bestemmelserne bør der være dokumentation for alle enkeltdele og materialer.

I forbindelse med kontrol vil det derimod kunne være relevant at kunne udvælge de dele, hvor RoHS stofferne mest sandsynligt vil kunne forekomme.

Der er i denne vejledning givet anvisninger på, hvor det er mest relevant at se efter de enkelte stoffer, og hvilke undtagelser til RoHS direktivet man skal være opmærksom på.

1.4 Screening med brug af røntgentfluorescens spektrometri (XRF)

En udbredt screeningsmetode, som bl.a. bruges af tilsynsmyndigheder i en række lande, er screening med brug af røntgenfluorescens spektrometri (XRF). Der findes på markedet håndholdte instrumenter, hvor man kan bestemme grundstofsammensætningen af en prøve på under et minut. De håndholdte instrumenter har typisk et målevindue på omkring 1 x 1 cm, så der kan kun laves analyser af større dele. I laboratorier findes mere følsomme instrumenter, som har målevinduer ned til mindre end 1 x 1 mm, og disse instrumenter kan bruges til scanninger af mere komplekse dele som eksempelvis et printkort.

De håndholdte instrumenter er effektive til at undersøge forekomsten af bly, cadmium og kviksølv i større dele af plast, keramiske materialer, glas, metalleringer, mm. Man skal dog være opmærksom på, at der kan være meget stor usikkerhed på målingerne, fordi det ofte ikke er muligt at foretage målingen under ideelle målebetingelser.

Instrumentet virker ved, at der sendes en røntgenstråle ned mod materialet. Røntgenstrålen bevirker, at de enkelte grundstoffer i materialet udsender lys med karakteristiske bølgelængder, og grundstofsammensætningen kan bestemmes på grundlag af intensiteten af de enkelte bølgelængder i det udsendte lys. Hvor "dybt" man måler afhænger af lysets udbredelse i materialet. I plastmaterialer giver målingen fra et håndholdt instrument typisk et billede af sammensætningen i de øverste mm, mens det ved måling i metaller giver sammensætningen i de øverste ca. 0,4 mm. Ideelt set kan der kun måles på homogene materialer. I relation til inhomogene materialer, eksempelvis med flere lag af belægninger oven på hinanden, skal målingerne fortolkes med stor forsigtighed.

I relation til stofgrupperne PBDE og PBB, som begge indeholder brom, kan instrumentet bruges til at måle, om der er brom til stede, men det kan med denne metode ikke bestemmes, hvilken bromeret forbindelse der er tale om. En XRF screening kan derfor anvendes til første skridt i en screening, men for at få en indikation af, om bromet er tilstede i form af PBDE eller PBB skal en positiv XRF screening suppleres med en laboratorietest, som beskrevet i kapitel 5.

I relation til hexavalent krom kan man med en XRF screening kun bestemme, om der er krom til stede i materialet, men det er ikke muligt at sige noget om, hvorvidt dette krom er på hexavalent form (se nærmere forklaring i kapitel 3). For krom, som forekommer i meget tynde belægninger, er der desuden den begrænsning i brugen af håndholdte XRF instrumenter, at instrumentet måler det gennemsnitlige indhold af krom i et lag som er betydeligt tykkere en belægningen af hexavalent krom. Hertil kommer, at det med et håndholdt in-

strument med et relativt stort målevindue på omkring 1x1 cm, vil være svært at opnå ideelle målebetingelser, hvis det eksempelvis er en skrue, der måles på. Herved sker der det, at udlæsningen på instrumentet meget vel kan indikere, at kromindholdet i materialet er under 0,1%, selvom det faktiske indhold er meget højere i den tynde overfladebelægning.

Det er ved udarbejdelsen af denne vejledning antaget, at brugeren af vejledningen har adgang til at foretage screeninger for grundstofsammensætningen ved hjælp af et XRF instrument.

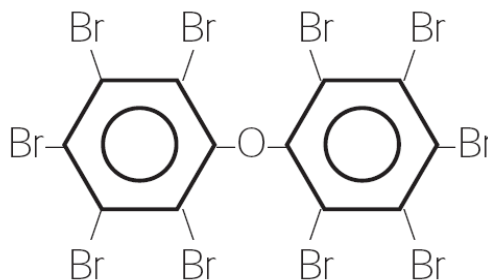
2 Forekomst af PBDE og PBB i elektrisk og elektronisk udstyr

2.1 Hvad er pbde og pbb ?

Polybromerede diphenylethere (PBDE) og polybromerede biphenyler (PBB) er to grupper af stoffer, der anvendes eller er blevet anvendt som flammehæmmere i plastik og tekstiler. I nogle lande, blandt andet i USA, anvendes betegnelsen PBDO ofte i stedet for PBDE.

Begge stofgrupper er karakteriserede ved at bestå af to benzenringe, hvortil der er hæftet mellem 1 og 10 brom atomer.

I nedenstående figur er vist en PBDE med 10 brom atomer, den såkaldte decabrom diphenylether (deca-BDE). Stofferne betegnes på grundlag af antallet af brom atomer med brug af de græske talord. De mest almindelige typer er tetra-BDE (med 4 brom atomer), penta-BDE (5 brom atomer), hexa-BDE (6), hepta-BDE (7), octa-BDE (8), nona-BDE (9) og deca-BDE(10). Tilsvarende betegnelser bruges for PBB med forskellige antal brom atomer.²



Kommercielle produkter af PBDE og PBB består normalt af en blanding af stoffer med forskellige antal brom atomer. Grænseværdien på 0,1 % gælder summen af alle PBDE eller summen af alle PBB i materialet.

Der er indtil for nyligt markedsført tre kommercielle blandinger af PBDE, som lidt forvirrende betegnes penta-BDE, octa-BDE og deca-BDE. Sammensætningen vil kunne variere noget fra producent til producent, men produkter fra vestlige producenter har typisk været sammensat som angivet i nedenstående tabel.

^{2 2} Bortset fra deca-BDE, som kun findes i én form, vil der kunne være forskellige isomerer af de enkelte typer - stoffer med det samme antal brom atomer, men hvor brom atomerne sidder i forskellige positioner. Der er eksempelvis 3 isomerer af nona-BDE og 12 isomerer af octa-BDE. Samlet kan der være 209 forskellige kombinationer af PBDE og man taler i denne sammenhæng om, at der findes 209 congenere. Betegnelsen congenere anvendes om stoffer, som er bygget op omkring den samme grundstruktur, men som kan have varierende antal brom atomer i forskellige positioner

Kommercielt produkt	procentvis indhold i kommercielt produkt							
	tri-	tetra-	penta-	hexa-	hepta-	octa-	nona-	deca-
Deca-BDE							0.3-2	97-98
Octa-BDE				10-12	43-44	31-35	9-11	0-1
Pernta-BDE	0-1	24-38	50-62	4-8				

Både PBDE og PBB bruges altid sammen med antimon trioxid (Sb_2O_3), som virker som synergist, dvs. tilstedeværelsen af antimon trioxid øger den flammehæmmende virkning af PBDE og PBB. Forholdet mellem brom (Br) og antimon (Sb) er typisk omkring 3:1 men kan variere betydeligt.

2.2 Anvendelser af stofferne i elektriske og elektroniske produkter?

Forekomst af Deca-BDE

Deca-BDE er den mest anvendte PBDE og det samlede forbrug i verden var omkring 2007 på over 50.000 tons. Deca-BDE har en periode været undtaget fra RoHS direktivet, men undtagelsen udløb per 30. juni 2008.

Deca-BDE produceres af en række virksomheder. De mest anvendte kommercielle produkter i vestlige lande er SAYTEX® 102E (Albemarle Corp.), Great Lakes DE-83 RTM (Great Lakes Corp.) og FR 1210 (ICL Industrial Products).

I nedenstående tabel er angivet de mest typiske anvendelser af deca-BDE og den mængde af deca-BDE og antimon trioxid (Sb_2O_3), som plasten skal indeholde, for at den kan leve op til de højeste krav til brandsikkerhed, den såkaldte V-0 kvalitet. Til anvendelser, hvor der er mindre krav til brandsikkerhed, anvendes der mindre mængder af deca-BDE og antimon trioxid. I et kabinet til et apparat vil der derfor ofte være mindre koncentrationer end angivet i tabellen.

Plasttype	Typiske anvendelser i elektriske og elektroniske produkter	Deca-BDE i V-0 kvalitet plast (procent af plast)	Antimon trioxid (procent af plast)
HIPS (slagfast polystyren)	Kabinetter til TV-apparater, mobiltelefoner, AV udstyr, fjernkontroller	12-13%	4-5%
ABS	Kabinetter og mindre støbte strukturelle dele af mange apparater	13-15%	5%
PBT/PET (termoplastisk polyester)	Kontakter, relæer, stik, forbindelsesdele - dele hvor der er store krav til holdbarhed	10,4 %	4%
Polyamid (PA, nylon)	Kontakter, relæer, stik, forbindelsesdele - dele hvor der er store krav til holdbarhed	16-18 %	6-7 %
Polyetylen og polypropylen (samlet ofte betegnet polyolefiner)	Kabler og ledninger, film i kondensatorer, lampefatninger	20-30%	6-10%

Langt den største anvendelse af deca-BDE i verden har indtil for nylig været i HIPS (High Impact Polystyren) til bagplader til TV-apparater til det amerikanske marked. I bagplader på TV apparater til det europæiske marked har

deca-BDE generelt ikke været anvendt i mange år. Det er ikke muligt at pege på nogle helt oplagte steder at lede efter deca-BDE, men generelt har deca-BDE ikke været brugt til at flammehæmme printplader og indkapslinger til elektroniske komponenter. Deca-BDE anvendtes f.eks. i omkring 10% af alle flammehæmmede plastdele af PBT/PET og polyamid, men kan i princippet være i en hvilken som helst plastdel - anvendelsen er mest bestemt af producenterens holdning til brugen af stoffet.

Ud over den bevidste anvendelse, kan deca-BDE forekomme i plastdele lavet af genanvendt plast. I disse dele kan deca-BDE være til stede i lavere koncentrationer samtidig med, at der er tilsat en anden bromeret flammehæmmer for at opnå tilstrækkelig grad af flammehæmning.

Der er en række store producenter, der i flere år klart har meldt ud, at deres produkter ikke indeholder PBDE og PBB. Det er således ikke særlig sandsynligt at finde PBDE eller PBB i produkter fra disse producenter. Det drejer sig bl.a. om: Dell, Hewlett-Packard Company (omfattende HP og Compaq), Sony, IBM, Ericsson, Apple, Matsushita (omfattende Panasonic), Intel og B&O.

Forekomst af octa-BDE

Octa-BDE har hovedsageligt været anvendt til plasttypen ABS, som anvendes til kabinetter og støbte strukturelle dele i elektriske og elektroniske produkter. Octa-BDE var tidligere den foretrukne flammehæmmer til ABS. ABS bruges til mange smådele, hvor der er ikke er så store krav til styrken af plasten.

Forbruget i hele verden var omkring år 2001 ca. 4000 tons. Octa-BDE har sammen med penta-BDE i flere år været forbudt i alle typer af produkter, som sælges i EU, og produktionen synes stort set at være ophørt i hele verden.

Octa-BDE anvendtes typisk i koncentrationer på 12-18% med 4-7% antimon trioxid.

Det er således ikke så sandsynligt, at octa-BDE bevidst er tilsat plastdele i elektriske og elektroniske produkter, men da ABS plast er velegnet til genanvendelse, kan octa-BDE meget vel være til stede i alle dele, som er produceret af genanvendt ABS.

I de tilfælde, hvor octa-BDE har været til stede i en del af den plast der genanvendes, vil der kunne være mindre mængder octa-BDE til stede i plasten, samtidig med, at der er tilsat en anden bromeret flammehæmmer for at opnå tilstrækkelig grad af flammehæmning. Mindre støbte dele i mørkt gråt eller sort vil ofte kunne være fremstillet af genanvendt glas, hvor det sorte pigment sikrer et ensartet udseende uanset hvilke genanvendte plastdele der indgår i partiet.

Forekomst af penta-BDE

Penta-BDE har hovedsageligt været anvendt i opskummede produkter og det er ikke særlig sandsynligt at finde penta-BDE i elektriske og elektroniske produkter.

Forekomst af PBB

PBB har ikke været produceret i en årrække og det er ikke særligt sandsynligt at finde bevidst tilsat PBB i nye elektriske og elektroniske produkter. Den eneste type PBB som har været i brug kommercielt er deca-BB, som i mindre mængder blev anvendt i HIPS, PBT og PET i koncentrationer omkring 10%. PBB vil kunne forekomme i genanvendt plast, hvor det kan være til stede i

lavere koncentrationer, samtidig med at der er tilsat en anden bromeret flammehæmmer for at opnå tilstrækkelig grad af flammehæmning.

Tommelfingerregel som gælder for alle PBDE og PBB

Både PBDE og PBB bruges altid sammen med antimon trioxid, som virker som synergist.

Der er en række bromerede flammehæmmere, som ikke bruges sammen med antimon, og tilstedeværelsen af antimon kan altså bruges til at udelukke plast med disse flammehæmmere fra nærmere undersøgelser. Desværre anvendes typiske alternativer til PBDE og PBB også sammen med antimon trioxid, så man kan ikke omvendt slutte at tilstedeværelsen af Br og Sb sammen viser, at der er PBDE eller PBB til stede.

Følgende tommelfingerregel kan bruges til fortolkning af resultaterne fra en XRF måling:

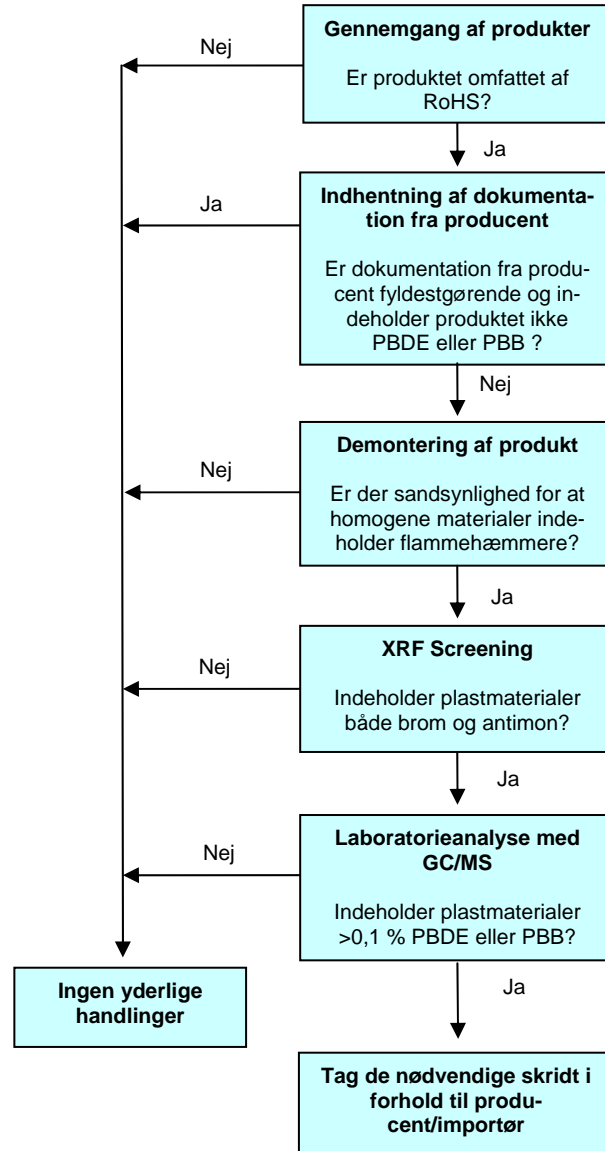
- Br er ikke til stede > plasten indeholder ikke PBDE eller PBB;
- Br er til stede, men Sb er ikke til stede > plasten indeholder ikke PBDE eller PBB;
- Br og Sb er begge til stede > plasten indeholder måske PBDE eller PBB.

2.3 Beslutningstræ

Nedenstående beslutningstræ illustrerer fremgangsmåden i den foreslåede metode.

Hvad angår dokumentation fra producenter af produkter eller producenter af komponenter vil der naturligvis kunne være brug for kontrol selvom dokumentationen synes fyldestgørende, men i planlægningen af kontrolindsatsen kan det være relevant at give produkter med mindre fyldestgørende dokumentation højere prioritet. Minimum dokumentation er et certifikat fra producenten om, at produktet ikke indeholder RoHS stoffer over grænseværdien, men det er bedre, hvis dette certifikat er underbygget med en analyserapport fra et uafhængigt analyseinstitut. Man skal i den sammenhæng være opmærksom på, at der ofte vil kunne være en analyserapport, som angiver resultater af analyserne af en række komponenter i produktet, men at der ikke nødvendigvis er foretaget analyse af alle komponenter. Det er derfor nødvendigt kritisk at gennemgå analyserapporten i forhold til, hvilke komponenter der vil kunne indeholde RoHS stoffer.

Figur 1
Beslutningstræ i relation til PBDE og PBB



3 Forekomst af hexavalent krom i elektronik

3.1 Hvad er hexavalent krom?

Krom forekommer både i metallisk form og som ioner (kemiske byggesten) i opløsninger eller i faste salte. Krom-ioner kan forekomme på tre forskellige former, de såkaldte oxidationstrin, der er afgørende for, hvordan krom-ionerne reagerer med andre stoffer. De to almindeligste oxidationstrin for krom-ioner er 3 og 6, men krom-ioner kan undertiden også forekomme i oxidationstrin 2. Krom i oxidationstrin 6 benævnes også hexavalent krom, fordi atomet kan danne 6 bindinger til andre atomer. Andre benævnelser er krom(VI) eller Cr(VI). De to øvrige former betegnes tilsvarende trivalent krom, Cr(III) og divalent krom, Cr(II), mens metallisk krom, som har oxidationstrinnet 0, ofte betegnes Cr(0).

Hexavalent krom er stærkt oxiderende og den mest miljø- og sundhedsfarlige form. Dette er baggrunden for, at det kun er hexavalent krom, som er omfattet af RoHS direktivet. Hexavalent krom forekommer normalt ikke i naturen, og salte med hexavalent krom er stort set altid menneskeskabte. Hexavalent krom, der frigives fra et produkt, vil relativt hurtigt reagere med andre stoffer (f.eks. med jern(II)), hvorved kromet reduceres til et lavere oxidationstrin. Man skal derfor ved prøvetagning være opmærksom på, at der ikke må ske en kemisk reaktion, hvorved den hexavalente krom ændres til trivalent krom.

Hexavalent krom vil ikke kunne forekomme i elektriske og elektroniske produkter som et naturligt forureningselement, så det er kun nødvendigt at kontrollere for hexavalent krom, hvor det tilsigtet kan anvendes i produkterne.

I elektrisk og elektronisk udstyr har de væsentligste anvendelser af hexavalent krom traditionelt været:

- Korrosionshæmmende overfladebehandlinger på metaldele;
- Pigmenter i plastdele og maling/lak;
- Smaragdfarvet glas.

3.2 Anvendelse af hexavalent krom til korrosionshæmmende overfladebehandlinger

Passivering (også kaldet kromatering) med hexavalent krom benyttes til at beskytte metaloverflader mod korrosion. Korrosionsbestandigheden af en lang række metaller, fx zink, aluminium, cadmium, kobber og rustfri stål kan øges ved behandling med kromatbaserede opløsninger. Behandlingen danner en meget tynd overflade bestående af kromsalte, som gør metaldelen særlig modstandsdygtig overfor korrosion.

Passivering med hexavalent krom anvendes i elektrisk og elektronisk udstyr især til overfladebehandling af el-forzinket (elektrolytiseret) stål og aluminium.

Metaldele, som er overfladebehandlet med hexavalent krom, kan være placeret hvor som helst i apparater og enkeltkomponenter - som fx:

- Skruer, nitter, bolte;
- Rammer og chassiser;
- Elektriske kontakter mv.;
- Stik og klemmer;
- Afstandsholdere;
- Antenner og tilbehør;
- Skinner, mv.

Kromatering giver også en bedre vedhæftning af maling og lak, hvorfor stål-, aluminium- og zinkdele ofte kromateres før bemaling.

El-forzinket stål er belagt med et tyndt lag zink (5-20 μm), hvorpå der traditionelt har været lagt et tyndt lag hexavalent krom. Forzinkede staldele behandlet med hexavalent krom har fire typiske udseender:

- Klar metallisk med et let blåligt skær (tyndt lag; fra 0,025 μm)
- Gullig med perlemors-skær (mellemtykk lag: 0,3-0,6 μm)
- Oliven/mørk farve (tykkeste lag; op til 1,5 μm)
- Sort farve (< 1,5 μm)

Farverne kendes af mange fra byggemarkedernes hylder med skruer, hvor de klare metalliske bruges til indendørsformål og de farvede til udendørsformål.

I Danmark har man de sidste 10 år stort set ikke anvendt hexavalent krom til blåpassivering af zink. Man kan opnå en blåpassivering med en kemikalieopløsning, der indeholder krom(III) salte, og derfor vil passiveringslaget ikke indeholde krom(VI). Dette gælder formentlig for de fleste vesteuropæiske lande og USA. Man må derimod regne med, at blåpassivering i Østeuropa, Asien og Afrika ofte stadig i stort omfang foregår med krom(VI)-holdige kemikalier.

I Danmark og Vesteuropa foregår der for øjeblikket en hurtig udvikling i retning af at foretage gulpassivering og olivenpassivering uden brug af krom(VI). Denne udvikling er primært sat i gang som følge af RoHS-direktivet, og det har medført, at man nu også anvender krom(VI)-fri zinkpassivering til andet end elektriske og elektroniske komponenter. I Østeuropa, Asien og Afrika har man indtil for nylig hovedsageligt anvendt krom(VI) til gul- og olivenpassivering.

Typiske indhold af hexavalent krom i belægningerne er vist i tabellen nedenfor. Foruden hexavalent krom indeholder disse belægninger typisk 70-90% trivalent krom. I elektrisk og elektronisk udstyr, som anvendes indendørs, har det oftest været de tynde klare belægninger, der har været benyttet. De gullige og oliven overflader har i et vist omfang været benyttet til udstyr, som anvendes udendørs eller i korrosive miljøer. Sortkromaterede overflader anvendes primært til dekorative formål.

Tabel 1
Lagtykkelser, vægt og kromindhold i passiveringslag på zink og aluminium

Passivering	Lagtykkelse µm	Lagvægt mg/m ²	% krom i passiveringslag	% Cr(VI) af total krom
Zink, klar	< 0,2	< 100	30	0 - 20
Zink, blå	< 0,2	50 - 500	35	0 - 20
Zink, gul	0,3 - 0,6	500 - 1500	35 - 40	20 - 30
Zink, oliven	< 1,5	> 2000	40 - 50	20 - 30
Zink, sort		2000	30 - 50	ingen oplysninger
Aluminium, klar		50-100	30	20 - 25
Aluminium, gul		250 - 500	40 - 45	20 - 30

Stort set alle aluminiumdele i elektrisk og elektronisk udstyr har traditionelt været overfladebehandlet med hexavalent krom for at undgå oxidering af overfladen. Denne proces benævnes ofte som en Alodine proces (Henkel), hvad enten det er en gul- eller blankpassivering. Kromaterede aluminiumoverflader anvendes inden i elektroniske produkter. Blankpassiveret aluminium har en mere begrænset korrosionsbestandighed end gulkromateret aluminium.

Gulkromatering af aluminium anvendes også som forbehandling før maling og lakering af aluminiumsprodukter. Det sikrer en god vedhæftning af malingen og en ekstra god korrosionsbestandighed af den malede overflade. Der er de sidste 5-10 år kommet en del andre passiveringsprodukter på markedet helt uden krom, og disse er gradvis ved at vinde indpas bl.a. på grund af RoHS-direktivet og et generelt ønske om at minimere brugen af krom(VI).

Hexavalent krom har traditionelt også været brugt til passivering af folier af elektrolytisk pålagt kobber, som anvendes i printkort, Li-ion batterier og plasmaskærme. Laget er typisk mindre end 15 nm (0,015 µm) og indholdet af krom er i størrelsen 0,02-0,03 mg/m².

Screeningsmetoder

I nyt udstyr, som lever op til RoHS direktivets krav, er hexavalent krom ofte erstattet af et lag, som udelukkende består af trivalent krom, Cr(III) eller er helt uden krom. Der betyder, at en måling med et XRF instrument, som kun kan bruges til at konstatere om krom er til stede eller ej, ikke vil give nogen god indikation af, om overfladen indeholder hexavalent krom. Hertil kommer, at en udlæsning fra et håndholdt XRF instrument vil indikere et meget lille indhold af krom på grund af den tynde tykkelse af overfladelaget.

Den udviklede screeningsmetode (afsnit 4) er anvendelig til at undersøge om der er hexavalent krom til stede i overfladen af en metaldel, og i princippet kan metoden anvendes på alle metaldele med metallisk udseende overflader. For metaldele, som yderligere er behandlet med lak eller maling, vil det være nødvendigt først at fjerne malingen/lakken, hvilket giver en del usikkerhed på screeningsmetoden.

Ingen af screeningsmetoderne er velegnede til at undersøge, om der er anvendt hexavalent krom til passivering af overfladen af elektrolytisk pålagte kobberfolier.

3.3 anvendelser af metallisk krom

Krom anvendes i udbredt grad som legeringselement i stål. Her er der dog altid tale om metallisk krom, Cr(0). I rustfrit stål er der typisk 12-18% krom, mens mange andre ståltyper indeholder 0,1-2% krom. Ved korrosion af stålet vil der kunne dannes kromforbindelser, men de vil ikke bestå af hexavalent krom.

De velkendte, forkromede, spejlblanke overflader på stål, kobber og messing består af metallisk krom. I de fleste tilfælde anvendes stadig hexavalent krom ved fremstillingen af disse kromlag, men hexavalent krom vil ikke være til stede i de færdige emner, da krom(VI) saltene skylles af emnerne efter den elektrolytiske proces. Man har i flere år godt kunnet fremstille disse krombelægninger ud fra elektrolyse med krom(III) salte, og det ser nu endelig ud til, at det er ved at slå igennem herhjemme. Den traditionelle forkromningsproces med hexavalent krom er dog stadig udbredt.

3.4 Krom (VI) i pigmenter i plast og maling/lak

Hexavalent krom anvendes i en række pigmenter.

Sammen med bly og molybdæn danner hexavalent krom en række pigmenter i klare røde, orange, gule og grønne farver. Blykromater og bly-molybdænkromater har traditionelt været vigtige pigmenttyper i plast og maling.

I elektrisk og elektronisk udstyr vil disse pigmenter primært kunne findes i plast i klare røde, orange, gule og grønne farver som kan findes i :

- Kabinetter;
- Plastdele på enkeltkomponenter, herunder kontakter, sikringer mv.;
- Isolering om ledninger/kabler.

Sammen med strontium, barium eller zink danner hexavalent krom en række pigmenter, der traditionelt har været brugt til korrosionsbeskyttende malinger. Den typiske anvendelse af disse malinger har ikke været elektrisk og elektronisk udstyr, men det kan ikke afvises, at de vil kunne finde anvendelse i udstyr til udendørs brug eller til brug i korrosive miljøer.

Pigmenter med trivalent krom giver olivengrønne farver, men disse pigmenter anvendes hovedsageligt til andre produktområder, såsom kosmetik, sæber, vaskepulver og maling.

Screeningsmetoder

Da de klare røde, gule og grønne pigmenter er baseret på blykromater og bly-molybdænkromater og også indeholder bly, vil en XRF screening, der påviser indholdet af bly over 0.1%, være tilstrækkeligt at fastslå om plastdelen overholder RoHS kravene. Man skal være opmærksom på, at udlæsningen fra et XRF instrument, ved målinger i tynde plastdele, meget vel kan indikere et indhold på under 0,1%, selvom det faktiske indhold er højere.

Tilstedeværelse af strontium eller barium sammen med krom, bestemt med et XRF instrument, kunne indikere tilstedeværelsen af korrosionsbeskyttende malinger baseret på hexavalent krom, men det er ikke undersøgt, om lignende resultater kunne fås ved at grundstofferne er til stede som legeringselementer i stål.

Den udviklede screeningsmetode (afsnit 4) er ikke anvendelig til bestemmelse af hexavalent krom i pigmenter anvendt i plast og maling.

Hvis plastdele indeholder krom, men ikke indeholder bly, vil det være nødvendigt at få foretaget en laboratorieanalyse for at bestemme om kromet er til stede som hexavalent krom.

3.5 krom i glas

Hexavalent krom har traditionelt været brugt til at fremstille en bestemt type grønt glas: klart smaragdfarvet krystalglas. Indholdet af krom er angivet at kunne være op til 2%. Denne type glas synes hovedsageligt at have været anvendt til dekorative formål og er i relation til elektriske og elektroniske produkter primært nævnt i tilknytning til krystal lamper og ure med elektroniske dele. En XRF scanning af grønt krystalglas, som viser et indhold af krom, vil indikere, at hexavalent krom er til stede, men der vil være behov for en laboratorieanalyse for at bestemme med sikkerhed om krom er til stede i form af hexavalent krom.

3.6 Undtagelser fra RoHS direktiver

Der findes i listen af undtagelser til RoHS Direktivet to undtagelser der vedrører hexavalent krom. I begge tilfælde er der tale om en undtagelse af brugen af hexavalent krom til passivering i bestemte produktgrupper.

De to undtagelser vedrører:

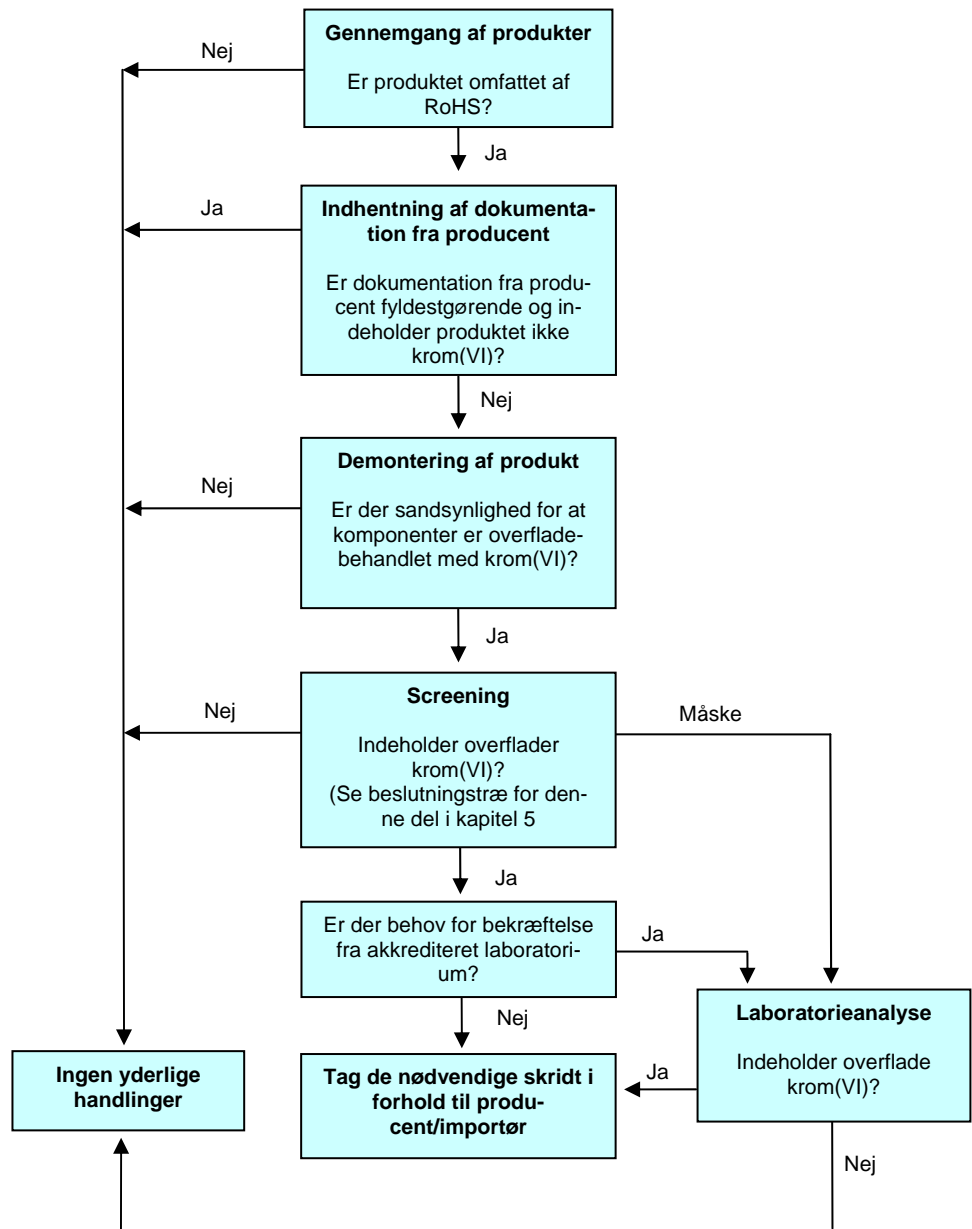
- Hexavalent krom anvendt til korrosionsbeskyttelse af kulstofstål-kølesystemet i absorptionskøleskabe;
- Hexavalent krom anvendt til både korrosionsbeskyttelse af umalede metalplader og fastgørelseselementer og skærmning mod elektromagnetisk interferens i IT og telekommunikationsudstyr (udtagelsen udløb 1. juli 2007)

3.7 Beslutningstræ

Nedenstående beslutningstræ illustrerer fremgangsmåden i den foreslåede metode i relation til hexavalent krom brugt til overfladebehandling. Det er naturligvis også muligt at gå direkte til laboratorieanalyser uden forudgående screenings. Der er i beslutningstræet åbnet for to mulige veje som konsekvens af en positiv screening. Hvis screeningen klart indikerer, at der er hexavalent krom til stede, vil der være muligt at kontakte producenten alene på dette grundlag, men det kan også vælges at få det positive resultat bekræftet ved en test på et akkrediteret laboratorium. Er resultatet mere tvivlsomt, er det under alle omstændigheder relevant at få bekræftet resultatet med en laboratorieanalyse.

For det trin, der omfatter screeningen, er der i kapitel 5 et særskilt beslutningstræ.

Hvad angår dokumentation fra producenter; se det tilsvarende afsnit under PBDE og PBB.



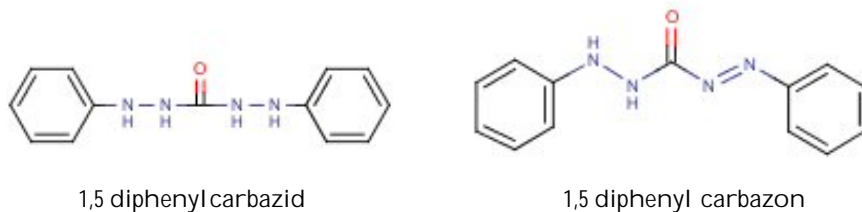
Figur 2
 Beslutningstræ i relation til metaloverflader indeholdende hexavalent krom

4 Screeningsmetode til bestemmelse af hexavalent krom i overflader

For at kunne bestemme om et emne indeholder krom ved et bestemt oxidationstrin (i dette tilfælde hexavalent krom som i det følgende betegnes krom(VI)) er det nødvendigt at bruge metoder, som er baseret på redoxreaktioner, som er specifikt følsomme over for det oxidationstrin, som krom forekommer i.

Der er netop januar 2009 udgivet en international standard fra den Internationale Elektrotekniske Kommission (IEC) med procedurer til bestemmelse af regulerede stoffer i elektrotekniske produkter, IEC 62321.

I standarden angives en metode til bestemmelse af krom(VI) (se mere om metoden i kapitel 5). Metoden er baseret på kolorimetrisk bestemmelse af krom(VI)-indholdet i en testvæske (kolometri = bestemmelse ved hjælp af farvereaktion). Metoden baserer sig på reduktion af krom(VI) til krom(III) i en reaktion med 1,5 diphenylcarbazon, som oxideres til 1,5 diphenylcarbazon.



1,5 diphenylcarbazon giver en karakteristisk rød-violet farve med et absorptionsmaximum på ca. 540 nm.

Til en præcis bestemmelse af intensiteten af den røde farve, og dermed kromindholdet i testvæsken, er det nødvendigt at bruge et spektrofotometer, men den røde farve kan også iagttages med det blotte øje, og det er dette princip, der danner udgangspunkt for den udviklede screeningsmetode.

Den kolometriske metode anvendes også til bestemmelse af krom(VI) i andre medier, og der findes kommercielle testkits til blandt andet drikkevand og spildevand, som kan teste for krom(VI) i en væske i et volumen på 5-10 ml i særlige reagensglas. Et eksempel er Chromate Cell Test fra Spectroquant®, som følger den amerikanske US standards method 3500-Cr D. Spectroquant® testkits kan blandt andet købes hos VWR - Bie & Berntsen A/S.

4.1 Udviklingsarbejdet

For at undersøge muligheder og begrænsninger af en screeningstestmetode baseret på en visuel kolorimetrisk bestemmelse er der gennemført en række forsøg. I forsøgene, der er nærmere beskrevet i bilag 2, er metodens følsomhed over for forskellige testmaterialer undersøgt. Det er endvidere undersøgt,

hvilke testbetingelser der er mest hensigtsmæssige for en enkel og hurtig screeningsmetode, som kan benyttes uden adgang til et fuldt udstyret analyselaboratorium.

På basis af udviklingsarbejdet beskrives i følgende afsnit en fremgangsmåde for testen, og der gives anvisninger på hvorledes testresultaterne kan fortolkes.

4.2 Fremgangsmåde for screeningsmetode

Screeningsmetoden er anvendelig til bestemmelse af krom(VI) i passiveringslag på metalemner.

Metoden baserer sig som nævnt ovenfor på en farvereaktion i en testvæske. For at kunne bestemme om der er krom(VI) i passiveringslaget er det nødvendigt at opløse krom(VI) i testvæsken og sikre at krom(VI) ikke oxideres til krom(III) inden farvereaktionen kan nå at virke.

Der er grundlæggende to metoder, som er baseret på de tilsvarende metoder beskrevet i IEC 62321.

- Spottest, hvor krom(VI) opløses i en dråbe testvæske direkte på emnet eller i en hvid vejbåd.
- Screenings-kogetest, hvor emnet ekstraheres i længere tid i demineraliseret vand ved temperaturer i nærheden af kogepunktet.

Ingen af de to beskrevne tests kan bruges til entydigt at bestemme om koncentrationen i et homogent materiale er over 0,1 %, men de kan bruges til at påvise at krom(VI) er til stede. Screenings-kogetesten kan endvidere bruges til at bestemme koncentrationen af krom(VI) i en testvæske og dermed give et kvantitativt mål, som indirekte kan bruges til siger noget om koncentrationen i passiveringslaget under visse antagelser omkring passiveringslaget tykkelse. Det skal dog bemærkes, at det samme er tilfældet med de laboratorieanalyser der er angivet i IEC 62321. Ved test af emner for krom (VI) benyttes spottesten først. Ved tvivl om testens resultat følges op med screeningskogetesten.

Som tidligere nævnt i kapitel 1.4 er det muligt at bruge et XRF instrument til at bestemme om der er krom(VI) i en overflade, men i praksis vil der oftest ikke kunne opnås ideelle målebetingelse med brug af et håndholdt instrument med et relativt stort målevindue. Det aflæste kromindhold kan derfor meget vel være under 0,1% selvom emnet er behandlet med et tyndt krom(VI)passiveringslag. Det anbefales derfor at gå direkte til spottesten.

4.2.1 Testopløsning

Diphenylcarbaid opløsning til kolorimetrisk test fremstilles ved at opløse 0,4 g 1,5 diphenylcarbaid i en blanding af 20 ml acetone og 20 ml 96 % ethanol. Efter opløsning tilsættes 20 ml 75 % H_3PO_4 og 20 ml demineraliseret vand. Opløsningen henstår 8 timer inden brug.

Opløsningen bruges til begge testmetoder og diphenylcarbaid opløsningen vil i det følgende blive betegnet "testopløsning".

Til spottests har erfaringen vist at det også er hensigtsmæssigt til visse overflader at bruge en fortyndet spottestvæske, som fremstilles ved at blande spot-

testvæske og demineraliseret vand som 1:6. Denne betegnes i det følgende betegnes "fortyndet testopløsning".

Det er vigtigt, at opløsningen ikke bliver for gammel, da den med tiden misfarves, hvilket kan give fejlagtige positive, dvs. at der fås en farvereaktion, der indikerer tilstedeværelse af krom(+VI), uden at det er tilfældet. Det anbefales, at testvæsken kasseres når væsken er mere end 2 måneder gammel, hvis der observeres en kraftig farvning/udfældning af brune partikler, eller hvis der er mistanke om at væsken er blevet forurenset.

4.2.2 Spottest

Spottestesten udføres som følger:

- Affedt emnet med sprit (eller et andet passende opløsningsmiddel) for at fjerne fingeraftryk, snavs, mm. Lad opløsningsmidlet fordampe.
- Hvis der indgår et laklag: Slib den del af overfladen hvor testen skal udføres meget forsigtigt med sandpapir i kornstørrelse 800 uden at frilægge underliggende jernoverflader. Hvis underliggende jernoverflader frilægges kan jern herfra ved testen reagere med krom(VI), hvorved man får et falskt negativt resultat. Der kan ikke benyttes kemiske afrensingsmidler, da der herved vil ske en kemisk reaktion med krom(VI) laget. Forsøg har vist, at det faktisk er svært at slibe lige tilpas meget af, og det bør overvejes at overlade emner som tydeligvis er lakerede til analyse i et laboratorium.
- Placér 1-5 dråber testopløsning på overfladen af emnet. Ved mindre emner som eksempelvis skruer anbefales det at udføre testen i en hvid vejebåd, da det gør det nemmere at se farven på væsken. Man kan også udføre testen i et lille reagensglas og holde glasset op mod en hvid baggrund. På nedenstående billedes ses henholdsvis positivt og negativt testresultat.



Gulkromateret skrue med testopløsning. Den karakteristiske violet-røde farve indikerer indhold af krom(VI)

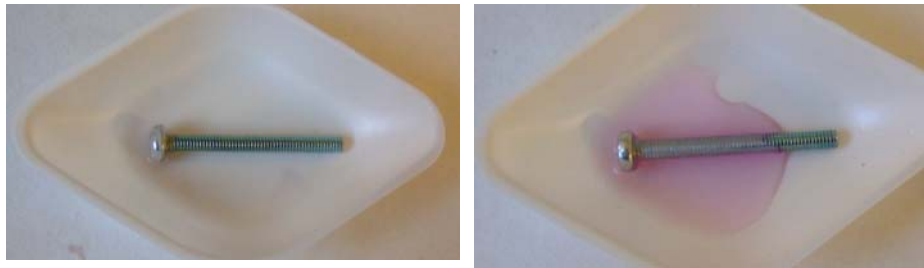


Krom(VI)-fri skrue. Der opnås ingen farvereaktion i testopløsning eller fortyndet testopløsning.

- Sammenlign farven med en blankprøve, hvor nogle dråber testopløsning er placeret i en vejebåd uden metalemne. Man skal inden man går i gang sikre sig, at de benyttede vejebåde ikke giver nogen farvereaktion. Den rød-violette farve skal fremkomme inden for ca. 1-2 minutter og være kraftigere end blankprøvens farve. Farven vil relativt hurtigt bleges og skal registreres inden der er gået 2 minutter.

- Hvis resultatet er negativt, eller der konstateres udvikling af bobler: Gentag spottesten med brug fortyndet spottestvæske. En kraftig bobleudvikling indikerer at syren reagerer med metallet med mulighed for afgivelse af fx jern(II) fra det underliggende metal. Jernet kan reducere krom(VI) til krom(III), hvorved der opnås en falsk negativ.

Dette er ikke beskrevet i standarden, men forsøg har vist, at man for emner med blå eller klare krom(VI) passiveringslag ofte bedre kan se farvereaktionen når der benyttes fortyndet testopløsning. Resultatet er illustreret i på nedenstående fotografier.



Spottest af blækromateret skrue med normal testopløsning. Den manglende reaktion skyldes formodentlig, at fosforsyren forholdsvis hurtigt får opløst kromateringslaget med frigivelse af jern(II)-ioner eller zink(II) fra det underliggende materiale. Disse ioner vil reagere med krom(VI) og reducere dem.

Spottest af samme type skrue med fortyndet testopløsning

- Hvis der stadig opnås negativt resultat: Slib den del af overfladen, hvor testen skal udføres, meget forsigtigt med sandpapir i kornstørrelse 800 uden at frilægge underliggende jernoverflader, for at sikre at der ikke er en klar, gennemsigtig lak på emnet.
- Gentag spottesten.

Er resultatet stadig negativt er der højst sandsynligt ikke krom(VI) i overfladelaget.

Risiko for falske positive

Der har ved forsøgene ikke været konstateret falske positive. Overflader behandlet med krom(III) gav ingen farvereaktion. Metoden er dog ikke velegnet til emner der er lakeret med rødt lak, som eventuelt kan afgive farve til testopløsningen.

Risiko for falske negative

Falske negative kan fås, hvis der er frit eksponerede jerndelev, hvorfra der kan frigives jern, der reagerer med krom(VI). Sørg for at testopløsningen kun er i kontakt med intakte overflader (bortset fra overflader der tilsigtet er afslebet).

Det kan være vanskeligt at slibe lak af overfladen og for lakerede emner er der en stor risiko for ikke at få eksponeret det relativt tynde lag krom(VI) idet krom laget i de fleste tilfælde vil være meget tyndere end laklaget. Laboratorier, der udfører tests i henhold til standarden, vil dog have lignende problemer med at slibe overfladen.

Metoden er destruktiv

Man kan efter test ikke se på emnet, at det er blevet testet, men da man fjerner en del af passiveringslaget vil emnet efterfølgende være mere udsat for korrosion.

4.2.3 Screeningskogetest

Det anbefales i IEC 62321 at gå videre med en kogetest for at verificere resultatet, hvis man er i tvivl om resultatet af spottesten. Det skulle i så fald primært være, hvis

- farverekationen i spottesten er så svag, at den er vanskelig at skelne fra et negativt resultat, eller
- der er stor bobledannelse både i spottestvæske og fortyndet spottestvæske.

En positiv spottest vil med al sandsynlighed også give et positivt resultat i en kogetest, og der er derfor ikke behov for yderligere verificering af en positiv spottest.

Ifølge IEC 62321 skal der bruges $50 \pm 5 \text{ cm}^2$ overfladeareal til testen. For skruer og andre små emner skal der et betydeligt antal til for at få 50 cm^2 , og det vil ofte ikke være muligt at få et tilstrækkeligt antal ens emner fra et enkelt stykke elektrisk eller elektronisk udstyr. Desuden skal emnet ved testen koges et stykke tid, hvilket kan være vanskeligt at bruge ved en screeningstest.

Det er derfor valgt at udarbejde en screeningstest, hvor der kan bruges mindre testvæske, idet forsøg viser, at testen kan udføres på med ned til $7\text{-}10 \text{ cm}^2$ overflade og hvor der benyttes en enklere ekstraktionsmetode. Forsøg har vist at man med metoden får et tilfredsstillende resultat, når der ikke ønskes en præcis kvantificering af krom(VI) i testvæsken. Hvis man har tilstrækkeligt materiale ($50 \pm 5 \text{ cm}^2$) og adgang til laboratoriefaciliteter anbefales det, at man benytter den standardiserede metode beskrevet i IEC 62321.

Forsøg har vist, at metoden ikke fungerer, hvis emnet indeholder frit eksponerede overflader som eksempelvis en brudflade på en knækket skrue. Det skyldes formentligt at jern, som frigives fra brudfladen, reagerer med krom(VI). Dette vil også gælde for tests som følger IEC 62321.

- Bestem overfladen af emnerne (med passende geometriske formler) og udvælg et antal emner med en samlet overflade på ca. 10 cm^2 .
- Affedt emnerne med sprit (eller et andet passende opløsningsmiddel) for at fjerne fingeraftryk, snavs, mm. Lad opløsningsmidlet fordampe.
- Hvis der indgår et laklag: Slib den del af overfladen hvor testen skal udføres meget forsigtigt med sandpapir i kornstørrelse 800 uden at frilægge underliggende jernoverflader. Hvis underliggende jernoverflader frilægges kan jern herfra ved testen reagere med krom(VI), hvorved man får et falskt negativt resultat. Der kan ikke benyttes kemiske afrensningsmidler, da der herved vil ske en kemisk reaktion med krom(VI) laget. Forsøg har vist, at det faktisk er svært at slibe lige tilpas meget af, og det bør overvejes at overlade emner som tydeligvis er lakerede til analyse i et laboratorium.

- Placer emnet i et reagensglas – dimension: indre diameter 14 mm, ydre 16 mm, højde 100 mm. Fyld 10 ml demineraliseret vand i glas. Mål afstanden til kant af glas.
- Placer reagensglasset i en trådnetholder – Der kan fx benyttes trådnetholder med hvid polybelægning, hul diameter 18 mm/højde 60 mm og 3*3 huller, hvorved 9 prøver kan testes samtidig.
- Placer emnet(emner) i reagensglas, overfør trådnetholder til en gryde med kogende vand som når til væskenniveauet i glassene. Benyt fx en tang til overførslen. Ekstraher i 10 minutter. Læg et glaslåg på, men det må inden da sikres at evt. metalemner (skuer) etc. på glas ikke afgiver krom (+VI) ved brug af spottest på metalemnerne.
- Fjern glas fra beholderen og efterfyld væske til afstanden a fra kant af glas.
- Fjern emne fra glas og nedkøl væsken til rumtemperatur.
- Tilsæt 0,2 ml 75% fosforsyre til glas, ryst og fordel væsken i to reagensglas med 5 ml i hver.
- Tilsæt 0,2 ml testopløsning til det ene reagensglas og ryst. Det andet reagensglas tilsættes ingen testopløsning og fungerer som blindprøve.
- Sammenlign farven på væskerne i de to reagensglas. Hvis reagensglasset med testopløsning er tydeligt mere rødt end blindprøven indeholder emnet krom(+VI).

Resultatet kan sammenholdes med farveskalaen, som er vist i Figur 3. Hvis resultatet svarer til farven for 0,2 ppm (mg/L) eller mere, kan emnet betragtes som indeholdende krom (+VI) over grænseværdien (medmindre blankprøven også er farvet). Detektionsgrænsen med det blotte øje på ca. 0,1 mg/l er ganget med en usikkerhedsfaktor på 2, for at man kan være nogenlunde sikker på bestemmelsen. Er farven under dette niveau kræves en laboratorietest med brug af spektrofotometer for en mere sikker bestemmelse.

Koncentrationen i testvæsken kan omregnes til krom(VI) per m² overflade. Hvis emnerne har en samlet overflade på 10 cm² vil 0,2 ppm i testvæsken svare til ca. 2 mg krom(VI)/m², hvis al krom(VI) er blevet opløst i testvæsken. Med screeningstesten kan kun fås en grov indikation af mængden af krom(VI) per m². Hvis man ønsker en mere præcis bestemmelse, er det nødvendigt at foretage en laboratorieanalyse, der følger standarden.



Figur 3
Farveskala - væsker til kalibrering Koncentrationer fra venstre i ppm:
0,05/0,1/0,2/0,5/1/2.

Hverken screeningskogetesten eller laboratorieanalysen kan bruges til at bestemme om koncentrationen af Cr(VI) er over 0,1%, men kan kun bruges til at indikere, hvor meget Cr(VI) der er per m² på det testede emne. Fortolkning af resultatet af en laboratorieanalyse er nærmere omtalt i kapitel 5.

Risiko for falske positive

Der har ved forsøgene ikke været konstateret falske positive. Metoden er dog ikke velegnet til emner, der er lakeret med rødt lak, som eventuelt kan afgive farve til testopløsningen.

Risiko for falske negative

Falske negative kan fås hvis der er frit eksponerede jerndele, hvorfra der kan frigives jern, der reagerer med krom(VI). Sørg for at alle emner har intakte overflader (bortset fra overflader der tilsigtet er afslebet).

Det kan være vanskeligt at slibe lak af overfladen og for lakerede emner er der en stor risiko for ikke at få eksponeret det relativt tynde lag krom(VI), idet kromlaget i de fleste tilfælde vil være meget tyndere end laklaget. Laboratorier, der udfører tests i henhold til standarden, vil dog have lignende problemer med at slibe overfladen.

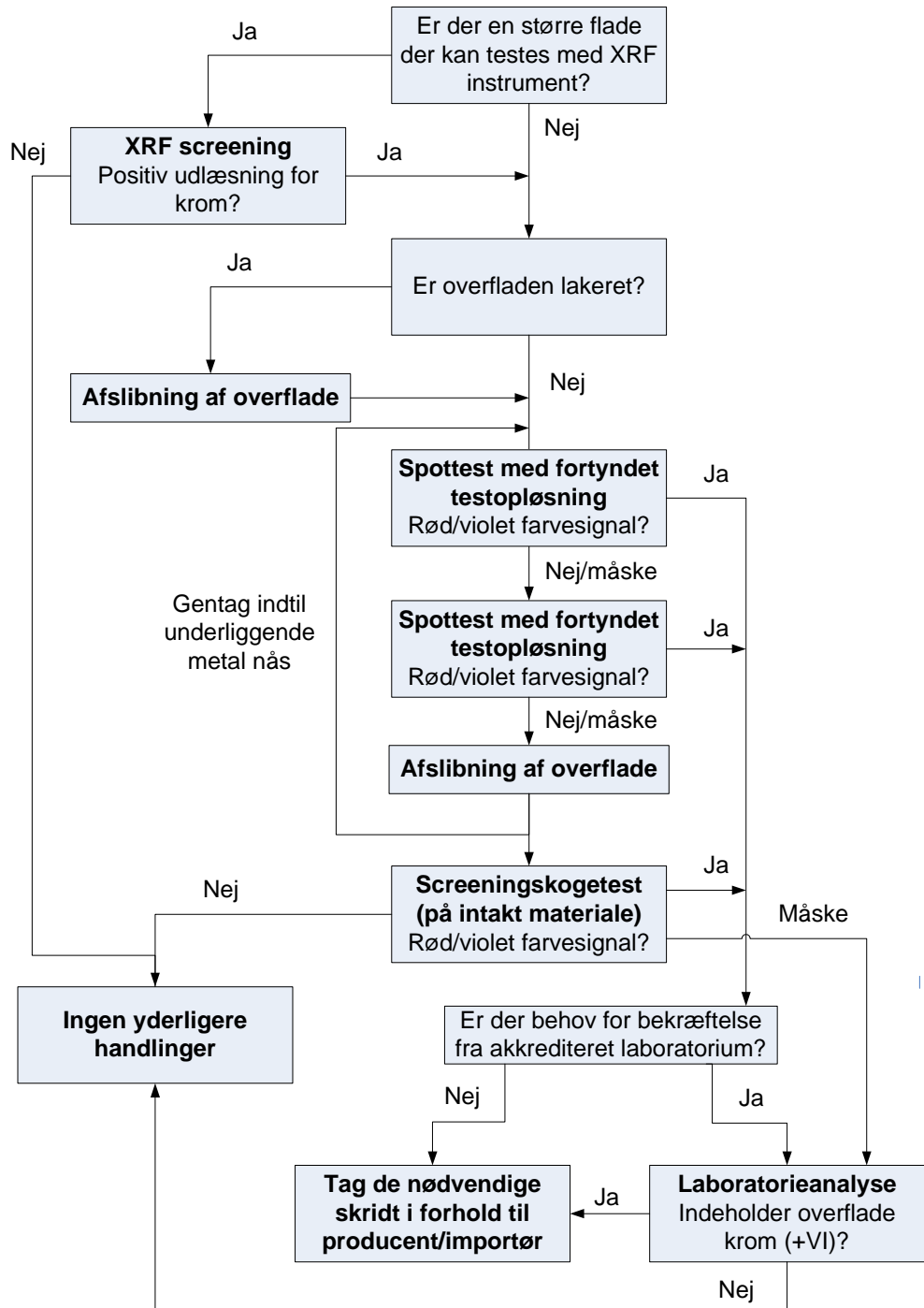
Metoden er destruktiv

Man kan efter test ikke se på emnet, at det er blevet testet, men da man fjerner en del af passiveringslaget, vil emnet efterfølgende være mere udsat for korrosion.

Det skal bemærkes at man til screeningskogetest kan bruge et testkit (fx Spectroquant Chromate cell test), men i så fald kan kræves en ny farveskala da test kit ikke er helt sammenfaldende i kemikalier med spottestvæsken i IEC testen. I IEC 62321, 2008 er også beskrevet en mere holdbar testvæske end spottestvæsken baseret på opløsning af diphenylcarbazid i acetone.

4.2.4 Beslutningstræ

Den række af beslutninger, som skal tages i forbindelse med screeningstesten, er illustreret i Figur 4.



Figur 4
Beslutningstræ for krom(VI) screeningstest.

5 Laboratoriemetoder til bestemmelse af Cr(VI), PBDE og PBB

Der er januar 2009 udgivet en international standard fra den Internationale Elektrotekniske Kommission (IEC) med procedurer til bestemmelse af RoHS stoffer i elektrotekniske produkter, IEC 62321³.

Standarden vil kunne købes hos IEC eller hos Dansk Standard.

Hverken RoHS direktivet eller den danske bekendtgørelse foreskriver, at analyser skal udføres efter en bestemt standard, men der er klart at IEC 62321 vil være den standard der fremover internationalt vil blive benyttet i forhold til at teste om elektriske og elektroniske produkter er RoHS kompatible.

En detaljeret beskrivelse af, hvorledes analyserne skal udføres, kan findes i IEC 62321, og beskrivelsen her vil kunne omfatte principperne for analyserne.

5.1 Bestemmelse af PBDE og PBB i polymerer

IEC 62321 beskriver én metode til bestemmelse af PBDE og PBB i polymerer: gaskromatografi kombineret med massespektrometri forkortet GC/MS.

Første skridt er en ekstraktion af stofferne fra plasten, som i mange tilfælde er tidskrævende og kræver skrappe opløsningsmidler. Det benyttede opløsningsmiddel er afhængig af plasttypen, og hvis denne ikke er kendt, er det derfor nødvendigt at bestemme plasttypen ved hjælp af infrarød spektroskopi eller lignende metoder. Mulige opløsningsmidler omfatter acetone, tetrahydrofuran, toluen, hexan, methylenklorid, kloroform og methanol. Det angives i standarden, at man ikke kan forvente en præcis bestemmelse af PBDE eller PBB for polymertyper, som vanskeligt kan opløses.

Efter ekstraktion injiceres prøven i en gaskromatograf, hvorved de forskellige kongener af stofferne kan adskilles og koncentrationen af kongenerne bestemmes med et massespektroskop koblet til gaskromatografen.

Resultaterne vil typisk blive rapporteret som summen af de forskellige grupper af kongener i stil med:

decaBDE	:	mg/kg
∑ nonaBDE	:	mg/kg
∑ octaBDE	:	mg/kg
∑ heptaBDE	:	mg/kg
osv...		

∑ PBDE	:	mg/kg
--------	---	-------

³ Engelsk titel: Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers).

Den samlede koncentration af PBDE beregnes ved at addere koncentrationen af alle PBDE kongenere, og tilsvarende for PBB. Som omtalt i kapitel 2 vil de tekniske produkter typisk indeholde en blanding af flere kongenere.

Pris

Den omtrentlige pris for en bestemmelse efter IEC 62321 af PBDE + PBB med GC/MS i et plastmateriale vil formentlig være omkring 10.000 kr. (ekskl.moms) for den første prøve og 6.000 – 8.000 kr. (ekskl.moms) for de efterfølgende prøver (februar 2009). Den høje pris skyldes den meget krævende ekstraktion af plasten, med brug af diverse opløsningsmidler. Anvender man solventekstraktion under tryk ASE (accelereret solvent ekstraktion), kan man formentlig komme ned i et prisleje på kr. 5.000 – 6.000 kr (ekskl.moms).

5.2 Bestemmelse af hexavalent krom i overflader

IEC 62321 beskriver to metoder til test af tilstedeværelse af krom(VI) i kromat overflader på metalliske emner samt én metode til kvantitativ bestemmelse af krom(VI) i materialer.

Alle metoderne er baseret på kolorimetrisk bestemmelse af krom(VI)-indholdet. Metoderne baserer sig på reduktion af krom(+VI) til krom(+III) i en reaktion med 1,5 diphenylcarbazon som oxideres til 1,5 diphenylcarbazon som giver en karakteristisk rød-violet farve med et absorptionsmaximum på ca. 540 nm.

Spottest

Spottest for tilstedeværelse af krom(VI) i metalliske overflader er stort set identisk med spottesten, som er beskrevet i afsnit 4.2.2, og der henvises til denne.

Kogetest

IEC 62321 beskriver en kogetest metode til at bestemme om krom(VI) er til stede i en overflade. Testen er stort set identisk med testen beskrevet i 4.2.3, men adskiller sig fra denne ved, at der skal bruges emner med en samlet overflade på ca. 50 cm², og der benyttes en lidt anderledes ekstraktionsmetode, hvor emnet skal stå og koge i 10 minutter. Metoden er specifikt angivet som en test, der skal vise om krom(VI) er til stede, men er ikke en kvantitativ metode til bestemmelse af koncentrationen af krom (VI) i et materiale.

Resultatet angives typisk i mg/L i testvæsken, som kan omregnes til mg krom(VI)/cm² overflade ved at kende overfladearealet af prøven. Da kromlaget kun udgør en meget lille del af prøven, vil en omregning til koncentration i den samlede prøve formentlig vise at koncentrationen af krom(VI) er langt under 0,1%. Resultatet kan således ikke umiddelbart bruges til at bestemme om der i prøven er et homogent materiale, der indeholder mere end 0,1% krom(VI) og standarden giver ingen anvisninger på, hvordan resultaterne skal fortolkes i forhold til grænseværdien på 0,1%.

Hvis man kender tykkelsen af kromlaget, er det muligt at lave et groft estimat af koncentrationen af krom(VI) i dette lag. Det er ikke muligt på en nem måde at måle tykkelsen af laget, og man bliver derfor nødt til at anvende litteraturværdier for den pågældende type krompassivering. For en gul passivering på zink (gulkromateret) er passiveringslaget eksempelvis typisk 0,3 - 0,6 µm. I forbindelse med udvikling af screeningsmetoderne er der for gulkromaterede skruer lavet beregninger af koncentrationen i passiveringslaget på forskellige skruer under antagelse af at laget er 0,45 µm og at al krom(VI) i laget ekstra-

heres. Ifølge beregningerne vil en koncentration på 0,1% i overfladelaget svare til, at der måles ca. 0,1 mg/L i testvæsken (se bilag 1 for flere detaljer). De testede gulkromaterede skruer kunne således beregnes at have 0,1-6,6 % krom(VI) i det 0,45 µm tykke overfladelag. For blåkromaterede og blanke overfladelag, der er tyndere end de gule, vil 0,1% i overfladelaget svare til en lavere koncentration i testvæsken. Det er således rimeligt at antage, at en koncentration på >0,1 mg/L i testvæsken betyder, at der er mere en 0,1% i et homogent materiale, men dette er en fortolkning, og der er endnu ikke nogen officiel udmelding om at testresultaterne kan omregnes på denne måde.

Pris

Den omtrentlige pris for en bestemmelse af krom(VI) med kogetest er som følger (ekskl. moms, februar 2009):

- Spottest: kr. 1.500 for den første analyse og kr. 800 for efterfølgende
- Kogetest kr. 1.700 for den første analyse og kr. 1000 for de efterfølgende

5.3 Kolometrisk bestemmelse af krom(VI) i materialer

IEC 62321 beskriver én metode til bestemmelse af krom(VI) i materialer. Metoden kan bruges til at bestemme krom(VI) i plast og andre homogene materialer. Metoden er ikke anvendelig til bestemmelse af krom(VI) i tynde belægninger, hvor testmetoderne beskrevet ovenfor anvendes.

Metoden er som nævnt baseret på kolorimetrisk bestemmelse af indholdet af krom(VI). Metoden baserer sig på reduktion af krom(+VI) til krom(+III) i en reaktion med 1,5 diphenylcarbazid som oxideres til 1,5 diphenylcarbazon som giver en karakteristisk rød-violet farve med et absorptionsmaximum på ca. 540 nm.

Første skridt er en ekstraktion, hvor omkring 5 g af materialet placeres i en ekstraktionsbeholder og krom(VI) ekstraheres ved 90-95°C med en alkalisk opløsning af natriumhydroxid (NaOH) og natriumcarbonat (Na₂CO₃). Krom(VI) indholdet i den filtrerede prøve bestemmes ved at tilsætte 1,5 diphenylcarbazid og måle absorbansen ved 540 nm med et spektrofotometer. Resultatet angives typisk i mg/kg krom(VI) og kan umiddelbart bruges til at bestemme om materialet indeholder < 0,1 % krom(VI).

Den omtrentlige pris for en bestemmelse af krom(VI) i et plastmateriale er kr. 3200 for den første analyse og kr. 2.500 for de efterfølgende. (ekskl. moms, februar 2009).

6 Hvis du vil vide mere

Relevant information om RoHS direktivet og RoHS stofferne kan findes på RoHSGuiden.dk på <http://www.rohsguiden.dk> (siden opdateres ikke)

Yderligere information kan findes på Dansk Industris guide til RoHS Direktivet på <http://www.di.dk/Virksomhed/Miljoe/Miljoe/Producentansvar/Guide+til+RoHS-direktivet/>

En gennemgang af anvendelserne af alle RoHS stofferne i elektriske og elektroniske produkter kan findes i rapporten "RoHS substances (Hg, Pb, Cr(VI), Cd, PBB and PBDE) in electrical and electronic equipment in Belgium" som er tilgængelig på engelsk på <http://www.rohsguiden.dk/imagemanager/imgmanager/uploads/files/RoHS-report-november.pdf>

Opdateret information om lovgivning, undersøgelser og initiativer i relation til RoHS Direktivet og søsterdirektivet om elektronikaffald (WEEE Direktivet) på EU plan kan findes på EU kommissionens hjemmeside på http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm

Bilag 1

Udvikling af screeningsmetoder - beskrivelse af udviklingsarbejdet

Nils H. Nilsson, Bjørn Malmgren-Hansen og Ivan Christensen

Kemi- og Vandteknik

Teknologisk Institut

Indhold

1 SCREENINGSMETODE TIL MÅLING AF PBDE OG PBB I PLASTMATERIALER	41
1.1 INDLEDNING	41
1.2 TLC-METODEPRINCIP	42
1.3 LITTERATURSTUDIUM	45
1.1 PROBLEMSTILLINGER I FORBINDELSE MED TLC-SCREENING FOR BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE	47
1.2 AFPRØVEDE TLC SYSTEMER	47
1.2.1 Omvendt fase-chromatografi	47
1.2.2 Normal fase TLC	50
1.3 REFERENCESTOFFER TIL TLC SCREENINGER	51
1.4 TEST AF PLASTPRØVER FRA ELEKTRONIKAFFALD	53
1.5 NY FORSØGSSTRATEGI	55
1.6 FREMSTILLING AF REFERENCEPLASTGRANULATER	56
1.7 FREMSTILLING AF OBLATER TIL BESTEMMELSE AF BROM OG (ANTIMON) VED RØNTGENANALYSE	59
1.8 PRØVEFORBEREDELSE TIL TLC ANALYSE	62
1.9 PRØVEFORBEREDELSE TIL TLC-ANALYSE FOR FORBUDTE BROMEREDE FLAM- MEHÆMMERE	62
1.10 FORELØBIG SCREENINGSMETODE FOR BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE I ABS-PLAST	65
1.11 FREMGANGSMÅDE FOR TEST	67
2 SCREENINGSMETODE TIL MÅLING AF KROM(VI) I OVERFLADER	69
2.1 BAGGRUND OG LITTERATUR	69
2.2 UDVIKLING AF METODE TIL ANALYSE FOR KROM(VI) I METALEMNER	70
2.2.1 Prøveemner	70
2.2.2 Røntgenanalyse og spottest af emner	71
2.2.3 Screenings kogetest	83
2.3 OMREGNING TIL PROCENTINDHOLD	90
2.4 FREMGANGSMÅDE FOR TEST	91
2.5 RØNTGENMÅLINGER	94
2.5.1 WDXRF	95
2.5.2 EDXRF	96

1 Screeningsmetode til måling af PBDE og PBB i plastmaterialer

1.1 Indledning

Der indgår en lang række forskellige plastmaterialer i elektroniske produkter. Det drejer sig både om termoplastiske materialer som polystyren (eksempelvis HIPS), acrylonitril butadien styren (ABS) og hærdeplast (f.eks. epoxy). Da det drejer sig om materialer med et højt indhold af kulstof og brint, er plastmaterialerne brændbare. Da elektroniske produkter ofte udvikler varme, er det i mange tilfælde et krav, at produkterne skal være brandhæmmede. Især for materialer, der er tæt på en varmekilde kan der gælde strenge krav om, at materialet ikke kan bryde i brand eller er selvslukkende.

Plastmaterialerne kan gøres brandhæmmede ved tilsætning af uorganiske stoffer, men det kan mindske flydeegenskaberne af plasten under formningsprocessen. Det er en af grundene til at bromerede flammehæmmere har været populære at anvende som brandhæmmere i plast, da flydeegenskaberne af plasten ikke ændres i samme grad som for uorganiske fyldstoffer.

Flere af de bromerede flammehæmmere er i dag under mistanke for at være carcinogene (kræftfremkaldende), og der er derfor i RoHS-direktivet, som nævnt i kapitel 2, indført forbud mod en række polybromerede diphenylethere (PBDE) og alle polybromerede biphenyler (PBB).

Da grænseværdien for forbud mod import til EU er sat til 0,1 vægtprocent af summen af forbudte flammehæmmere, er der behov for en screeningsmetode, der kan bruges til at afgøre, om et produkt indeholder et eller flere af de forbudte stoffer i mængder større end de tilladte.

Produkterne kan forholdsvis nemt analyseres for indhold af brom ved XRF røntgenanalyse. Men denne analyse kan ikke afgøre om, der er tale om en tilladt bromeret flammehæmmer, eller om det er en af de flammehæmmere, der er forbudt imod.

Der er udviklet metoder baseret på HPLC og GC/MS til påvisning af specifikke bromerede flammehæmmere, således at man kan skelne mellem de forbudte flammehæmmere og de tilladte, men det kræver, at man har specialister med kendskab til disse forholdsvis avancerede analyseteknikker ansat.

I nærværende projekt er det undersøgt, om TLC (Tyndt Lags Chromatografi) er egnet som en relativt simpel screeningsmetode til at skelne mellem de tilladte og forbudte flammehæmmere, der forekommer i elektronik og elektriske produkter og med en detektionsgrænse der er så lav, at man kan vurdere, om grænseværdien på maksimalt indhold af de forbudte flammehæmmere på 0,1 vægtprocent er overholdt.

Der er også indgået en vurdering med hensyn til TLC-screening anvendt in situ og metodens begrænsninger.

Der peges også på, hvilke metoder der kan anvendes til supplerende verifikation, hvis der viser sig behov herfor.

Ved projektets start var decaBDE som den eneste BDE tilladt i elektrisk og elektronisk udstyr. Som følge heraf blev der indledningsvis fokuseret på at kunne adskille decaBDE fra de øvrige forbudte, bromerede flammehæmmere. Men efter at decaBDE er blevet sat på listen over forbudte flammehæmmere, blev fokus skiftet til at se på problemer med ekstraktion af de forbudte flammehæmmere fra forskellige plasttyper og undersøge mulighederne for at opnå tilstrækkelig følsomhed af metoden, så man kan skelne, om grænseværdien på 0,1 % BDE og BBP er overholdt.

I det følgende afsnit er der redegjort for principperne i TLC.

1.2 TLC-metodeprincip

Tyndtlagschromatografi er baseret på adskillelse af kemiske stoffer på plane flader, typisk af glas eller aluminium belagt med et tyndt lag af et adsorberende materiale. Et ekstrakt af den stofblanding, man ønsker undersøgt, appliceres foruden på pladen ofte sammen med standarder i kendt koncentration af de stoffer, man ønsker at analysere. Der påsættes typisk 1-2 µl opløsning på en standard TLC-plade.

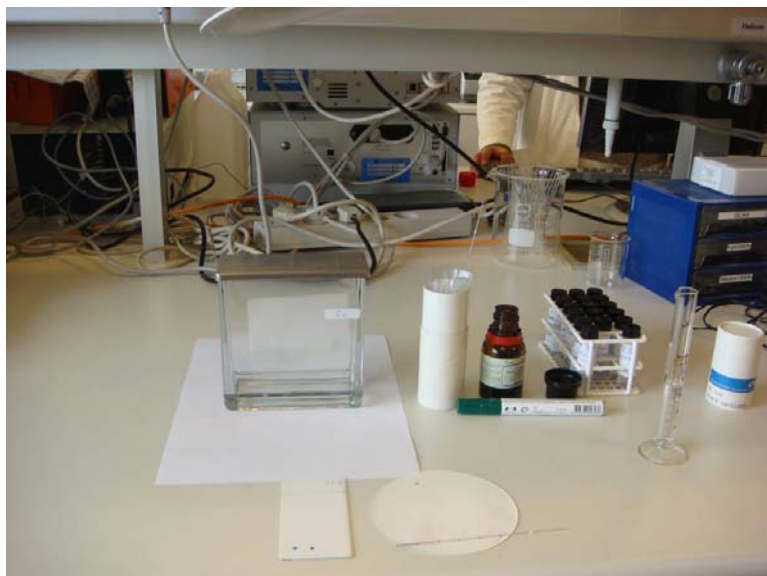
Efter afdampning af opløsningsmidlet (solventet) anbringes TLC-pladen i et lukket glaskammer med en elueringsvæske i bunden. Ved kapillarvirkning vandrer væsken op i det adsorberende lag nedenfra op til en kant, hvor man har fjernet det adsorberende lag.

Ved hensigtsmæssigt valg af det adsorberende materiale og den væske, der vandrer op ad pladen, sker der en separation af de kemiske stoffer, man ønsker at bestemme indholdet af.

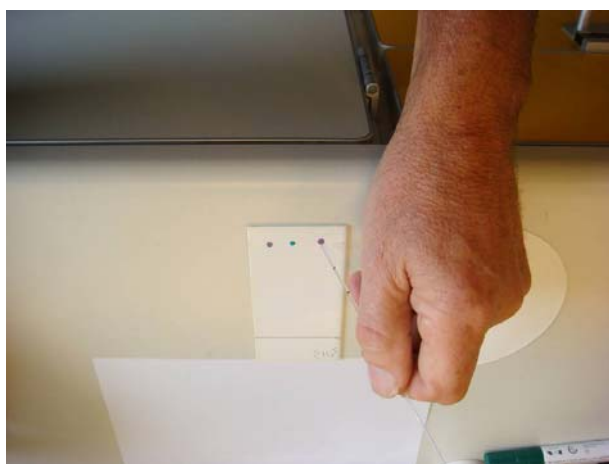
Kunsten i kombination af adsorberende materiale og elueringsvæsken består i at vælge et adsorberende materiale, som de stoffer, der er i ekstraktet, og som ønskes adskilt, har forskellig affinitet til, samtidig med at elueringsvæsken kan holde stofferne i opløsning. Væsken skal samtidig besidde den egenskab, at opløseligheden i væsken også er forskellig for de kemiske stoffer, der findes i blandingen.

Arbejdsoperationerne ved TLC er vist i nedenstående billedserie med separation af farvestoffer som eksempel.

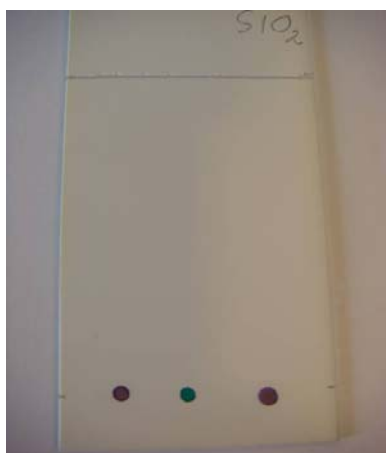
Hvis de stoffer, der skal adskilles, ikke er farvede - det gælder bl.a. bromerede flammehæmmere - kan man for nogle stofgrupper udnytte, at de slukker fluorescensen af et fluorescerende stof (en fosfor), der er tilsat TLC-pladens adsorberende lag. Man kan så visualisere stofferne under en UV-lampe. Dette er vist i Figur 6. Det har vist sig, at både PBB og PBDE har denne egenskab som konsekvens af, at de indeholder aromatstrukturer i deres kemiske opbygning.



Figur 1.1 Udstyr til TLC-screening



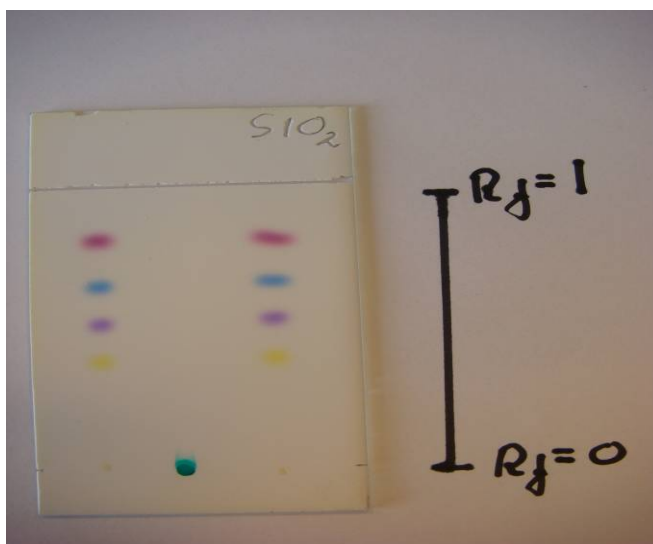
Figur 1.2 Påsætning af prøveopløsning af farvestoffer



Figur 1.3 Påsatte prøveopløsninger



Figur 1.4 Påbegyndende separation af farvestoffer



Figur 1.5 Fuldt separeret farvestofblanding



Figur 1.6 Visualisering under UV- lampe ved 254 nm UV-lys

Med hensyn til valg af den stationære fase skelner man mellem normal fase og omvendt fase-chromatografi. Ved normal fase-chromatografi anvendes typisk polære adsorberende materialer som kieselgel og aluminium oxid. Ved omvendt fase chromatografi har man imprægneret eller kemisk bundet en lipofil gruppe til grundsubstratet, typisk kieselgel.

Ved normal fase chromatografi anvendes blandinger af organiske solventer som elueringsvæsker, hvor man ved omvendt fase-chromatografi anvender blandinger af vand med polære organiske solventer.

Ved projektets start blev der foretaget en litteraturscreening af chromatografiske artikler omhandlende separation af bromerede flammehæmmere. Denne gennemgås i næste afsnit.

1.3 Litteraturstudium

Litteraturstudiet har identificeret følgende referencer:

TLC-metoder

Ref. A : Analysis of polybrominated Biphenyls, J.J. De Kok, A.De Kok, U.A.Th. Brinkman, Journal of Chromatography, 142 (1977) 367-383

Ref B: Analysis of polybrominated Aromatic ethers, J.J. De Kok, A.De Kok, U.A.Th. Brinkman, Journal of Chromatography, 171 (1979) 269-278

HPLC metoder

Ref. C: Determination of PBB and PBDE in Polymer Materials by High Pressure Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection (HPLC/UV), 62321/1CD IEC, afsnit 8

Ref. D: Analysis of flame retardant additives in polymer fractions of waste of electric and electronic equipment (WEEE) by means of HPLC-UV/MS and

GC/MS metoder

Ref. E: Determination of PBB and PBDE in Polymeric Materials by GC/MS, 62321/1CD IEC, afsnit 7

Ref. F: Analysis Guidelines for Restricted Substances in the RoHS Directive: cadmium, Lead, Mercury, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers, Hitachi Group, April 2004, Version 1,0

Anden litteratur

Desuden er der på Internettet fundet et kritisk notat vedrørende analyser for henholdsvis chrom VI og bromerede flammehæmmere efter Rohs-direktivet:

Ref. F: The Good, the Bad and the Ugly Regarding RoHS Testing, Choosing a competent laboratory, T. McGrady, IMR Test Labs

For bromerede flammehæmmere er problemstillingen ifølge notatet bl.a., at man ikke kan anvende de sædvanlige standardiserede sporanalysemetoder for miljø (jord, vand, luft), eksempelvis EPA-metoder, da analysematrix er en anden, nemlig plastmaterialer. Endvidere findes der mange typer bromerede flammehæmmere, så man kan ikke klare sig med en analyse for total brom alene, hvis indholdet er over 0,1 %. Det er jo også næstsidste problemstilling, der er baggrunden for nærværende udviklingsarbejde vedrørende bromerede flammehæmmere.

Ref. G: Der er også på Internettet fundet et notat fra Hitachi-gruppen fra april 2004 med titlen: Analysis Guidelines for restricted Substances in the RoHS Directive: Cadmium, Lead, Mercury, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers" (Version 1.0).

Følgende monografier er blevet studeret med hensyn til prøveforberedelse af plastmaterialer til test for additiver:

- Den Europæiske pharmacopé version 7.0.

Her er ekstraktionsprocedurer for forskellige additiver i plast, men ingen vedrører bromerede flammehæmmere.

En af procedurerne i pharmacopéen er følgende: der afvejes 2,0 g plast, som ekstraheres ved kogning i 90 minutter under tilbagesvaling. Herefter afkøles toluen til 60 °C og der tilsættes 120 ml methanol (herved udfælder selve plasten). Plasten filtreres fra på glasfiltertragt.

- Kunststoffe im Lebensmittelverkehr. Carl Heymanns Verlag (som løbende opdateres).

Her findes en oversigt over ekstraktionsmidler til forskellige plasttyper og også specifikke ekstraktionsprocedurer for forskellige additiver i plast, som har dannet baggrund for valget af de ekstraktionsmidler, der har været afprøvet i nærværende projekt.

I sidstnævnte reference fandtes en TLC-metode til analyse af indhold af hexabromocyclododecan ved normal fase chromatografi i afsnit B.II . V./VI.11 (dec. 1995).

1.1 Problemstillinger i forbindelse med TLC-screening for bromerede flammehæmmere

En indledende røntgenanalyse skal kunne bestemme, om brom og antimon er til stede i plasten. Er det tilfældet, bør der ske TLC-screening, hvis analysen tyder på et indhold af brom større end 0,1 % eller snarere på 0,08 %, når man tager hensyn til, at bromindholdet i de forbudte PBDE'er og PBB'er, har et bromindhold på 71 % til 84 % (vægtprocent).

Plasten skal ekstraheres med et solvent, så de bromerede flammehæmmere frigøres i standardiseret mængde fra plasten

Der findes mange plasttyper, så ekstraktionsproceduren skal formentlig modificeres efter plasttypen (ABS, HIPS, PBT, PA, PP etc.).

Plasten er ofte tilsat antiældningsmidler i form af antioxidanter og UV-stabilisatorer. TLC-metoden skal optimeres, så der ikke er interferens fra disse additiver

Der findes rundt regnet 30 forskellige bromerede flammehæmmere. Nogle er polymerbundne, andre er reaktive og indbygges i plasten, andre er i slægt med de typer, der er restriktioner på.

De bromerede flammehæmmere er tekniske handelskvaliteter og derfor som hovedregel ikke rene kemiske stoffer.

TLC-metoden bør have en detektionsgrænse under 0,1 % og adskille de tilladte bromerede flammehæmmere fra de forbudte og andre i plasten forekommende additiver

1.2 Afprøvede TLC systemer

1.2.1 Omvendt fase-chromatografi

På baggrund af den foreliggende litteratur vedrørende TLC på PBDE og PBB (ref. A og ref. B) og HPLC (ref. C) blev der indledningsvis satset på at udvikle et TLC-system baseret på omvendt fase-chromatografi. Det skyldtes i første omgang, at anvendelse af omvendt fase blev vurderet som den mest lovente strategi med hensyn til at adskille deca-BDE fra de forbudte typer bromerede flammehæmmere. Men i denne beslutning lå også overvejelser om at anvende så lidt sundhedsskadelige opløsningsmidler som muligt både til opløsning af prøver og til fremstilling af elueringsvæsker.

Ifølge reference B fås der en god separation mellem PBDE'er ved anvendelse af en stationær fase bestående af kiselgur imprægneret med paraffin og med en elueringsvæske sammensat af acetonitril-metanol-acetone-vand (20:20:9:1). I ref. A anvendes tilsvarende kiselgur imprægneret med paraffinolie til adskillelse af PBB'er med anvendelse af samme eluent som for PBDE'er, samt en elueringsvæske bestående af acetonitril-metanol-vand (8:9:3).

Der anvendes tekniske kvaliteter af PBDE'er ved analysen og opløses i tetra-
klorkulstof til HPLC og hexan til TLC.

Ved HPLC anvendes silicagel (Lichrosorp SI-60) som stationær fase og tør
hexan som mobil fase både ved adskillelse af PBB'er og PBDE'er.

I ref. C anvender man HPLC baseret på en Hypersil ODS-kolonne (omvendt
fase C18) og en mobil fase bestående af en ammonium acetat buffer-metanol
(5:95). Valget er formentligt sket af hensyn til detektionssystemet UV/MS.

Ekstraktion af platen sker med tetrahydrofuran (THF).

I ref. D anvender man som stationær fase en modificeret C18 omvendt fase
kolonne og som mobil fase en blanding af fosfatbuffer og metanol (3:97).

Detektion sker ved denne metode med UV-diodearraydetektor.

Ekstraktion af platen sker i denne analyse med n-propanol. Ekstraktionen sker
efter neddeling til 1 mm kornstørrelse ved hjælp af en centrifugal mølle. Der
udtages en prøve på 100 mg som ekstraheres med 70 ml solvent i tre timer
ved soxletekstraktion.

Udstyr til soxletekstraktion er vist nedenfor. Det anses ikke egnet til en scree-
ningsanalyse.



Figur 1.7 Eksempel på udstyr til soxletekstraktion

Retentionstider er oplyst for octa-BB, octa-DBE, og deca-DBE, samt for
TBBPA med standardafvigelser.

Det anføres, at kvantificeringen af deca-BDE er begrænset i det lineære om-
råde på grund af begrænset opløselighed i n-propanol.

På baggrund af de ovenfor beskrevne TLC-systemer og HPLC baseret på
omvendt fase-chromatografi blev følgende TLC-systemer valgt ud:

Stationær fase

HPTLC I. MN RP-18 W/UV254 10 cm x 10 cm

Elueringsvæsker

- A. Acetonitril, methanol, vand 90:80:30
- B. Acetonitril, methanol, acetone, vand 100:100:45:10
- C. Methanol, vand 100:10
- D. Acetonitril, methanol, acetone, vand 100:100:25:10

Referencestofferne (se nedenfor) blev opløst henholdsvis i tetrahydrofuran (THF) (bromerede forbindelser) og acetone. Det blev noteret, at ikke alle stoffer gik i opløsning i de valgte solventer. Referenceopløsningerne blev fremstillet ved at afveje 24–51 mg referencestoffer i små glas med hættelåg og afpipettere 3 ml solvent ned i glassene. Herefter blev prøverne anbragt i ultralydsbad i en time.

Endvidere blev en af plastprøverne (nr. 1A) fra elektronikskrot ekstraheret med henholdsvis isooctan (P1A) a og THF (P1A b) og påsat pladerne sammen med udvalgte referencer.

For systemerne med elueringsvæskerne A og B var referencerne: hexa-PBB, octa-BB, deca-BB, deca-BDE, Uvinol 3030, Uvinol 3035, Uvinol 4050 H.

For systemerne med elueringsvæskerne C og D var referencerne de samme PBB'er og deca-BDE, samt Uvinol 3030, Uvinol 3035, Irgafos 168, Irganox 1010, Irganox 1076 samt ekstrakterne P1 A a og P1A b.

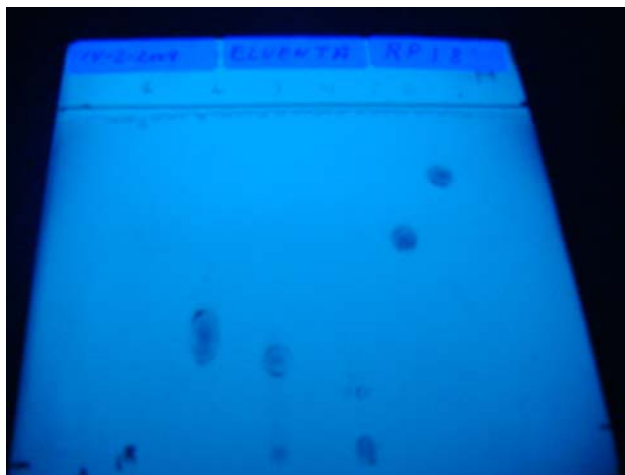
Resultaterne at disse indledende screeninger var, at hexa-BB og octa-BB let adskilles fra deca-BDE og deca-BB, og at der ikke er interferens fra de testede UV-stabilisatorer og antioxidanter.

Både deca-BDE og deca-BB bliver tilbage på påsætningsstedet af tyndlagspladen i de fire systemer. Dog erkendes en lille chromatografisk plet med Rf på 0,60 for deca-BDE og deca-BB med Rf på 0,64 med elueringsvæske B og for deca-BB i system med eluent A med Rf på 0,19.

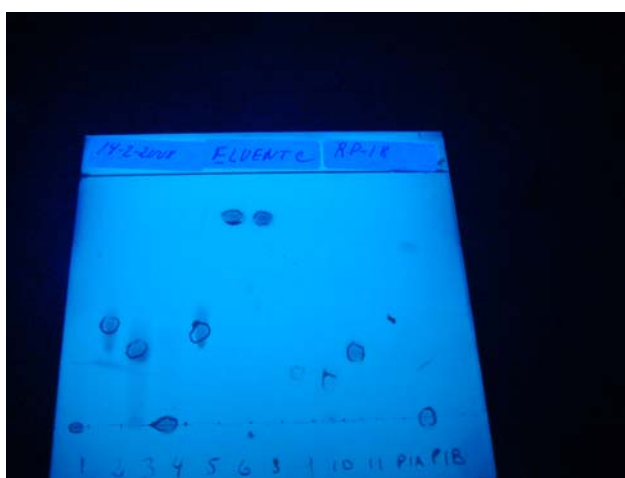
I elueringsvæske D har deca-BB en Rf på 0,03, hvor deca-BDE stadig ikke vandrer.

Ekstrakterne fra 1A med isooctan og THF viste ingen chromatografiske pletter.

Det vurderes på baggrund af de indledende forsøg med TLC baseret på omvendt fase-chromatografi, at metoden kan optimeres, således at der kan opnås tilfredsstillende chromatografisk adskillelse af bromerede flammehæmmere i form af rene standarder, men at opløseligheden af de bromerede flammehæmmere i elueringsvæskerne er for lav til at man kan opnå den ønskede detektionsgrænse (påvisning af forbudte flammehæmmere i koncentrationer på 0,1 %).



Figur 1.8 TLC screening ved omvendt fase på C18, el uent A. Fra venstre deca-BDE, hexa-BB, octa-BB, deca-BB, uvinol 3030, uvinol 3035, uvinol 4050 h. deca-BDE vandrer ikke og deca-BB bl iver hovedsagelig på startstedet. Uvinol 4050 h slukker ikke fluorescens og ses ikke



Figur 1.9 TLC screening ved omvendt fase på c18, el uent C. Fra venstre deca-BDE, hexa-BB, octa-BB, deca-BB, uvinol 3030, uvinol 3035, 2,4 dihydroxybenzophenon, Irganox 1076, Irgafos 168, Irganox 1010 og ekstrakter af plastprøve fra elektroniskrot 1A med isooctan og THF. Bemærk igen, at deca-BDE og deca-BB ikke vandrer, men bl iver på startstedet.

På denne baggrund blev det besluttet at satse på normal fase-chromatografi på kieselgel TLC-plader.

Denne beslutning blev også taget på baggrund af, at deca-BDE i mellemtiden blev forbudt. En chromatografisk adskillelse af deca-BDE fra de øvrige BDE og PBB var således ikke længere påkrævet.

1.2.2 Normal fase TLC

Efter indledende forsøg med HPTLC-plader (HPTLC. Merck Kieselgel 60 F 254 nm 10 cm x 10 cm) blev det endvidere besluttet at gå over til sædvanlige TLC-plader med koncentrationszoner (TLC Merck 1.11798.0001, Kieselgel 60 F254., 20 cm x 20 cm).

Koncentrationszonen består af en ikke-adsorberende chromatografisk belægning nederst på pladen. Det betyder, at det er langt nemmere for en uøvet person at påsætte en prøveopløsning, så man får et skarpt startpunkt for chromatograferingen, samtidig med at det på sædvanlige TLC-plader er mu-

ligt at påsætte en større mængde stof på pladerne. Dette har betydning for detektionsgrænserne.

Der blev afprøvet en række elueringsvæsker baseret på blandinger af organiske opløsningsmidler. Følgende blev testet:

- E. Hexan 100
- F. Hexan: diethylether 100:10
- G. Hexan: toluene 50:50
- H. Hexan: ethylacetat 100:30
- I. Hexan: toluene 80:20
- J. Hexan: toluen 100:35
- K. Hexan: toluen 70:30
- L. Cyclohexan: toluen 3:1

Valget af disse eluenter er sket på baggrund af litteraturstudiet (ref. A anvender eksempelvis tør hexan og HPLC-kolonne med kieselgel til adskillelse af PBDE'er) og egen erfaringer med justering af eluenter for at opnå bedre selektivitet af TLC systemet. På baggrund af erkendte opløselighedsproblemer med deca-BDE og deca-BB blev det tidligt besluttet at anvende eluenter med et relativt højt indhold af toluen.

Det endelige valg af eluent til screeningsmetoden blev L: cyclohexan:toluen 3:1. Valget blev gjort som følge af, at det ikke længere var et krav til metoden, at deca-BDE skulle kunne skilles fra nærtbeslægtede PBB'er og PBDE'er, og at eluenten allerede blev brugt af en standardiseret TLC-metode til påvisning af HBCD. Metoden omfatter dog ikke ekstraktion af stoffet fra plast, men som identifikation. Da HBCD ikke slukker fluorescens ved 254 nm UV-lys, visualiseres stoffet ved påsprøjtning af en 0,5 % o-toluidinopløsning. O-toluidin er en aromatisk amin, hvorfor anvendelse af denne opløsning ikke anses for egnet til en screeningsanalyse for forbudte bromerede flammehæmmere. Det er på den anden side en gevinst, at alifatisk baserede tilladte bromerede flammehæmmere ikke ses under UV-lys, da de så ikke kan give en falsk positiv.

1.3 Referencestoffer til TLC screeninger

Der er anskaffet en række referencestoffer af bromerede flammehæmmere og andre additiver til plast. De stoffer, der er anskaffet fremgår af nedenstående Tabel 1.

Referencestofferne er udvalgt på baggrund af en vurdering af, hvilke additiver der hyppigst bliver brugt til stabilisering af ABS, PS og PP mod nedbrydning forårsaget af UV-lys og luftens ilt, samt hvilke det var muligt at få stillet til rådighed.

Med hensyn til referencestoffer af bromerede flammehæmmere var der også vanskeligheder med at fremskaffe alle de standarder, der var ønskelige, eksempelvis nona-BDE.

Standarderne for bromerede flammehæmmere er alle tekniske kvaliteter, hvorfor det er ikke rene analysestandarder, der er anvendt ved TLC analyserne – analysekvaliteter er ikke kommercielt tilgængelige.

De første referencestoffer blev opløst i DCM og acetone, men på grund af den ringe opløselighed af deca-BDE og deca-BB blev der fremover anvendt

toluen til opløsning af referencestofferne. Det giver også en meget mere præcis volumetrisk påsætning af prøverne på TLC pladerne på grund af toluens høje kogepunkt.

Tabel 1. Referencestoffer til TLC screening

Nr.	Forkortelse	CAS-nr.	Handelsnavn	Kemisk betegnelse	Bemærkninger
1	Deca-BDE	1163-19-5	Great Lakes DE83 R SAYTEX 102	Decabromineret biphenylether	Opløselighed 0,1 % i methylenchlorid, 0,2 % i toluen. Forbudt
1 A	Octa-BDE	32536-52-0		Octabromineret biphenylether	LGC Promochem Standards. Forbudt
2	Hexa -BB	59080-40-9		Hexabromineret biphenyl	Chemservice Forbudt
3	Octa- BB	27858-07-7	DOW FR 250	Octabromineret biphenyl	Chemservice Forbudt
4	Deca-BB			Deca bromineret biphenyl 99%	Chemservice Forbudt
5		178671-58-4	UVINOL 3030	1,3-bis-(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy)-2,2-bis-(((2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy)methyl)-propan	BASF Til ABS, PC, PET (PBT)
6		5232-99-5	UVINOL 3035	Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat	BASF Til ABS, PA, PC
7		124172-53-8	UVINOL 4050H	N,N'-bisformyl-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-hexamethylenediamin	BASF (sterisk hindret amin) Til PP, ABS, PA
8		131-56-6		2,4 - dihydroxybenzophenon Purum >= 99,0 %	FLUKA Til PS og HIPS
9		2082-79-3	Irganox 1076 Anox PP-18	Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	Ciba Geigy GLCC
10		31570-04-4	Irgafos 168 Alkanox 240	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit	Ciba Geigy GLCC
11		6683-19-8	Irganox 1010 Anox 20	Tetrakis(methylen(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy)hydrocinnamat)methan	Ciba Geigy GLCC
12	HBCD	3194-55-6		1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecan 95 %	Aldrich Tilladt
13	TBBPA	79-94-7	Firemaster BP-4A	3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol A, 97 %	Aldrich Tilladt
14	TBBPA	79-94-7	Firemaster BP 4A	3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol A, 97 %	AccuStandard Tilladt
14	EBP	84852-53-9	Firemaster 2100, SAytex 8010	Ethan-1,2-bis(pentabromphenyl) > 98,5 %	Accustandard Tilladt

1.4 Test af plastprøver fra elektronikaffald

Der er udvalgt 4 prøver af plast fra elektronikaffald indsamlet ved Averhoff, Århus, som viste sig at indeholde brom. Bromindholdet blev bestemt ved røntgenanalyse. Resultaterne af analysen er vist i Tabel 2.

Tabel 2 indhold af brom og antimon i plastprøver fra elektronikaffald

Nr.	Produktbeskrivelse	Prøve	Br wt% (wdxrf)	Sb wt% (wdxrf)	Br wt% (Niton-xrf)	Sb wt% (Niton-xrf)
A1	Philips Monitor bagside hvid	1	32,2	20,1	8,57	5,6
A2	TV umærket bagside hvid	2	-	-	0,036	0,015
A3	TV Daewoo bagside sort	3	0,03	-		
A4	TV Supertech bagside sort	4	12,5	4,4	10,2	1,8

Analyserne er udført med henholdsvis wdxrf – se beskrivelse i bilag 1, samt håndholdt udstyr af typen Niton-XRF.

Af resultaterne i Tabel 2 fremgår at det håndholdte instrument i nogle tilfælde bestemmer en ca 4 gange lavere koncentration end referenceinstrumentet (Wdxrf)

For A1, A3 og A4 er udført en kvalitativ GC/MS screening til identifikation af type af flammehæmmer. Der er ekstraheret med DCM/ acetone 1:1 på ultralydbad efterfulgt af en time på rystebord.

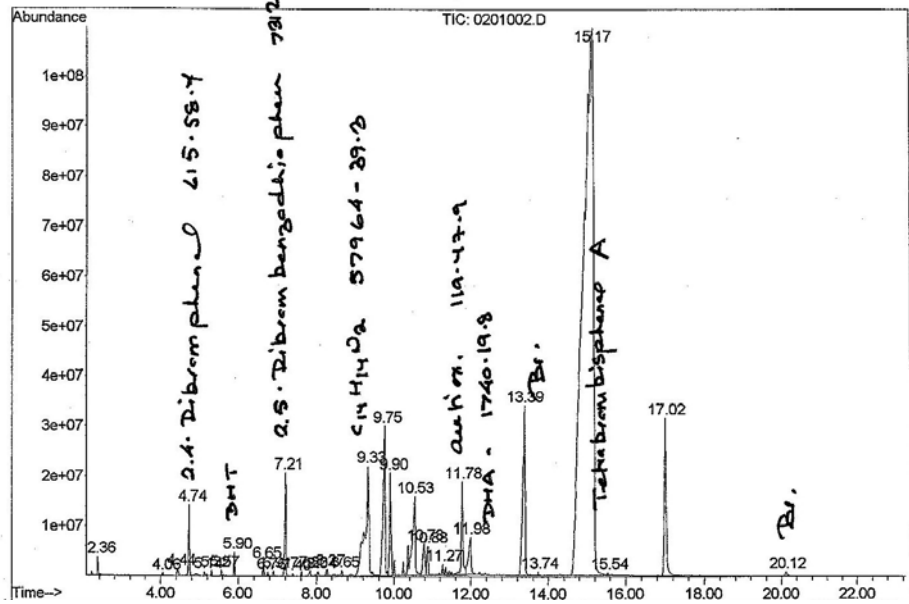
Instrumentdetaljer er vist i Tabel 3 nedenfor:

Tabel 3 Instrumentparametre for GC/MS analysen

GC/MS-Instrument:	HP 5890 gaschromatograf med HP 5972 massespektrometer
MS-parametre:	Scan mode 29-500 m/z, solvent delay: 0,1 min
GC-parametre.:	Kolonne.: CP Sil 8CB Low bleed MS 30 m x 0,25 mm, film: 0,5 µm Bæregas: Helium

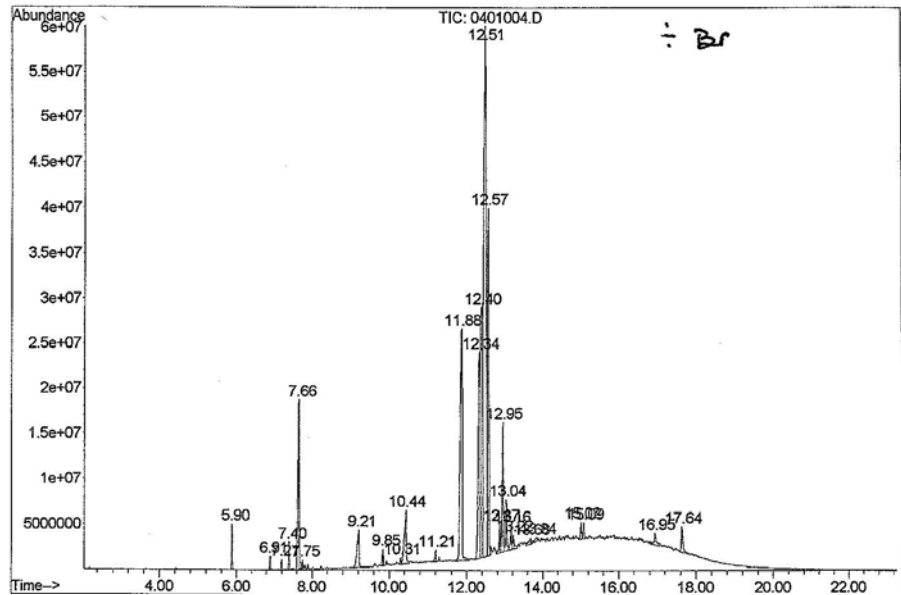
Resultaterne af analyserne er vist i nedenstående chromatogrammer.

File : G:\DATA\UGE22\34089\0201002.D
 Operator : LAJ-30.05.2008
 Acquired : 30 May 2008 16:55 using AcqMethod ZB5-SLO2
 Instrument : T-1_0111
 Sample Name: 34070-1A
 Misc Info :
 Vial Number: 2



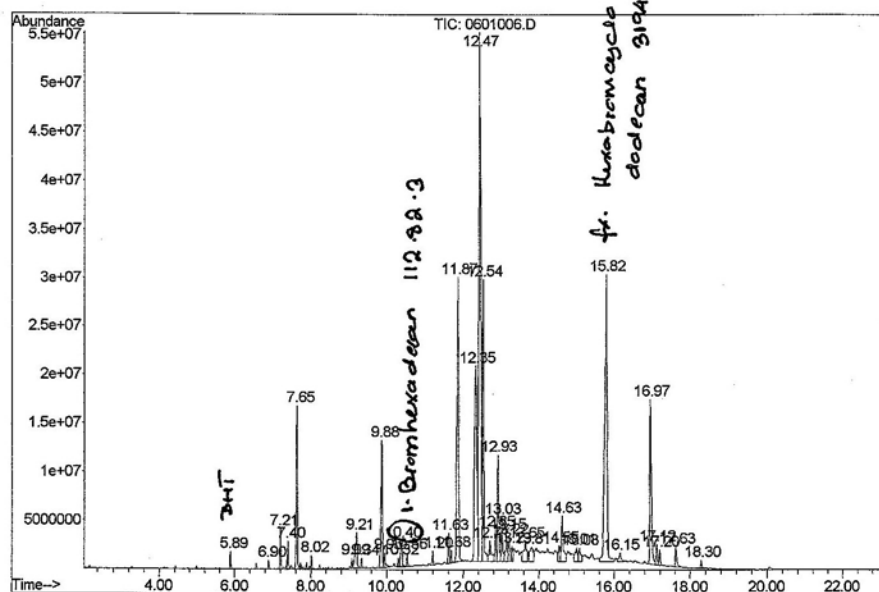
Figur 1.10 A1

File : G:\DATA\UGE22\34089\0401004.D
 Operator : LAJ-30.05.2008
 Acquired : 30 May 2008 17:58 using AcqMethod ZB5-SLO2
 Instrument : T-1_0111
 Sample Name: 34070-2A
 Misc Info :
 Vial Number: 4



Figur 1.11 A3

File : G:\DATA\UGE22\34089\0601006.D
 Operator : LAJ-30.05.2008
 Acquired : 30 May 2008 19:02 using AcqMethod ZB5-SLO2
 Instrument : T-1_0111
 Sample Name: 34070-3A
 Misc Info :
 Vial Number: 6



Figur 1.12 A4

Flammehæmmerne er identificeret til at være følgende:

Prøve A: Tetrabrombisphenol A (TBBPA)

Prøve A3: Ingen detekterbare bromerede flammehæmmere

Prøve A4: Hexabromocyclododecan

1.5 Ny forsøgsstrategi

På baggrund af de indledende TLC-forsøg og nærlæsning af ekstraktionsprocedurer i litteraturen blev det besluttet at fremstille referenceplastprøver med et kendt indhold af bromerede flammehæmmere. Som referenceflammehæmmer blev valgt decabromodiphenylether, dels fordi den var tungest opløselig i solventer, dels fordi det var den eneste, der kunne skaffes i rigelige mængder, da den var tilladt på anskaffelsestidspunktet. Der blev kørt en enkelt forsøgskørsel med hexabromocyclododecan.

På baggrund af kortlægningen (kapitel 2) blev følgende plasttyper valgt ud:

- Acrylonitril-Butadien-Styren (ABS)
- Polystyren (PS)
- Polypropylen (PP)
- Polybutylen terephthalat (PBT)
- Polyamid 6 (PA6)

1.6 Fremstilling af referenceplastgranulater

Referenceplastgranulaterne blev fremstillet ved ekstrudering af standardplastkvaliteter af ovennævnte plasttyper.

Ekstruderen var en Axon ab plastmaskine type BX-18 med en standardsnekke på 18 mm (fig. 13).

Råvarerne blev stillet til rådighed for projektet af firmaet Dutech, Skejby ved Århus.

En ekstruder kan sammenlignes med en kødhakermaskine. Blot er den noget mere kompliceret med varmezoner. Snekken kan også have forskellig stigning af gængerne og eventuelle dampe kan suges af i vakuumzoner, hvis det er påkrævet.

Blandingen mellem bromeret flammehæmmer og platen sker under fremføringen af plast og flammehæmmer via ekstruderens snekke. Platen varmes op til en varmflydende smelte i ekstruderen og luftkøles efter passage af ekstruderhovedet, hvorved platen atter bliver til et fast stof. Den størknede smeltestreng granuleres i en granulator (fig.14).

Hvert referenceplastmateriale blev ekstruderet i alt tre gange for at sikre en så homogen opblanding af den bromerede flammehæmmer i platen som muligt.

For alle prøver fremstilledes referenceblandinger med 0,1 % w/w deca-BDE.

For ABS og PS blev der endvidere fremstillet referencer med 1 % tilsætning af deca-BDE og for ABS endvidere en med 13 % deca-BDE.

Der blev supplerende fremstillet en PS med 1 % tilsætning af hexabromcyclo-dodecan (HBCD). Der skete mørkfarvning af den ellers helt transparente PS under fremstillingen af blandingen ved ekstruderingen. Det vurderes, at mørkfarvningen skyldes, at temperaturen i ekstruderen svarede til kogepunktet for HBCD på ca. 230 °C, og at stoffet i flg. litteraturen begynder at sønderdeles ved denne temperatur.

Procesbetingelser og plastdata fremgår af Tabel 4.

Tabel 4 Procesbetingelser og blandings sammensætning

Prøve mærke	Procestemp. °C	Plastmateriale	Afvejet plast gram	Afvejet bromeret flammehæmmer gram	Flammehæmmer i plast % w/w
ABS 1	230	Toylac 700314 Toray Plastics	200,20	0,201	0,100
ABS 2	230	Toylac 700314 Toray Plastics	200,50	2,019	1,01
ABS 3	230	Toylac 700314 Toray Plastics	200,10	30,137	13,1
PS 1	230	BASF 143E	200,00	0,205	0,102
PS 2	230	BASF 143E	200,70	2,063	1,02
PS 3	230	BASF 143E	200,90	2,010	0,99
PP 1	220	Borealis PP BE 375MO	200,15	0,200	0,100
PBT 1	250	Crastin S 600F/OBK 851 Du	200,10	0,200	0,100
PA6 1	250	Durethan B 30 S Lanxess	200,10	0,201	0,100

Procestemperaturen er valgt ud fra datablade på plastmaterialerne, samt tabelværdier fra opslagsværker.

Figurerne nedenfor viser ekstruderingsprocessen, samt illustrerer hvor lidt henholdsvis meget deca-BDE, der svarer til henholdsvis 0,1 % og 13 % deca-BDE opblandet i 200 g plastmateriale.



Figur 1.13 Forsøgsopstilling til fremstilling af referenceplasttyper med kendt indhold af flammehæmmere



Figur 1.14. Granulator



Figur 1.15 ABS-plastgranulat og deca-BDE til fremstilling af reference-ABS med 0,1 % Deca-BDE



Figur 1.16 ABS-plastgranulat og deca-BDE til fremstilling af reference-ABS med 13 % Deca-BDE



Figur 1.17 Fremstillede referenceplastmaterialer i ABS og PBT (sort) med 0,1 % deca-BDE

1.7 Fremstilling af oblater til bestemmelse af brom og (antimon) ved røntgenanalyse

Ud fra referenceplastgranulaterne med kendt indhold af deca-BDE og HBCD blev der fremstillet oblater ved hjælp af nedenstående prøveforberedelsesstand.

Standen består af to strygejern, der vender mod hinanden og i den endelige version med afstandsstykker på henholdsvis 2 mm og 3 mm tykkelse i aluminium og med to cirkulære huller. Plastgranulatet anbringes i hullerne og der afdækkes mod strygefladen med en kraftig alufolie. Plasterne varmes op til

smeltning med strygejernene på min. varmetrin 3. For PA6 og PBT, som bliver flydende ved høj temperatur bruges højeste varmetrin.

I de indledende forsøg blev der ikke anvendt afstandsstykker.



Figur 1.18 Prøveforberedelsesstand til fremstilling af testoblater til røntgenanalyse

Der blev fremstillet nye oblater med afstandsstykker for at standardisere prøvefremstillingen. De fleste blev fremstillet med en godstykkelse på 3 mm, men enkelte med 2 mm. Det gælder bl.a. PA6 og PBT som først bliver flydende ved høj temperatur.

Omregning fra % brom til indhold af deca-BDE og HBCD sket ud fra sumformlerne for de to bromerede flammehæmmere (henholdsvis $C_{12}Br_{10}O$ og

$C_{12}H_{18}Br_6$).

Resultaterne af bestemmelsen af tilsat bromeret flammehæmmere ved bølge-dispersiv røntgenanalyse fremgår af Tabel 5.

Tabel 5 Genfindning af tilsat flammehæmmer i indledende forsøg uden afstandsstykker og med afstandsstykker på enten 2 mm eller 3 mm

Prøvemrk.	Brom % w/w	Tilsat flammehæmmer % w/w	Beregnet flammehæmmer % w/w	Niton-XRF Brom % W/W	Bemærkning
ABS 0	< 0,0005	Ingen			3 mm
ABS 1	0,093	0,100	0,111		
ABS 1A	0,091	0,100	0,109		3 mm
ABS 1B	0,093	0,100	0,112	0,106	3 mm bedst
ABS 2	0,86	1,007	1,03		
ABS 2A	0,90	0,997	1,08		3 mm
ABS 2B	0,92	0,997	1,10	0,89	3 mm
ABS 3	10,8	13,1	13,0		
ABS 3A	10,1	13,1	12,1		3 mm
ABS 3B	10,5	13,1	12,6	13,4	3 mm
PS 0	< 0,0005	Ingen			3 mm
PS 1	0,087	0,102	0,104		
PS 1A	0,087	0,102	0,104	0,096	3 mm bedst
PS 1B	0,089	0,102	0,107		3 mm
PS 2	0,82	1,02	0,98		
PS 2A	0,84	1,02	1,02	0,83	3 mm bedst
PS 2B	0,86	1,03	1,03		
PS 3	0,63	0,99	0,84		
PS 3A	0,58	0,99	0,78	0,62	3 mm bedst
PS 3B	0,52	0,99	0,70		3 mm
PP 0	< 0,0005	Ingen			
PP 1	0,096	0,100	0,115		
PP 1A	0,10	0,100	0,120	0,11	3 mm bedst
PP 1B	0,10	0,100	0,120		3 mm
PP 1C	0,10	0,100	0,120		2 mm
PP 1D	0,098	0,100	0,118		2 mm bedst
PA6 1	0,087	0,100	0,104		
PA6 1A	0,088	0,100	0,106	0,10	2 mm bedst
PA6 1B	0,075	0,100	0,098		2 mm
PBT 1	0,076	0,100	0,091		
PBT 1A	0,077	0,100	0,092	0,91	2 mm
PBT 1B	0,075	0,100	0,090		2 mm

Det ses, at røntgenanalysen giver resultater tæt på de forventede koncentrationer af deca-BDE i referenceplastmaterialerne. For HBCD er resultaterne lavere, men det skyldes som tidligere nævnt, med høj sandsynlighed en kombination af kemisk nedbrydning og fordampning under ekstruderingen.

Så det vurderes samlet, at usikkerheden på røntgenanalyserne på plastoblaterne er mindre end 10 % relativt. Det gælder den samlede usikkerhed på røntgenanalysen og variationer i oblaterne.

1.8 Prøveforberedelse til TLC analyse

For at kunne analysere plastmaterialer for indhold af de forbudte bromerede flammehæmmere er det nødvendigt med et indledende ekstraktionstrin.

Derfor er der skelet til oplysninger i litteraturen vedrørende plastmaterialers opløselighed.

Følgende er oplyst i (Krause/Lange/Ezrin, *Plastics Analysis Guide*).

Tabel 6 Opløselighedsegenskaber af plastmaterialer

Plasttype	Opløselig i	Uopløselig i	Bemærkninger
ABS	Methylenchlorid	Alkoholer, brændstoffer, vand	Kvælder i kold toluen, opløses delvis i tetrahydrofuran
PS	Butylacetat, benzen, DMF, kloroform, methylenchlorid, methylethylketon, pyridin	Alkoholer, brændstoffer, vand	Opløses i kold toluen og tetrahydrofuran
PP	Decalin, tetrahydronaphtalen over 130 °C	Alkoholer, brændstoffer, estere, cyclohexanon	Kvælder/opløses delvis i kold toluen. Er opløselig i kogende toluen
PET	0-chlorophenol, phenol-dichlorobenzene blandinger		Uopløselig i toluen, DCM og THF
PA 6	Myresyre og phenoler	Alkoholer, estere, kulbrinter	Uopløselig i toluen, DCM og THF

Bemærkningerne skyldes egne iagttagelser under udviklingsarbejdet. Ref. E anbefaler ekstraktion af platten med THF eller toluen eller blandinger heraf ved soxletekstraktion.

Der tages i analysemetoden forbehold med hensyn til en kvantitativ udvaskning af de bromerede flammehæmmere i de tilfælde, hvor platten ikke går i opløsning. I det hele taget indgår der så mange håndteringer af ubehagelige opløsningsmidler i prøveforberedelsen, at det er urealistisk at anvende metodens prøveforberedelse i en TLC-screeningstest.

1.9 Prøveforberedelse til TLC-analyse for forbudte bromerede flammehæmmere

På baggrund af ovennævnte problemstilling med håndtering af ubehagelige opløsningsmidler og kompliceret fremgangsmåde blev det på baggrund af eksperimentelt arbejde besluttet at anvende toluenekstraktion ved stuetemperatur ved frigørelse af de bromerede flammehæmmere fra platten.

Der blev afvejet 1,6-1,7 g referenceplast med 0,1 % tilsat deca-BDE med 3 decimaler, som blev tilsat 3 ml toluen.

Ekstraktionen blev foretaget ved stuetemperatur i 48 timer (to døgn) ved 40 °C efterfulgt af ultralydsbehandling i en time.



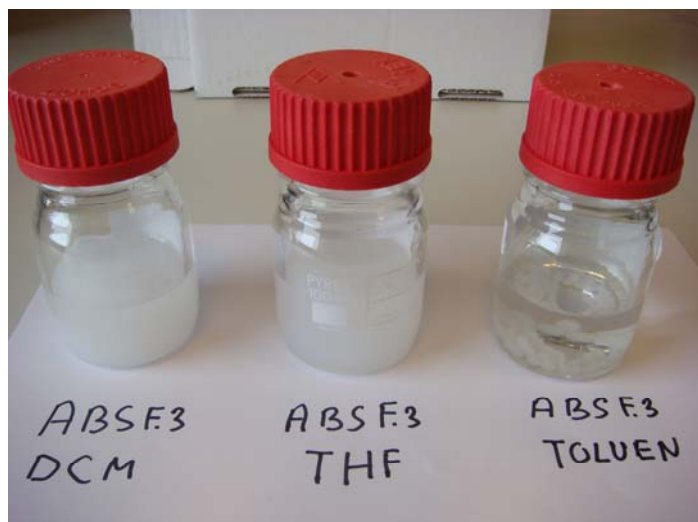
Figur 1.19 Ultralydsbehandling af ekstrakter fra referenceplasttyper med tilsat kendt mængde af deca-BDE

Herefter blev der påsat 2-2,5 μl på kieselgelpladen med koncentrationszone og foretaget chromatografisk adskillelse ved anvendelse af eluent L.

Som referenceprøver blev anvendt plastgranulat af plasttyperne uden tilsætning af flammehæmmer.

Resultatet af forsøgene blev følgende.

- Der kunne i ekstrakterne fra de rene plasttyper ikke konstateres interfererende plastadditiver, da der ikke var chromatografiske pletter i TLC-screeningen.
- PBT og PA6, som er uopløselige i toluen viste i ekstraktet fra 0,1 % deca-BDE referencematerialerne ingen chromatografisk plet svarende til deca-BDE
- PS går helt i opløsning i toluen. Det bevirker, at plasten udfælder ved startpositionen på den chromatografiske plade. Det ødelægger separationen, og der fås ingen chromatografisk plet på den position, der svarer til en referenceopløsning af deca-BDE.
- PP kvælder delvis op og går delvis i opløsning. Der detekteres en chromatografisk plet, som stammer fra deca-BDE, men med en lavere Rf-værdi end den reference af deca-BDE, der medtages i analysen.
- ABS plasten kvælder op i toluen og frigiver deca-BDE. Den frigivne deca-BDE har samme Rf-værdi som deca-BDE referencen.



Figur 1.20 Ekstraktionsforsøg på reference- ABS med tilsat deca-BDE på 13,1 %. Plastgranulatet erkendes i forsøg med toluen, hvorimod der sker en delvis opløsning i DCM og THF



Figur 1.21. Ekstraktionsforsøg på reference-PS med tilsat deca-BDE på 1 %. Bemærk, at plasten går helt i opløsning

Det må konkluderes, at TLC-screeningsmetoden kan anvendes på ABS plast med en detektionsgrænse, der tillader at afgøre om grænseværdien på 0,1 % af de forbudte bromerede flammehæmmere er overskredet.

Det forudsætter en indledende screening og identifikation af plastmaterialet ved FTIR eller Ramanspektroskopi.

Der er ikke i udviklingsarbejdet konstateret interferens fra additiver i plasten.

Risikoen for at få falsk positiv ved screening af ABS anses for meget lille, især da det er konstateret, at EBP ikke interferer som følge af uopløselighed i toluen ved 40 °C/stuetemperatur.

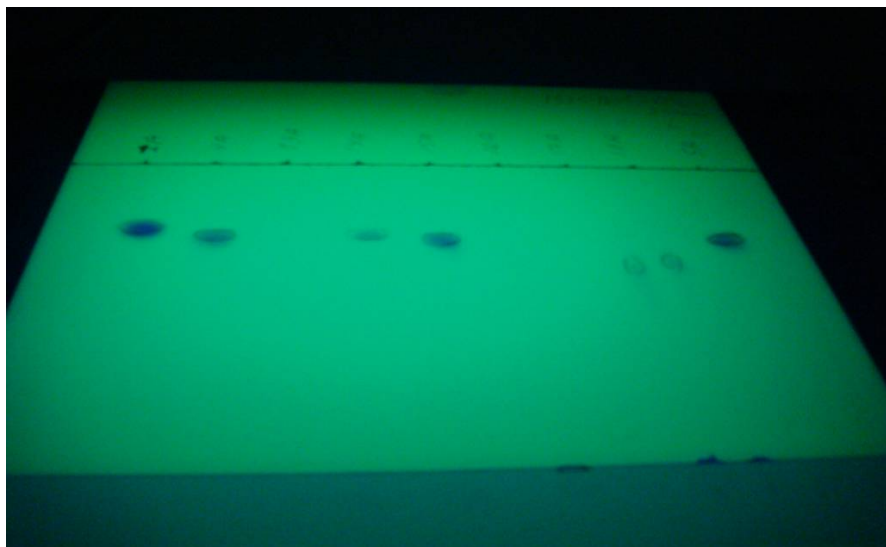
1.10 Foreløbig screeningsmetode for bromerede flammehæmmere i ABS-plast

- 1,5 g ABS-plast neddelte til testemner på ca. 2 mm x 2 mm overhældes med 3 ml toluen. Henstår 48 timer ved 40 °C
- Ultralydsbehandles i en time ved stuetemperatur.
- Der påsættes 2 µl af opløsningen på TLC system A (Kieselgel 60 med koncentrationszone)
- Der elueres med en blanding af cyclohexan og toluen i forhold 3:1 volumendele (eluent L)
- Løbslængde 12 cm
- Visualisering under UV-lampe ved 254 nm og fotodokumentation
- Bestemmelse af R_f-værdier for evt. chromatografiske pletter
- Sammenligning af R_f-værdier med R_f for standarder af PBDE'er og PBB'er
- Der påsættes eksempelvis Deca-BDE og HexaBB som reference i koncentration på 0,32 % w/vol% henholdsvis 1,7 % w/vol

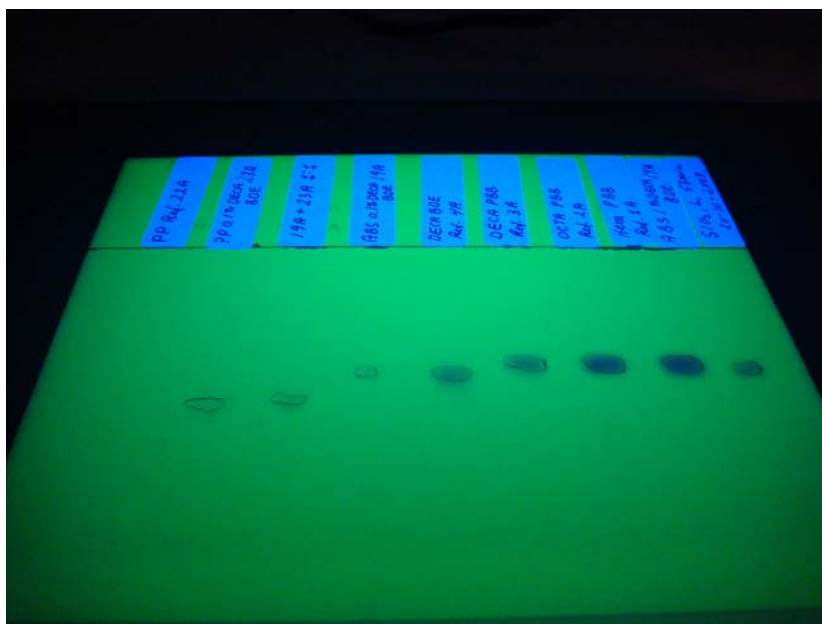
Ved screeningsanalyse på silikagel med eluent L er R_f-værdierne for PBB-standarderne fundet til 0,67. For octa-DBE er R_f = 0,63 og for deca-BDE er R_f = 0,63. TPBPA har R_f = 0,04, og EBP ses ikke, da den som sagt ikke lod sig opløse i toluen (se fig.24).

Det er således kontrolleret, at de tilladte flammehæmmere ethan-1,2 bis(pentabromophenyl) (EBP, Firemaster 2001) og tetrabromobisphenol A (TBBPA) ikke giver falsk positiv ved metoden. Det skyldes, at EBP ikke opløses i toluen og at TBBPA har en helt anden R_f-værdi end BDE og BB.

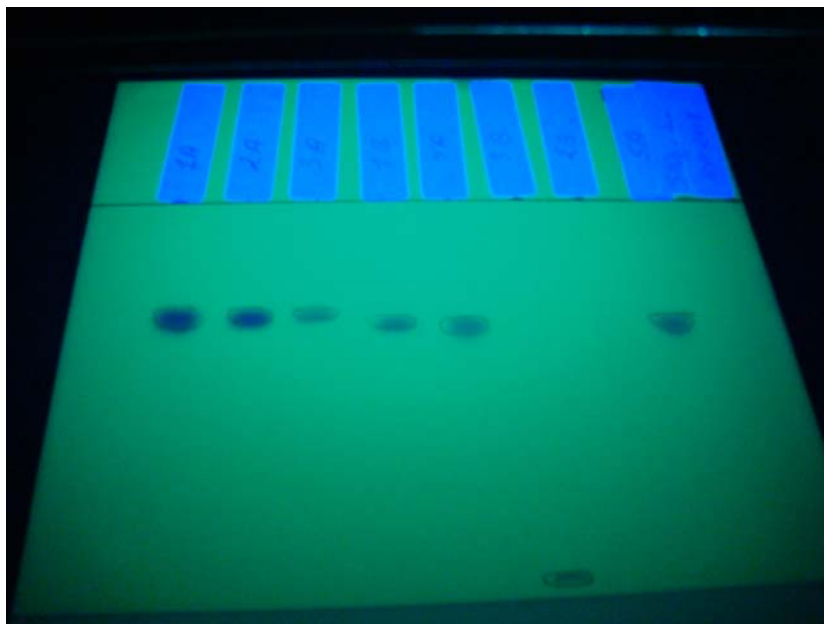
HBCD erkendes som tidligere nævnt ikke ved analysen (slukker ikke fluorescensen). Det skyldes, at den ikke indeholder aromatisk struktur eller andre umættede kulstofforbindelser, der kan slukke fluorescensen. Hvis det er korrekt, vil andre rent alifatisk baserede bromerede flammehæmmere heller ikke ses og derfor ikke interferere uanset R_f-værdi.



Figur 1.22 Sammenligning mellem ekstraheret deca-BDE fra 1 % og 13,1 % ABS-reference ekstraheret med toluen og påsatte referencestoffer. Fra venstre hexa BB, deca-BDE, ABS-ref 0 (ingenplet), 1 % deca-BDE ABS, 13,1 % deca-BDE ABS, PS ref 0,1 % deca-BDE PS, 1 % deca-BDE PS, deca-BDE



Figur 1.23 TLC-screening for deca-BDE i ekstrakt fra 0,1 % deca-BDE ABS-reference og 0,1 % deca-BDE PP ref. Kieselgel, eluent L. Fra venstre PP 0 ref (ingen plet), 0,1 deca-BDE PP, kombineret ekstrakt fra 0,1 % deca-BDE PP og 0,1 % deca-BDE ABS referencer, ekstrakt fra 0,1 % deca-BDE ABS reference, deca-BDE, deca-BB, octa BB, hexa BB, ekstrakt fra 1 % deca-BDE ABS reference. Bemærk at man kan detektere 0,1 % deca-BDE i ABS-plast ved screeningen. Det kan man principielt også i PP, men Rf-værdien bliver en anden.

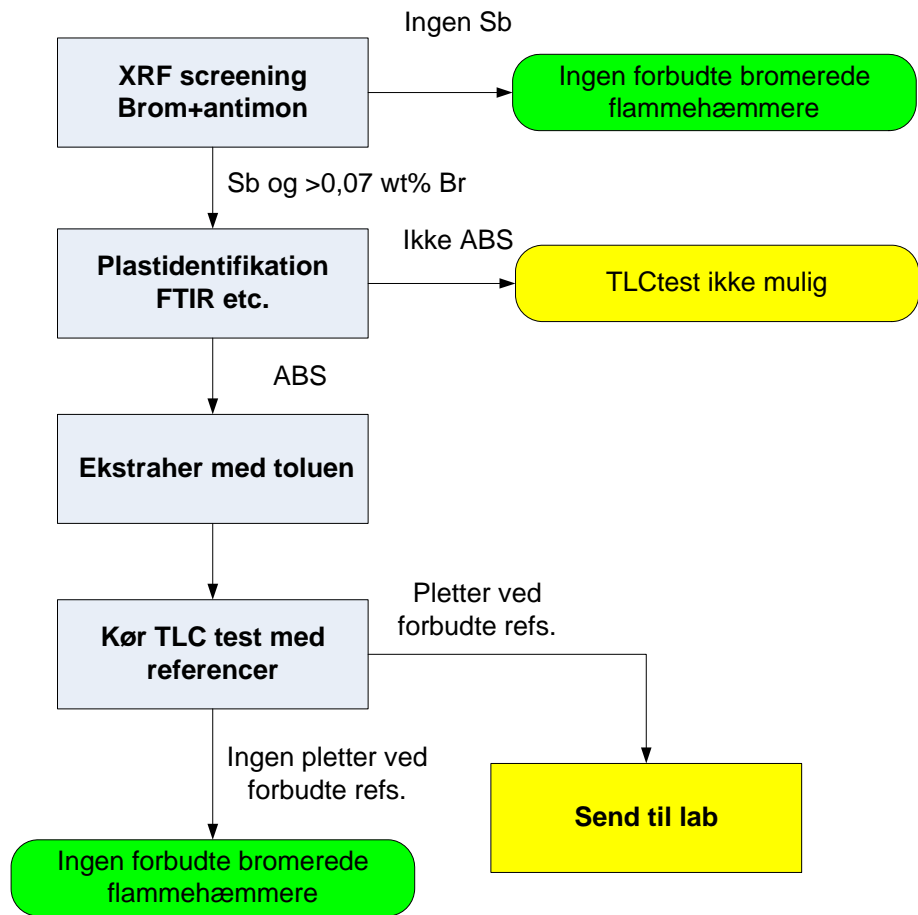


Figur 1.24 TLC normal fase på kieselgel med eluent L. Fra venstre hexa BB, octa BB, deca-BB, octa BDE, deca-BDE, TBBP, EBP (ses ikke), deca-BDE. EBP interfererer ikke, da stoffet ikke opløses i toluen.

1.11 Fremgangsmåde for test

Nedenfor er vist en fremgangsmåde for test af plastmaterialer for forbudte bromerede flammehæmmere. Testen kan som det ses kun vise om indholdet er over den tilladte koncentration i ABS.

Udviklingsarbejdet for øvrige plasttyper blev standset som følge af at det må forudses, at der skal arbejdes med større mængder af kogende sundhedsskadelige opløsningsmidler. Det anses ikke for forsvarligt ud fra en arbejdshygienisk vurdering, at personale i virksomheder, der fremstiller elektriske og elektroniske produkter skal håndtere og eksperimentere med kogende sundhedsskadelige opløsningsmidler i større mængde.



Figur 1.25 Beslutningstræ for metode til bestemmelse af forbudte flammehæmmere

2 Screeningsmetode til måling af krom(VI) i overflader

2.1 Baggrund og litteratur

Elektrisk og elektronisk udstyr indeholder en række metalemner, som kan være behandlet med krom(VI).

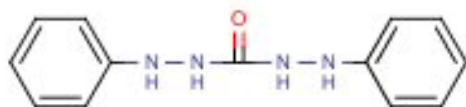
Krom(VI) fungerer således som passiveringslag på zink og aluminium som beskrevet i kapitel 3. For forzinkede overflader kan krom(VI) findes i stigende lagtykkelse i rækkefølgen klar<blå<gul<oliven<sort mens aluminiumsoverflader kan findes som klare og gulkromaterede overflader (Tabel 1, kapitel 3).

Overfladerne kan endvidere være lakerede/malede.

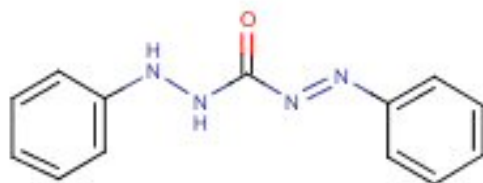
Røntgenanalyse kan anvendes til at bestemme, om der er krom i emnet, mens bestemmelse af oxidationstrin kræver metoder baseret på redoxreaktioner som er specifikt følsomme over for det oxidationstrin, som krom forekommer i.

I udkastet til IEC 62321, ed.1 (Procedures for determination of levels of regulated substances in Electrotechnical products), 111/24/CD fra 24.juni 2005 findes en metode til bestemmelse af krom(VI). Der er siden kommet revisioner til udkastet hvoraf revisioner i FprEn 62321:2008 fra 01.aug.2008 (111/116/FDIS) er medtaget i denne rapport.

Metoden er baseret på kolorimetrisk bestemmelse af krom(VI)-indholdet. Metoden baserer sig på reduktion af krom(VI) til krom(+III) i en reaktion med 1,5 diphenylcarbaid som oxideres til 1,5 diphenylcarbazon.



Figur 2.1 1,5 diphenylcarbaid



Figur 2.2 1,5 diphenyl carbazon

1,5 diphenyl carbazon giver en karakteristisk rød-violet farve med et absorptionsmaximum på ca. 540 nm.

Farvereaktionen anvendes i forskellige varianter i bl.a.:

- EPA-metode 7196A, 1992 til bestemmelse af hexavalent krom i bl.a. grundvand.
- ISO standarden SD/EN ISO 3613 Chromateringslag på zink, cadmium aluminium legeringer og zink aluminium legeringer – prøvningsmetoder fra 2000.

2.2 Udvikling af metode til analyse for krom(VI) i metalemner

Der er arbejdet med udvikling af en metode bestående af følgende trin:

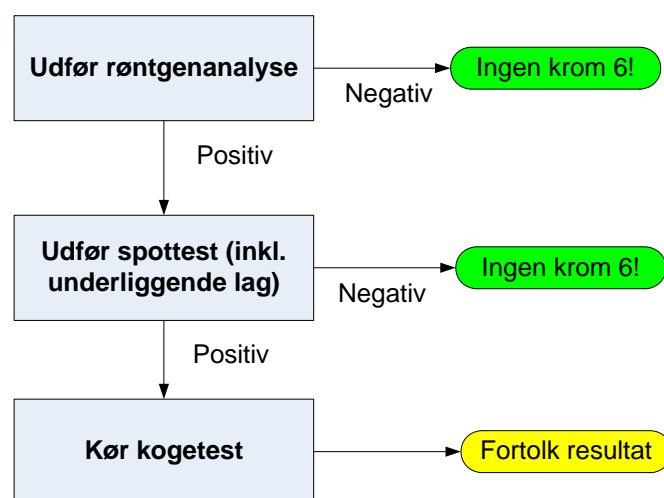
Krom(VI)-analyserne baseres på tests beskrevet i IEC 62321.

For ukendte metalemner er foretaget en indledende røntgenscreening for at konstatere, om emnet indeholder krom. Røntgenanalyserne er beskrevet nærmere i bilag 1.

Hernæst er foretaget en spottest (se 9.7.1 IEC 62321)

Hvis der er tale om malede/lakerede emner, slibes lag gradvist af med sandpapir med en finhed på 800 som anbefalet i IEC 62321, og spottesten gentages.

Konstateres en uklar farvereaktion, eller ønskes en kvantificering, udføres en kogetest for de emner, hvor dette er muligt. Resultaterne fortolkes ud fra kendskab til overfladeareal af det testede emne.



Figur 2.3 plan for udvikling af metode

2.2.1 Prøveemner

Der er fremskaffet prøveemner uden krom(VI) og diverse emner som er krom(VI)-kromaterede. Herudover er fremskaffet prøver af elektronikaffald af ældre dato fra Averbhoff for at skaffe relevant prøvemateriale.

Tabel 2.1 Affaldprodukter og referenceemner

Nr.	Produktbeskrivelse	type
a5	Strømforsyning PC	EE-affald
a6	Video prosonic	EE-affald
a7	Video umærket	EE-affald
a8	Video panasonic	EE-affald
a9	Forstærker toshiba	EE-affald
a10	Autoradio	EE-affald
p1	Skrue Harald Nyborg (Mitsumoto) gulkromateret 4*40 mm	Byggemarkedsprodukt
p2	Skrue Harald Nyborg (Mitsumoto) gulkromateret 5*50 mm	Byggemarkedsprodukt
p3	Blåchromat 40*4 mm maskinskrue NKT	Byggemarkedsprodukt
p4	Thors gulkrom Silvan 4*40 mm pose 29 kr	Byggemarkedsprodukt
p5	Spånpladeskrue extern 4*50 mm silvan	Byggemarkedsprodukt
p6	Gulkromateret NKT	Byggemarkedsprodukt
p7	NKT Climate X 4,5*25 mm	Byggemarkedsprodukt
p8	Chromital prøveemner fra Aluscan	Reference krom(VI)-fri belægning
p9	Kromemner fra ÅK-Chrom	Krom(VI)-holdige dele
p10	Blind glas	
p11	Blind plastvejeskål	

2.2.2 Røntgenanalyse og spottest af emner

Fra affaldsprodukterne i Tabel 2.1 er identificeret en lang række forskellige metalemner, som vurderes at kunne indeholde krom(VI). Emnerne er testet for indhold af krom med røntgen. Der er som udgangspunkt benyttet EDXRF og suppleret med WDXRF i tilfælde med lavt/manglende kromsignal. EDXRF er som nævnt i bilag 1 mindre følsom end WDXRF, som har langt højere intensitet i røntgenstrålen, samt måling på et større areal. Herefter er for emner, som kan indeholde krom(VI), udført en spottest for at undersøge, om der er et muligt indhold af krom(VI).

Spottesten udføres ved at placere en dråbe testopløsning på et affedt metal-emne eller et emne, hvor en lakering eller en anden polymerbelægning er afsløbet forsigtigt ved brug af sandpapir i 800 kornstørrelse.

Til affedtning er anvendt 96 % ætylalkohol. Emnet affedtes af solventet i et bæger i et par minutter.

Tabel 2.2 røntgenanalyser og spottest

Nr.	Produktbeskrivelse	Prøve	Prøve- beskrivelse	Spottest		
				Cr % w/w	VBK*)	VBK*)
					overflade	metaloverflade efter slibning
A5	Strømforsyning PC	5A	Skruer	EDXRF:<0,1	0	
		5B	Plade	EDXRF:<0,1	0	0
A6	Video prosonic	6A	Kabinet top	WDXRF: 0,012 ¹⁾	0	0
		6B	Kabinet bund	EDXRF: Ingen Cr ¹⁾		
		6C	Skruer 1	EDXRF:0,87 ¹⁾		
		6C	Skruer 2 (gulchromateret)	EDXRF:1,02 ¹⁾	2	
		6D	Front	EDXRF: Ingen Cr		
		6E	Phonostik	EDXRF:0,16	0	
		6F	Tunermetal	EDXRF:17,3	0	
		6G	Bøsning	EDXRF:Ingen Cr	0	
		6G	Videotromle	EDXRF:Ingen Cr	0	
A8	Video panasonic	8A	Video kasette låg plast	EDXRF:Ingen Cr		
		8B	Intern skærm- plade	WDXRF: 0,065	0	0
		8C	Skruer 1	EDXRF:0,58 ¹⁾		
		8C	Skruer 2 (gul- chromateret)	EDXRF:1,02 ¹⁾	1-2	
A9	Forstærker toshiba	9A	Sort plade kabi- net lak	EDXRF:0,15		0
		9A	Sort plade kabi- net metal	EDXRF:0,19		0
		9B	Køleplade lak	EDXRF:0,36		0
		9B	Køleplade metal	EDXRF:0,09		0
		9C	Skruer rød	EDXRF:0,48 ¹⁾	4	
		9C	Skruer blank	EDXRF:0,65 ¹⁾	0	
		9d	Plastknap stål look	EDXRF:Ingen Cr		
	9e	Alufont	EDXRF:0,25	0		
		9f	Lakeret trafome- tal	EDXRF:0,25-0,63 ¹⁾		0
A10	Autoradio	10A	Ydre kasse	EDXRF:Ingen Cr ¹⁾		
		10B	Mek. Kasette	WDXRF: 0.039 ¹⁾	0	0

*) VBK = Visuel bedømmelseskarakter

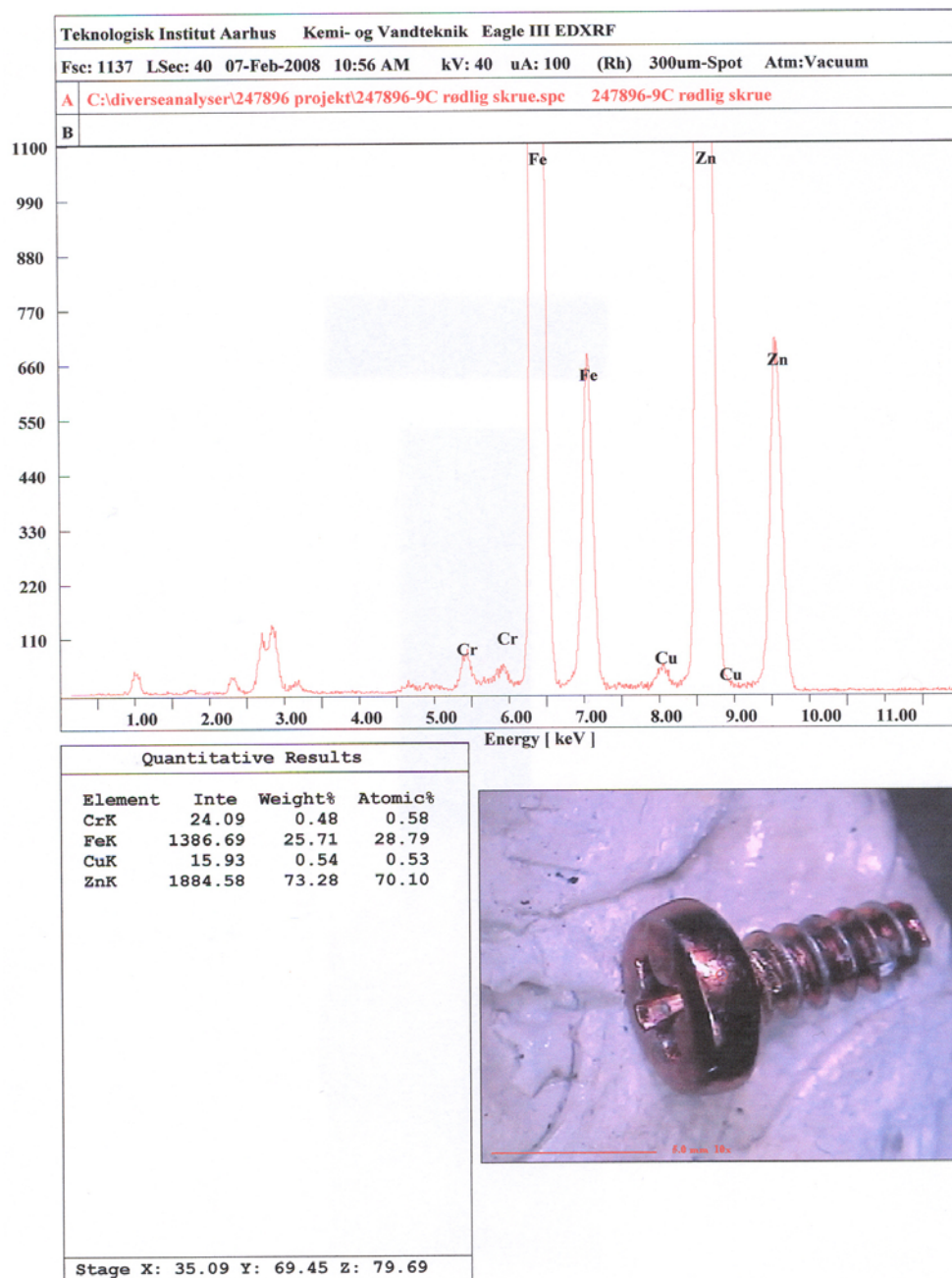
En VBK på 0 er ingen farvereaktion En VBK på 1,2 er svag farvet ring/væske fra plet.. En VBK på 4,5 er kraftig farvet plet/væske fra plet.

1) >20% Zn

Det skal bemærkes at der ikke blev fundet et indhold af krom(VI) i de emner hvor laklag blev afslebet, men afslibningsmetoden blev testet og det vurderes at det som også angivet i IEC testen er muligt at fjerne lag hvis man gør det

forsigtigt og lidt ad gangen. Det er dog vigtigt ikke at fjerne så meget at jernholdigt metal nås som det senere vil blive beskrevet.

Et eksempel på en røntgenmåling er vist på Figur 2.4



Figur 2.4 Røntgenmåling på rød skrue prøve 9C med EDXRF.

Eksempler på spottests er vist på Figur 2.5 og Figur 2.6. Da der er tale om rødlige skruer, er det valgt at udføre testen i en plastvejbåd, som ikke giver respons på spottestvæske i sig selv. Man skal være varsom med ikke at forveksle den rød-violette farve med evt. afgivet farvestof fra skruen (Der var ikke tale om afgivelse af farvestof i de viste tilfælde). Plastskalets hvide baggrund gør det nemmere at se den karakteristiske rød-violette farve som opstår når spottestvæsken reagerer med krom(VI). Det anbefales at man anbringer en dråbe af spottestvæsken i en anden vejskål som reference da spottestvæsken typisk har en svag brunlig farve.

Det skal bemærkes, at test på skruer kan være fejlbehæftede, hvis overfladerne er beskadigede, som de tit er på skruer, der har været monteret. I så fald risikeres at opløste jern (+II) ioner reducerer krom(VI). Endvidere kan korrosionsprodukter medvirke til at reducere eventuelle rester af krom(VI). Dette undersøges og demonstreres senere i afsnit 2.2.3.

Det skal bemærkes at det foreskrives i IEC 62321, at standarden skal anvendes inden 30 dage efter passiveringslaget er pålagt, da standarden er beregnet på nye kromaterede overflader.

Afhængig af opbevaring, brug mv. af elektroniske produkter kan krom(VI) indholdet over tid delvist reduceres. Således kan komponenterne i elektronikaffaldet som blev undersøgt have været udsat for en del fugt hvilket kan have medført et reduceret niveau af krom(VI) i nogle testede metaldele.



Figur 2.5 9C rød skrue som afgiver rød-violet farve til en plast vejebåd (vejebåden giver ingen respons i sig selv).



Figur 2.6 9C anden tilsvarende skrue med rød-violet farvereaktion.

Resultaterne fremgår af Tabel 2.2

Tabellen viser, at røntgentest identificerer et kromindhold i mange af prøverne (17) men at kun 2 prøver giver en positiv spottest. EDXRF er mindre følsom end WDXRF men har påvist et kromindhold i de 2 tilfælde, hvor spottesten viste et indhold af krom(VI).

Der er yderligere foretaget en række spottests på skrue indkøbt i byggemarkeder samt på referencematerialer uden krom(VI)-belægning. Disse emner er nye og uden ældningsfænomener.

Tabel 3.2 Spottest

Nr.	Produktbeskrivelse	Visuel bedømmelseskarakter Spottestvæske 1)	Visuel bedømmelseskarakter Fortyndet spottestvæske 1,3)
p1	Skrue Harald Nyborg (Mitsumoto) gulkromateret 4*40 mm	5	
p2	Skrue Harald Nyborg (Mitsumoto) gulkromateret 5*50 mm	5	
p3	Blåchromat 40*4 mm maskinskrue NKT	0-1, bobler 2)	4
p4	Thors gulkrom Silvan 4*40 mm pose 29 kr	5	
p5	Spånpladeskrue extern 4*50 mm silvan	0	0
p6	Gulkromateret NKT	2-3	
p7	NKT Climate X 4,5*25 mm	0, bobler	0, bobler
p8	Chromital prøveemner fra Aluscan (med trivalent chrom passiveringslag)	0	
p9	Kromemner fra ÅK-Chrom	0	
P10	Blind glas	0	
P11	Blind plastvejeskål	0	
P12	B&O, sorte skuer	0	
P13	B&O, klar kromateret skrue	0	
P14	B&O, kromateret cylinder	0	
P15	B&O, forzinket plade	0	

- 1) En visuel bedømmelseskarakter på 0 er ingen farvereaktion En visuel bedømmelseskarakter på 1,2 er svag farvet ring. En visuel bedømmelseskarakter på 4,5 er kraftig farvet plet
- 2) Dråben blev påsat skruehovedet, kraftig bobleudvikling. En kraftig bobleudvikling indikerer nedbrydning af metallaget med mulighed for afgivelse af fx jern (+II) fra det underliggende metal som kan reducere afgivet krom(VI)
- 3) Spottestvæsken er fortyndet 200 ul +1 ml demin vand (1:6)

Figureerne Figur 2.8 til Figur 2.12, samt Figur 2.14 viser en kraftig karakteristisk violet-rød farvning fra typiske gulkromaterede skrue.

For en testet blåkromateret skrue var det vanskeligt at se en farvning i den ufortyndede spottestvæske (Figur 2.11). Dette skyldes formodentlig, at fosforsyren forholdsvis hurtigt får opløst kromateringslaget med frigivelse af jern(+II)-ioner eller zink(+II). Disse ioner vil reagere med krom(VI) og reducere dem, så diphenylcarbazon ikke kan oxideres til den farvede diphenylcarbazon. Ved at fortynde væsken mindskes hastigheden hvormed laget opløses, mens de forholdsvis let ekstraherbare krom(VI) ioner stadig kan ekstraheres hurtigt. I den fortyndede spottestvæske opnås en tydelig farvning med den karakteristiske rød-violette farve som kendetegner et indhold af krom(VI) som vist på Figur 2.12.

På Figur 2.20 ses, at den krom(VI)-frie skrue fra B&O ikke giver nogen farve-reaktion ved den fortyndede spottestvæske, hvorfor det konkluderes at denne skrue kun kan indeholde et meget lavt indhold af krom(VI).

Det skal bemærkes at det er meget vigtigt, at spottestvæsken ikke bliver for gammel, da den med tiden misfarves, hvilket kan give fejlagtige positive, dvs.

at der fås en farvereaktion, der indikerer tilstedeværelse af krom(VI), uden at det er tilfældet. Dette blev konstateret ved benyttelse af en spottestvæske af ældre dato på elektronikaffaldsemnerne 5A-10B som gav en kraftig rødfarvning af nogle emner. Dette kunne ikke reproducere med friskfremstillede spottestvæsker.

Det skal dog bemærkes at spottestvæsken gav pålidelige resultater for udførte kogetest, men med en lidt anden kalibreringskurve.

Det anbefales, at spottestvæsken kasseres, hvis der observeres en kraftig farvning /udfældning af brune partikler, hvis væsken er mere end 2 måneder gammel, eller hvis der er mistanke om at væsken er blevet forurenet. (se Figur 2.7)



Figur 2.7 Spottestvæsken ændrer farve med tiden. Ny væske er næsten klar. Til højre er ca 1½ måned gammel væske som er blevet kraftigere brunfarvet efter 3 måneder (til venstre)



Figur 2.8 skrue p1 kraftig farvning med karakteristisk violet-røde farve –indikerer et højt indhold af krom(VI)



Figur 2.9 Skrue p2 i plastvejskål med kraftig farvning, samt plastvejbåd (p11) uden reaktion på spottest. Den karakteristiske violet-røde farve indikerer højt indhold af krom(VI)



Figur 2.10 P3 blåkromateret skrue spottet væske meget lille grad af rødfavning . Der kan ikke konkluderes at der findes krom(VI) ved brug af spottestvæsken i normal koncentration.



Figur 2.11 P3 blåkromateret skrue udsat for fortyndet spottestvæske. Der observeres en middelkraftig karakteristisk violet-rød farvning. Dette indikerer at skruen indeholder krom(VI).



Figur 2.12 gulchromateret skrue af typen P4. Den karakteristiske violet-røde farve indikerer højt indhold af krom(VI)



Figur 2.13 Skrue af typen P5. Der observeres ingen farvning i ufortyndet spottest væske og ingen bobler hvilket indikerer at skruen ikke indeholder krom(VI)



Figur 2.14 Gulchromateret skrue af typen p6 skruen udviser en middel kraftig farvning med karakteristisk violet-rød farve, hvilket indikerer et vist indhold af Krom(VI)



Figur 2.15 Skrue af typen p7 Der observeres ingen rødfarvning hverken i spottestvæske eller i fortyndet spottestvæske. Det konkluderes at skruen ikke indeholder Krom(VI)



Figur 2.16 p8 Chromital –Aluminium med trivalent Krompassiverings overfladebelægning. Der opnås Ingen reaktion i spottest og ingen bobleudvikling hvoraf konkluderes at emnet ikke indeholder krom(VI).



Figur 2.17 P9 Diverse kromaterede emner fra ÅKchrom. Der opnås Ingen reaktion i spottest og ingen bobleudvikling hvoraf konkluderes at emnet ikke indeholder krom(VI).



Figur 2.18 krom(VI) fri referenceplade el galvaniseret efter EN10152 krom(VI) fri fra B&O. Der opnås Ingen reaktion i spottest og ingen bobleudvikling hvoraf konkluderes at emnet ikke indeholder krom(VI).



Figur 2.19 Krom(VI)-frie emner fra B&O. Der opnås Ingen reaktion i spottest og ingen bobledvikling hvorefter konkluderes at emnet ikke indeholder krom(VI).



Figur 2.20 B&O krom(VI)-fri skrue ala p3. Der opnås ingen farvereaktion i fortyndet spottestvæske hvorfor der når der sammenlignes med Figur 2.11 konkluderes at skruen ikke indeholder Krom(VI).

2.2.3 Screenings kogetest

For emner, hvor der er tvivl om resultatet af spottesten i IEC62321 eller hvor resultatet af spottesten er negativt (ingen krom(VI)), anbefales i IEC 62321 en såkaldt kogetest.

I det følgende ses på om kogetesten kan forenkles i en såkaldt screeningskogetest, Endvidere undersøges hvilke usikkerheder der er ved brug af screeningskogetesten.

Det vurderes at det kun er relevant at foretage en screeningskogetest hvis der ved spottesten observeres

- En svag farvereaktion, som ikke kan skelnes fra referencens farve (spottestvæske uden metalemne)

- stor bobledannelse både i spottestvæske og fortyndet spottestvæske.

Screeningskogetesten kan principielt anvendes til at vurdere niveauet af krom(VI) i overfladelaget

For at belyse analysenøjagtigheden af screenings kogetesten er bl.a. udvalgt en række gulkromaterede skruer fra byggermarkeder, da disse skruer ifølge spottesten indeholder væsentlige mængder af krom(VI). Det er valgt at benytte disse skruer da de har et rimeligt højt indhold af krom(VI) og derfor kan benyttes til at teste forskellige typer af ekstraktionsbetingelser med tilstrækkelig høj målenøjagtighed. De udførte tests omfatter variation i omrøring, antal ekstraktionstrin, behandlingstemperatur, ekstraktionstid og omfang af skader i overfladelaget for at vurdere indflydelsen af disse parametre på det opnåede analyseresultat.

Der er taget udgangspunkt i kogetesten i IEC62321, hvor ekstraktion af kromholdige emner foregår i demineraliseret vand ved 100 °C i 5 minutter i første udkast til standard (IEC 62321,2005) og i 10 min i IEC 62321,2008). Der benyttes i IEC testen et overfladeareal på 50 cm² og 50 ml vand. IEC-testen benyttes til at detektere, om krom(VI) er over eller under en referenceværdi på 0,02 ppm i ekstraktionsvæsken. Ved lave koncentrationer af krom(VI) kræves måling af absorbansen i et spektrofotometer. Der udføres ikke nogen kvantitativ analyse eller omregning til %-indhold hexavalent krom i kromateringslag.

I nærværende forsøg med skruer er prøvevoluminet mindsket en faktor 10 i forhold til IEC-testen, da det for små emner som skruer er mere praktisk at gennemføre testen i et lille volumen. Således kræves kun et volumen på 5 ml for at kunne udføre en kolorimetrisk test - enten ved brug af farveskala eller spektrofotometer. Herved kræves kun et lille antal emner for at kunne udføre en test (Muligheden for reduktion af volumen/overfladeareal er også nævnt i IEC 62321, 2008).

Fremgangsmåden for udførelse af kogetesten på de testede skruer er beskrevet nedenfor:

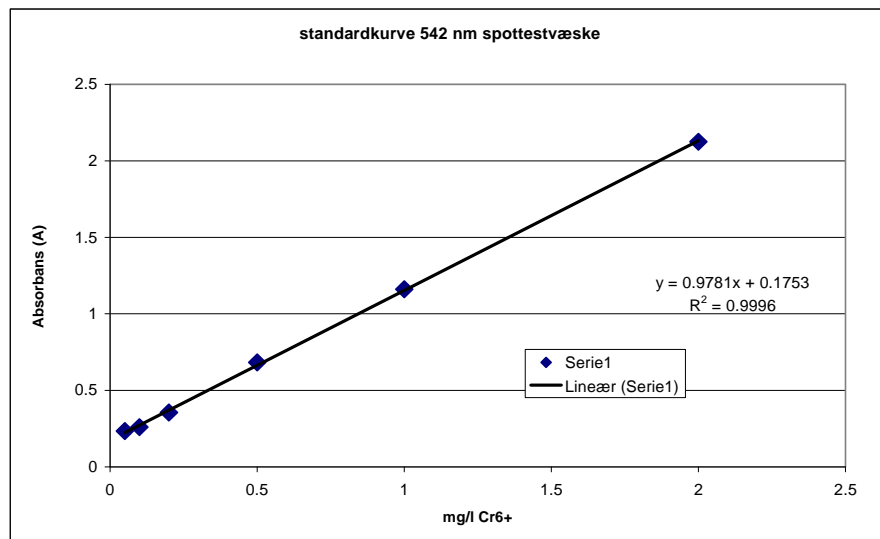
- Diphenylcarbaid opløsning til kolorimetrisk test fremstilles som følger (i det følgende kaldet testopløsning):
 - 0,4 g 1,5 diphenylcarbaid opløst i 20 ml acetone + 20 ml 96 % ethanol. Til denne opløsning tilsættes 20 ml 75 % H₃PO₄ og 20 ml demin. vand. Opløsningen henstår 8 timer inden brug.
- Emnet affedtes fx med 96 % ethanol. Emnet fjernes, og der ventes til opløsningsmidlet er fordampet.
- Der foretages derefter ekstraktion i 10 ml demineraliseret vand i reagensglas - dimension fx: indre diameter 13 mm, ydre 15 mm.
- Efter ekstraktionen fjernes emnet, demineraliseret vand påfyldes til oprindeligt væskniveau, væsken blandes, væsken afkøles til stuetemperatur og der udtages 5 ml ekstraktionsvæske til kolorimetrisk test.
- Hvis farven er for kraftig til at ligge inden for farveskalaen, kan de resterende 5 ml i ekstraktionsglasset fortyndes og testen gentages.

- Kolorimetrisk test følger IEC 62321:
 - 5 ml ekstraktionsvæske tilsættes 100 µl 75 % fosforsyre og 200 µl 1,5 diphenylcarbazid testopløsning, der omrystes
 - Der ventes 2 min inden måling af absorbans ved 540 nm.

Der kalibreres på krom(VI)-reference væsker fremstillet af kaliumdichomat ($K_2Cr_2O_7$). Området 0,05 til 2 mg krom(VI)/ml er passende (det dækker transmittans fra 10 til 60 %). Et eksempel på en kalibreringskurve er vist på Figur 2.21

Alternativt kan man anvende en farvekurve printet i god farveægte kvalitet baseret på kalibreringsvæskernes farve i reagensglas i passende koncentrationspring (se Figur 2.22).

Man kan visuelt vurdere koncentrationer ned til ca. 0,1 mg/l krom(VI). Farven kan bedømmes med en præcision på ca. en faktor 2 . På figuren er koncentrationerne fra venstre 0,05/0,1/0,2/0,5/1 og 2 mg/l krom(VI). Den laveste koncentration 0,05 mg/l kræver et spektrofotometer for en sikker identifikation.



Figur 2.21 kalibreringskurve



Figur 2.22 væsker til kalibrering (Koncentrationer fra venstre i mg/l :0,05/0,1/0,2/0,5/1/2)

Skruernes overfladeareal er estimeret fra opmåling af skruens dimensioner. Som en tilnærmelse er det antaget at geometrien består af en cylinder med påsatte skiver (svarende til gevind og skruehoved).

Arealet af en skrue på 50 mm*5 mm er estimeret til ca. 10 cm², hvorfor der holdes nogenlunde samme forhold mellem overfladeareal og væske og derfor opnås samme følsomhed som i IEC-testen.

Estimerede overfladearealer for forskellige gulkromaterede skruer er vist i Tabel 4.

Tabel 4 overfladeareal af udvalgte skruer

Type	Areal cm ²
P2	9,07
P4	5,66
P6	4,49

Formålet med forsøgene er at teste betydning af:

- Reaktionstid
- Temperatur
- Surhed af væske
- Brud i overfladelag

Dette er undersøgt for gulkromaterede skruer af typen p2. Der er til sammenligning medtaget resultater for andre kromaterede skruer.



Figur 2.23 hele og overskårne gul kromaterede skruer af typen p2

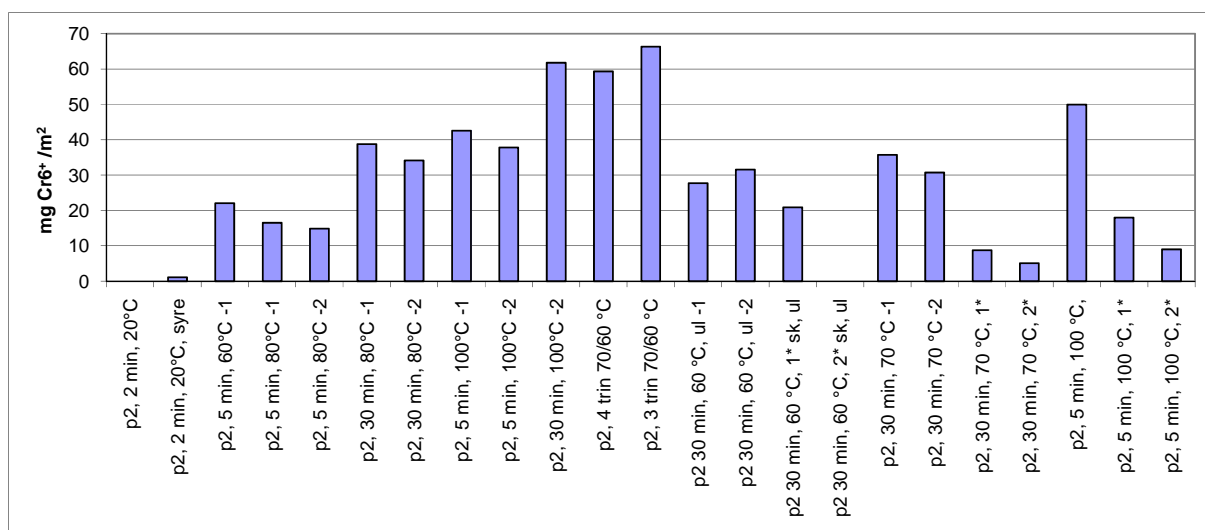
Tabel 2.5 resultater af test af gulchromaterede skruer.

Prøve	Behandling	T (min)	T °C	Syre	Ultra-lyd	c ppm	mg krom(VI)/m ²
P4		3	20	x		1,09	9,59
P6		3	20	x		0,24	2,72
P2		5	100			0,56	9,28
P2		5	20			0,00	0,00
P2		5	100			2,57	42,58
P2		5	60			2,00	22,03
P2		2	20	X		0,10	1,07
P2		5	80			1,49	16,50
P2		30	80			3,51	38,77
P2		5	80			1,35	14,86
P2		30	80			3,09	34,12
p2		5	100			3,42	37,78
p2		30	100			5,59	61,8
p2		1)				5,38	59,34
p2		2)				6,01	66,34
p2	Overskåret 1 *	30	60		X	1,89	20,92
p2	Overskåret 2 *	30	60		X	0,00	0,00
p2		30	60			2,51	27,70
p2		30	60			2,86	31,55
p2		30	70			3,24	35,71
p2		30	70			2,79	30,74
p2	Overskåret 1 *	30	70			0,79	8,74
p2	Overskåret 2 *	30	70			0,46	5,07
p2		5	100			4,53	49,94
p2	Overskåret 1 *	5	100			1,63	18,03
p2	Overskåret 2 *	5	100			0,82	9,00

1) 5 min + 30 min + 30 min ved 70 °C + 30 min, ultralyd ved 60 °C

2) 30min + 30 min ved 70 °C + 30 min, ultralyd ved 60 °C

På Figur 2.24 Er data vist resultater af ekstraktionstest for skruer af typen p2



Figur 2.24 forsøgsresultater med skruer af typen p2

Det ses, at øget temperatur øger ekstraktionen, ligesom en øget ekstraktionstid øger mængden af ekstraheret krom(VI). Behandling i syre svarende til målevæskens pH ekstraherer noget krom(VI), men kun ca. 1/30 af mængden ved behandling ved 100 °C i 5 minutter.

Ved tests i 5 minutter blev adderet 2 minutter til behandlingstiden, da væske + emne i reagensglas næsten nåede badtemperaturen på 2 min. Således øges temperaturen af 10 ml væske med skrue af typen p2 fra 23 til 63 grader på 1 minut, mens 73 grader nås på 2 minutter og 77 grader på 3 minutter ved en badtemperatur på 80 grader.

Testen viser at 80 °C i 30 min giver næsten samme resultat som IEC standardens 100 °C i 5 min. Selv om der kan ekstraheres mere ved behandling i længere tid og ved gentagen ekstraktion end i IEC standarden er det valgt at benytte IEC standardens 100 °C i 5-10 minutter som udgangspunkt for en forenklet ekstraktionsmetode.

Det vurderes at en forenklet ekstraktionsmetode kan bestå i enten

1) at opvarme demineraliseret vand i en særlig varmtvandskoger som er testet for ikke at afgive krom(VI). Emnet kan så placeres i det kogende vand og hvis temperaturen holdes over 80 °C i mere end 30 min vurderes det at ekstraktionen er tilstrækkelig.

2) Der udvikles en lille varmeenhed med en indsats til et antal reagensglas (fx 10 glas som holdes på 80-100 °C via opvarmet vand.

Figuren viser, at overskæring af skruer mindsker mængden af målt krom(VI). Effekten ses både ved 60 °C, 70 °C og 100 °C, ligesom et større frit areal (2 overskæringer i stedet for en) øger effekten. Dette formodes at skyldes frigivelse af jern(+II) fra de frie stålflader som vil reagere med krom(VI) og reducere denne til krom(+III). Ved 2 overskæringer svarende til et frit areal på ca. 5-6 % af skruens overfladeareal mindskes den målte koncentration i størrelsesordenen en faktor 5 for gulkromaterede skruer. Dette gør det overordentligt vigtigt, at kromaterede emner er ubeskadigede, da man ellers vil måle en for

lav krom(VI)-koncentration. Dette gælder både for screeningskogetesten og den officielle laboratorietest i IEC 62321.

Det er efterfølgende forsøg at lukke de overskårne overflader med henholdsvis shellak og en cyanoakrylatlim. Der er hærdet henholdsvis ca. et par timer og ca. et par døgn. Resultatet var ikke tilfredsstillende, da der stadig blev målt et fald i krom(VI) efter behandlingen. Dette vurderes enten at kunne skyldes, at laget ikke er diffusionstæt (usandsynligt), eller at der er uhardet materiale fra lakkerne, der kan reducere krom(VI). Man må konkludere at kogemetoden kun giver et pålideligt resultat, hvis overfladen er intakt. Det forventes at problemet med jern(+II) vil være større, når lagtykkelsen af krom(VI)-belægning er mindre. I så fald er spottesten den sikreste metode til at afgøre, om der kan være krom(VI) i belægningerne.

2.3 Omregning til procentindhold

I Tabel 6 er beregnet det forventede typiske indhold af krom(VI) per m² for gulkromaterede forzinkede skruer. For gulkromaterede forzinkede lag findes data for vægt af passiveringslag i (mg/m²) som gør det muligt at estimere indholdet af krom(VI) i % af overfladelaget inden for ca. en faktor 3. For blå kromaterede zink overflader kan erfaringstal for lagtykkelse variere mindst en faktor 10 mens der ikke er angivet en nedre grænse for passivering med klare lag hvilket gør bestemmelse af procentindhold meget usikkert for denne type overflader. Variationen i lagtykkelse inden for klare passiverede aluminiums-overflader er en faktor 2, men der er tale om meget tynde lag.

Tabel 2.6 Beregnet indhold af krom(VI) pr. m² for gulkromaterede skruer

Passivering	Lagtykkelse	Lagvægt	% krom i	% krom(VI) af total krom	mg Krom(VI)/m ² middel
	µm	mg/m ²	Passiveringslag		
Zink, klar	< 0,2	< 100	30	0 – 20	
Zink, blå	< 0,2	50 - 500	35	0 – 20	
Zink, gul	0,3 - 0,6	500 - 1500	35 – 40	20 – 30	94 ¹⁾
Zink, oliven	< 1,5	> 2000	40 – 50	20 – 30	
Zink, sort		2000	30 – 50	Ingen oplysninger	
Aluminium, klar		50-100	30	20 – 25	

1) Middeltallet 94 mg/m² er beregnet som 1000 mg/m² *37,5% Cr*25% Cr(VI)=94 mg Cr(VI)/m²

Benyttes middeltallet på 94 mg krom(VI)/m², kan beregnes følgende %-indhold for krom(VI) i overfladelaget for p2-skrueerne

Tabel 2.7 Estimerede % indhold i overfladelag som funktion af ekstraktionsmetode

Prøve	T (min)	T °C	syre	andet	mg krom(VI) /ml	mg Krom(VI)/m ²	% Krom(VI)
P2	2	20	X		0,10	1,07	0,11
P2	5	80			1,49	16,50	1,65
p2	5	100			3,42	37,78	3,8
p2	30	100			5,59	61,8	6,18
P2		60/70		1)	6,01	66,34	6,6

1) 3-trins behandling 5 min + 30 min + 30 min ved 70 °C + 30 min, ultralyd ved 60 °C

2) 30 min + 30 min ved 70 °C + 30 min, ultralyd ved 60 °C

Af Tabel 2.7 ses at standardkogetesten (100°C, 5 minutter) på skruen p2 giver et indhold på ca. 4 % hvor man fra intervallerne i Tabel 2.6 kan beregne et indhold på mellem mellem 7 og 12 % i overfladelaget (fx 35% krom*20% krom(VI) af total=7% krom(VI) i passiveringslag). Ved ekstraktion i længere tid/flere omgange nærmer det bestemte procentindhold sig de 7 % og der er derved nogenlunde overensstemmelse med det forventede indhold af krom(VI) for gulkromaterede skruer. Det skal her bemærkes, at der er en vis usikkerhed på bestemmelsen af overfladearealet af skruen. Usikkerheden er dog meget mindre end usikkerheden som følge af behandlingsbetingelserne.

Af tabellen fremgår at et krom (VI+) indhold på 0,1% svarer ca. til en koncentration 0,1 mg/l. Dette svarer ca. til detektionsgrænsen med det blotte øje ud fra en farveskala.

Da lagtykkelsen for blækromaterede og klare forzinkede emner samt klare kromaterede aluminiumsoverflader er væsentligt mindre (op til en faktor 10 eller mere) forventes at det ikke er muligt at detektere mindre end 1% krom(VI) med screeningskogetesten for blækromaterede overflader. Her ser det ud til at test med spottest og især spottest med fortyndet væske er mere følsom. Dette er lidt i strid med IEC 62321, 2008 hvor kogetesten anbefales hvis spottesten er usikker. Resultaterne i denne rapport tyder på at spottesten kan være mere følsom især hvis man også anvender den fortyndede væske.

Ved anvendelse af screeningskogetesten er det som tidligere nævnt meget vigtigt at der ikke er beskadigede overflader på enten skruer eller metaloverflader idet opløst Fe (+II) fra beskadigede overflader kan reducere krom(VI).

Det anbefales derfor at man først benytter spottesten og dernæst den fortyndede spottest. Hvis der er tale om en svag farvereaktion kan man dernæst bruge screeningskogetesten såfremt overfladen af emnet er ubeskadiget.

2.4 Fremgangsmåde for test

På

Figur 2.25 er vist et beslutningstræ til bestemmelse af hexavalent krom i passiveringslag på metalemner.

Metoden består af følgende trin:

- Røntgentest

Metoden kan bestå af en indledende røntgentest, men man kan også springe til spottesten. Ved en røntgentest er det vigtigt at der er nok materiale til at dække instrumentets detektoråbning. Således vil følsomheden mindskes hvis der måles på en lille montageskrue der kun fylder 1/10 af detektorarealet.

- Spottest

Først affedtes emne fx med sprit.

Hvis der indgår et laklag slibes meget forsigtigt med sandpapir i kornstørrelse 800 som angivet i IEC standarden uden at nå underliggende jernoverflader og spottesten udføres på den underliggende metaloverflade. Det er dog ikke en nem operation og skal muligvis overlades til et laboratorium.

Dernæst udføres spottest efter opskrift i IEC 62321

Hvis resultatet er negativt (ingen farverekation) eller der konstateres udvikling af bobler (gælder især nogle blækromaterede eller klare belægninger) udføres spottesten også i fortyndet spottestvæske. Der benyttes således også spottestvæske fortyndet 1:6 med demineraliseret vand. Det anbefales at testen udføres i en hvid vejebåd da det gør det nemmere at se den karakteristiske rød-violette farve på de dråber som lander i vejebåden. Man kan også udføre testen i et lille reagensglas som angivet i IEC 62321, 2008 og holde glasset op mod en hvid baggrund. Endvidere anbefales det at der sammenlignes med en farveskala som viser den karakteristiske farve i koncentrationer fra 0,1 -2 mg/l, samt en reference med spottestvæske. Den rød-violette farve skal opstå inden for ca. 1-2 minutter og være kraftigere end referencens baggrundsfarve. Vejebåde fra Hounisen Laboratorieudstyr art.2502.0030 (katalog 2009) giver ingen reaktion med testvæsken.

Er resultatet af spottesten negativt slibes en ny prøve forsigtigt med sandpapir i kornstørrelse 800 og spottesten gentages. Proceduren gentages så længe spottesten er negativ indtil det underliggende metallag nås.

- Screeningskogetest

Hvis der opnås en usikker farverekation i spottesten (hvor prøve svært kan sklnes fra blind) kan der udføres en screeningskogetest for at vurdere om overfladen indeholder krom(VI). Testen kan i nogle tilfælde anvendes til at vurdere om koncentrationen kan være over ROHS grænsen eksempelvis for nogle gulkromaterede emner.

Ved ekstraktion i screeningskogetest benyttes nogenlunde samme overfladeareal af emnerne i cm² som det benyttede volumen ekstraktionsvæske i ml.

Store emner (plader >1 cm bredde): 50 cm² overfladeareal, 50 ml væske
Små emner (skrue etc.) 10 cm² overfladeareal, 10 ml væske.

Sæt en streg hvor væsken når op så der senere kan efterfyldes med demineraliseret vand til kompensation for afdampet væske.

Ved testen kan man ekstrahere emnet på følgende måder:

1: I demineraliseret vand ved 100 °C i 10 minutter ved placering af ekstraktionsglas i kogende vandbad svarende til IEC 62321

2.: Det er også muligt at placere ekstraktionsglas/bægre i et varmeisoleret kar og hælde kogende vand i indtil væskenniveauet i glassene nås. Ekstraktionen udføres i mindst 20 minutter for at kompensere for at temperaturen falder lidt undervejs. Temperaturen må ikke nå under 80a °C

Efterfyld demineraliseret vand til stregen på ekstraktionsglasset

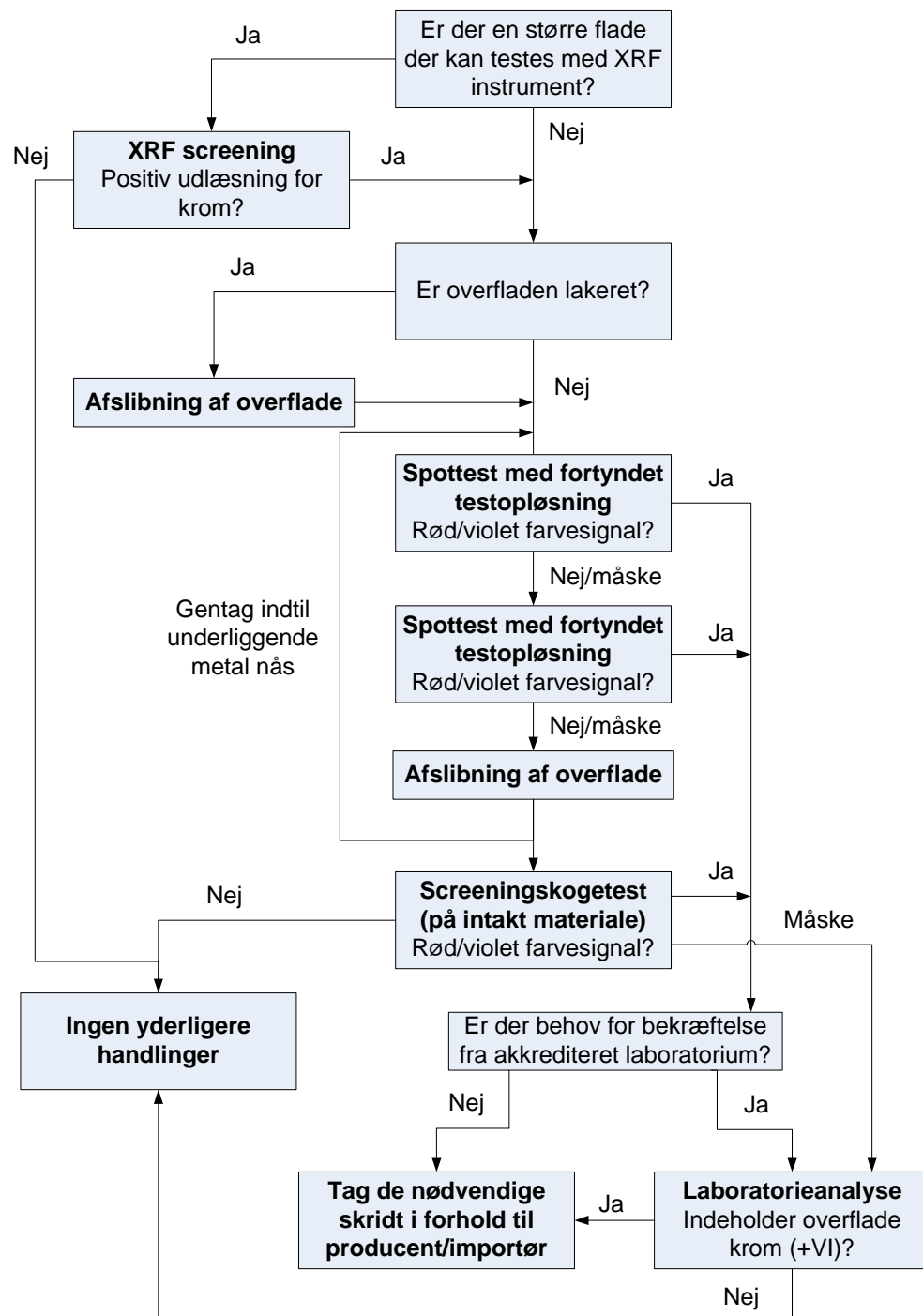
Der udtages nu 5 ml ekstraktionsvæske som overføres til reagensglas som afkøles til rumtemperatur.

Dernæst tilsættes 0,1 ml 75% fosforsyre og 0,2 ml testopløsning svarende til blandingsforholdene i IEC 62321.

Resultatet sammenholdes med farveskala og hvis resultatet er over 0,2 ppm betragtes emnet som indeholdende krom(VI) over grænseværdien (Detektionsgrænsen med det blotte øje på 0,1 mg/l er ganget med en usikkerhedsfaktor på 2 for at opnå en sikker identifikation). Er farven så svag at den er under sikker identifikation kræves laboratorietest (brug af spektrofotometer og mere nøjagtigt kendskab til lagtykkelse) for at afgøre om der er hexavalent krom i prøven over den tilladte grænse.

Det skal bemærkes at man til screeningskogetest kan bruge et testkit (fx Spectroquant Chromate cell test), men i så fald kan kræves en ny farveskala da test kit ikke er helt sammenfaldende i kemikalier med spottestvæsken i IEC testen. I IEC 62321, 2008 er også beskrevet en mere holdbar testvæske end spottestvæsken baseret på opløsning af diphenylcarbuzid i acetone.

Væskerne fra screeningskogetesten skal sammenlignes med en blindprøve dvs 5 ml demineraliseret vand tilsat 0,1 ml 75% fosforsyre og 0,2 ml farvereagens. Herved sikres at især lave koncentrationer af krom(VI) som giver en svag farve af rød-violet nuance ikke forveksles med spotvæskens brunlige baggrundsfarve.



Figur 2.25 Beslutningstræ

2.5 Røntgenmålinger

Til analyser af kromindhold i testemner er i projektet benyttet to typer røntgenudstyr EDXRF (energispersiv) og WDXRF (bølgelængdespersiv).

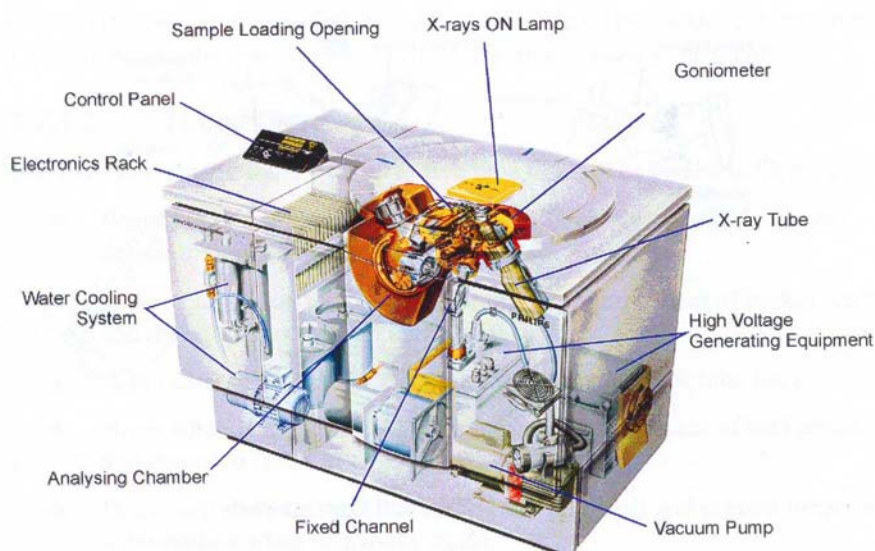
EDXRF udstyret er velegnet til at måle på meget små arealer, idet der måles på en cirkel med diameter 300 μm , mens WDXRF-udstyret kræver homogene prøver i cylinderskiveform med en diameter på ca. 25 mm. Dette kan opnås ved at udskære emner i den krævede størrelse.

WDXRF udstyret er ca. 100 gange mere følsomt end EDXRF udstyret.

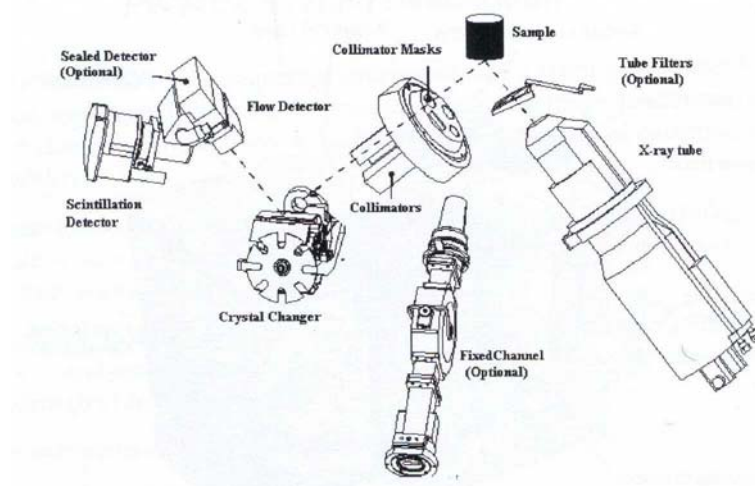
De to metoder er nærmere beskrevet i de to følgende afsnit.

2.5.1 WDXRF

Til røntgenanalyser af større, flade emner af ca. 25 mm diameter benyttes et bølglængdedispersivt instrument: Philips PW2400/UNIQUANT ver 5.49. WDXRF-instrumentet bestråler prøven med røntgenstråling fra et 3 kW Rhodiumrøntgenrør. Røntgenstråler, der har en bølglængde, som er karakteristiske for elementerne i prøven, emitteres fra prøven sammen med den spredte kildestråling. En diffraktionsanordning opspalter strålingen, således at en røntgendetektor sættes i stand til at registrere bestemte bølglængder. Detektoren flytter sig langs en cirkelperiferi og måler sekventielt strålingen fra alle grundstoffer fra fluor til uran i det periodiske system.



Figur 2.26 PW2400 Spektrometer



Figur 2.27 Strålegang i PW2400

Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (WDXRF) er kendetegnet ved lave detektionsgrænser (under 10 ppm) selv for grundstoffer som natrium og magnesium. Instrumentet PW2400 anvendes med en generel kalibrering (UNIQUANT ver. 5.49) til analyse af vidt forskellige prøvetyper. Denne ved-

ligeholdes jævnligt mht. instrumentdrift mv. Den er uafhængig af prøvetypen, idet der dog ved indhold af organisk stof skal inddateres oplysninger om den organiske matrix (elementaranalyse).

Forbehandling af prøver til analyse

Røntgenanalysen forudsætter en homogen prøve med plan overflade, og i derfor må udskæres plane stykker. Dette er gjort ved måling af indhold af krom i metalplader fra elektronikaaffald, samt ved måling for brom og antimon i plastikabinetter fra elektronikaaffald. Små skrue vil være vanskelige at analysere for krom 6+ grundet geometrien hvor EDXRF er mere velegnet til dette.

Metoden er også anvendt til test af fremstillede plane plastemner med kendte mængder flammehæmmere.

Analyse

Hvis der er tale om emner fremstillet af pulver, granulat mv udføres analysen på begge sider af emnet, og analyseresultaterne fås som gennemsnittet af de to målinger. Spredningen på de to bestemmelser er normalt mindre end 5 % relativt. Højere spredning betyder, at prøven ikke har været homogen.

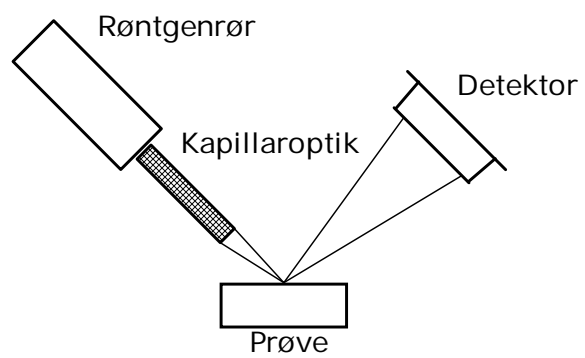


Figur 2.28 WDXRF-udstyr. Referenceoblater til bestemmelse af brom i plast ses forrest i billedet

2.5.2 EDXRF

EDXRF udstyret af fra EDAX og af typen Eagle III.

En skitse af princippet er vist nedenfor. Via CCD-kameraer fokuseres på det område, man ønsker at analysere. En kapillaroptyk fokuserer røntgenstrålen inden for en diameter af 300 μm . De afbøjede røntgenstråler rammer herefter en multielementdetektor. Fordelen ved udstyret er, at man kan analysere på uregelmæssige geometrier, som fx en skrue eller et bukket emne uden at skulle skære i emnet. Prøvekammeret har plads til prøver i en størrelse på 25*25 mm.



Figur 2.29 Princip for EDXRF