

*research for
man and environment*

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
NATIONAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH AND THE
ENVIRONMENT

RIVM rapport 609021016

**Bepaling van cadmium in kunststof ten
behoefte van het Cadmiumbesluit**

Natte ontsluiting en AAS- of ICP-analyse

A.C.W. van de Beek, R. Ritsema,
R. Hoogerbrugge, H.J. van de Wiel

januari 1999

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van Hoofdinspectie Milieuhygiëne in het kader van project 609021, Raamproject Algemene Ad-hoc Ondersteuning Inspectie.

Abstract

In accordance with the Dutch Decree on Cadmium Instrumental Neutron Activating Analysis (INAA) is called as primary technique for the determination on cadmium in several products. This technique requires hardly any sample preparation, but can only be done in a few laboratories in the Netherlands. In this Decree Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) is called as a second technique. The determination of cadmium in solid material by means of AAS requires digestion of the samples before analysis, but can be done in many laboratories. In the current Decree a sample preparation is described in which the digestion of polyvinylchloride (pvc) can cause a loss of cadmium. Therefore a sample preparation for Flame-AAS is developed by digestion of plastic samples by means of open microwave-digestion with sulfuric acid and hydrogen peroxide, which causes no loss of cadmium. The complete analysis is based on prEN 1122: "Determination of cadmium in plastics with the method of the wet decomposition" (1995) and is suitable for the tested matrices polypropylene, polystyrene, acrylonitril butadiene styrene (abs), pvc, polyethylene and polyamide. In view of the required apparatus this method can easily be done by a large number of laboratories. For regulatory purposes a generic measurement method is proposed which allows a broad spectrum of laboratory practices provided that performance requirements are met.

Inhoud

Samenvatting 5

1. Inleiding 6

2. Materiaal en methoden 8

2.1 Apparatuur 8

2.2 Monstermateriaal 9

2.3 Chemicaliën 11

2.4 Methoden 11

3. Resultaten 18

3.1 Validatieparameters 18

3.2 Resultaten van de validatie 19

3.3 Vergelijking van meetresultaten met referentiewaarden 22

3.4 Ringonderzoek 23

4. Conclusies 26

5. Generiek analysevoorschrift 27

Literatuur 28

Bijlage 1 Verzendlijst 29

Bijlage 2 Weergave destructieprogramma "Method B" 30

Bijlage 3 Tabel: "Duploresultaten bepaling cadmium met behulp van vlam-AAS in blinde monsters" 31

Bijlage 4 Tabel: "Wavin-monsters: Vergelijking analyseresultaten middels vlam-AAS met INAA-resultaten" 32

Bijlage 5 Tabel: "Blinde monsters: Vergelijking analyseresultaten middels vlam-AAS met INAA-resultaten" 33

Bijlage 6 Aanvraag onderzoek opdrachtgever 34

Bijlage 7 Weergave analyseresultaten monster 9836 uit ringonderzoek I.I.S. oktober 1998 35

Bijlage 8 Weergave analyseresultaten monster 9837 uit ringonderzoek I.I.S. oktober 1998 36

Bijlage 9 Weergave analyseresultaten monster 9838 uit ringonderzoek I.I.S. oktober 1998 37

**Bijlage 10 Generiek voorschrift voor de bepaling van cadmium in kunststof met behulp van
atoomspectrometrie na destructie met zwavelzuur en waterstofperoxide 38**

Samenvatting

In de “Regeling vaststellingsmethode cadmiumgehalte van produkten”, beschreven in het Cadmiumbesluit Wet milieugevaarlijke stoffen [1] wordt Instrumentele Neutronen Activeringsanalyse (INAA) genoemd als primaire analysetechniek voor de analyse van cadmium. Deze methode vereist weinig monstervoorbewerking maar heeft als nadeel dat deze analyse slechts op enkele plaatsen in Nederland is uit te voeren. Atomaire Absorptie Spectrometrie (AAS) wordt in het Cadmiumbesluit genoemd als alternatieve analysetechniek. Deze methode vereist als monstervoorbewerkingsstap een ontsluiting om de kunststof-monsters in oplossing te krijgen. In het huidige Cadmiumbesluit wordt als voorbewerkingsstap een droge verassing beschreven gevolgd door een microwave-ontsluiting. Bij deze ontsluiting kan voor de matrix polyvinylchloride (pvc) verlies aan cadmium optreden. Derhalve is als monstervoorbereidingsstap voor de techniek AAS een ontsluiting ontwikkeld met behulp van een open microwave-destructie met zwavelzuur en waterstofperoxide, waarbij een dergelijk verlies aan cadmium niet optreedt. Deze analyse is ontwikkeld op basis van prEN 1122: “Bepaling van cadmium in kunststoffen met de natte-ontsluitingsmethode” (april 1995) [3] en is beproefd voor de matrices polypropyleen (pp), polystyreen (ps), acrylonitril butadien styreen (abs), pvc, polyetheen (pe) en polyamide (pa). Gezien de benodigde apparatuur is deze methode voor vele laboratoria goed uitvoerbaar. Ten behoeve van de regelgeving is een generieke analysemethode opgesteld, die een breed spectrum van analytische uitvoeringsvormen toelaat, onder de voorwaarde dat aan expliciete prestatie-eisen wordt voldaan.

1. Inleiding

In de “Regeling vaststellingsmethode cadmiumgehalte van produkten”, beschreven in artikel 3 van het Cadmiumbesluit Wet milieugevaarlijke stoffen (Stb. 1990, 538), wordt Instrumentele Neutronen Activeringsanalyse (INAA) als primaire analysetechnieken genoemd voor de bepaling van cadmium en Atomaire Absorptie Spectrometrie (AAS) als alternatieve techniek. In de bijlagen A (INAA) en B (AAS) worden de monsternamen, monstervoorbereiding en het voorschrift voor de analyse van beide technieken beschreven. In bijlage B worden twee methoden genoemd voor de ontsluiting van een monster als voorbereiding voor een AAS-analyse, te weten: een bomontsluiting in een microwave-oven en een verassing bij hoge temperatuur gevolgd door ontsluiting in een microwave-oven (monsters van kunststofprodukten).

Uit onderzoek blijkt dat wanneer polyvinylchloride (pvc) monsters conform bijlage B uit genoemd Cadmiumbesluit worden verast bij hoge temperatuur en vervolgens wordt ontsloten met behulp van een gesloten microwave-destructie het gehalte aan cadmium beduidend lager kan zijn dan wanneer dit gehalte wordt bepaald met behulp van INAA. Dit verlies is te verklaren doordat tijdens de verassing het cadmium als het vluchtige cadmiumchloride kan ontsnappen.

De beschreven microwave-ontsluiting uit bijlage B is eveneens verouderd. Revisie van het RIVM-rapport 74870221: “Achtergronddocument voor het Cadmiumbesluit Wet milieugevaarlijke stoffen. Monsterneming, monstervoorbereiding en analyse.” [2] blijkt dan ook noodzakelijk.

Inmiddels is de ontwerp NEN-EN 1122 (prEN 1122): “Bepaling van cadmium in kunststoffen met de natte-ontsluitingsmethode” (april 1995) verschenen. Deze prEN 1122 beschrijft een methode voor de bepaling van het totale gehalte aan cadmium in kunststoffen in de range van 10 tot 3000 mg Cd/kg. Hierin worden twee monsterontsluitingsmethoden beschreven (methode A en B) gevolgd door een analyse met behulp van vlam-AAS. In methode A wordt een monster ontsloten met behulp van zwavelzuur, salpeterzuur en waterstofperoxide. Deze methode is erg omslachtig en tijdrovend. Methode B beschrijft een ontsluiting door middel van verhitting van een monster met zwavelzuur en waterstofperoxide.

Het doel van dit onderzoek is de ontwikkeling van een analysemethode voor de bepaling van het gehalte aan cadmium in kunststofmonsters, op basis van prEN 1122, waarbij de monsters worden ontsloten met zwavelzuur en waterstofperoxide met behulp van een open-microwave systeem gevolgd door een analyse middels vlam-AAS.

Voor dit onderzoek zijn kunststofmonsters gebruikt van de meest voorkomende matrices, nl. polypropyleen, polystyreen, abs, pvc, polyethyleen en polyamide, met een bekend gehalte aan cadmium.

De methode is ontwikkeld en gevalideerd met behulp van gecertificeerde kunststofmonsters en verschillende cadmium-vrije kunststofmatrices waaraan cadmium is toegevoegd. Deze laatste monsters zijn vervolgens geanalyseerd op cadmium middels INAA, zodat deze als referentiemateriaal voor de te ontwikkelen methode konden dienen.

De ontwikkelde methode is vervolgens gevalideerd door analyse van een serie praktijkmonsters waarvan het gehalte aan cadmium tevens is bepaald met INAA. Om de resultaten van de ontwikkelde methode te vergelijken met die van andere bepalingmethoden van cadmium in kunststof is deelgenomen aan een ringonderzoek.

Het onderzoek werd uitgevoerd in het kader van projectnummer 609021 in de periode april - oktober 1998 en is bij LAC gearchiveerd onder code 98/LAC 609021/CdkunstAAS.

N.B.: Volgens het huidige Cadmiumbesluit worden, behoudens enkele uitzonderingen, geen kunststofprodukten toegestaan met een gehalte aan cadmium groter dan 50 mg/kg. Het experimenteel onderzoek werd afgestemd op deze waarde. Na afsluiting van het experimentele gedeelte van het onderzoek is een wetsvoorstel ingediend om de kritische waarde van 50 mg/kg te verhogen tot 100 mg/kg. De evaluatie van de meetresultaten is betrokken op de verhoogde kritische waarde.

De maximaal toelaatbare meetonzekerheid bij de kritische waarde van 100 mg/kg bedraagt 50% (zekerheid 99%, enkelzijdig) en omvat de subbemonstering, destructie en destruatanalyse. De hiermee corresponderende maximale omvang van het grijze gebied (bijlage 10, paragraaf 3.2) bedraagt derhalve 50 -150 mg Cd/kg.

2. Materiaal en methoden

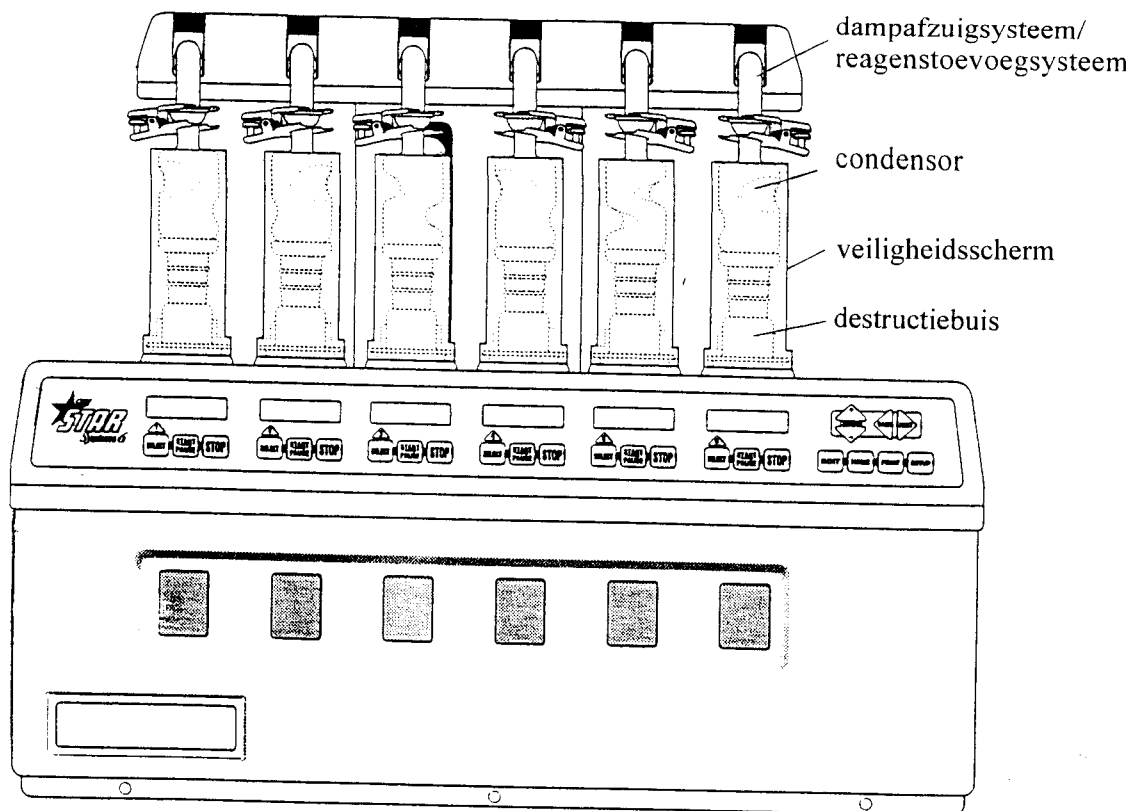
2.1 Apparatuur

De ontsluiting van de kunststofmonsters is uitgevoerd met behulp van de open-microwave oven “Star System6™” van CEM Corporation. De analyse van het gehalte aan cadmium in de destrukaten is uitgevoerd met de vlam-AAS Perkin Elmer 2100.

2.1.1 Open-microwave oven “Star System6™”

Het “Star System6™” is een open microwavesysteem wat bestaat uit één microwave-generator, die energie kan leveren aan 6 units. Deze units zijn afzonderlijk of tegelijkertijd te gebruiken met dezelfde of verschillende destructieprogramma's, die door tijd- en temperatuurinstelling gestuurd kunnen worden. Op deze wijze kan dit apparaat, bij atmosferische druk, met behulp van microwave-energie vloeistoffen verhitten. Bij een ontsluiting wordt vast organisch materiaal met behulp van zuren bij hoge temperaturen geoxydeerd en opgelost.

Het “Star System6™” is voorzien van een reagens-unit, waarmee gedurende een destructieprogramma vier verschillende reagentia aan de destructiebuisen kunnen worden toegevoegd. Tijdens dit onderzoek zijn kwarts destructiebuisen gebruikt. Ook is het “Star System6™” voorzien van een dampafzuigstelsel dat, per destructiebuis, de dampen die vrijkomen tijdens de destructie met behulp van een luchtafzuigpomp wegzuigt en via zgn. scrubbers (gaswasflessen) naar een puntafzuiging voert. Op deze wijze kan de ontsluiting plaatsvinden buiten een zuurkast. De open-microwave oven “Star Sytem6” is weergegeven in figuur 1.



figuur 1. open-microwave oven "Star System6TM"

2.1.2 Vlam-AAS Perkin Elmer 2100

De cadmiumanalyses in dit onderzoek zijn uitgevoerd met bovengenoemde vlam-atomaire absorptiespectrofotometer voorzien van een EDL-cadmiumlamp met bijbehorende powersupply, monsterwisselaar en printer.

2.2 Monstermateriaal

Om de methode te ontwikkelen en de effectiviteit van de ontsluiting en de analyse te testen zijn verschillende soorten kunststofmonsters met een variërend gehalte aan cadmium geanalyseerd. De gehalten van deze monsters zijn gecertificeerd (2.2.1) of bepaald met behulp van de in het Cadmiumbesluit beschreven INAA- methode (2.2.2 en 2.2.3). Tevens is er deelgenomen aan een ringonderzoek van het Institute for Interlaboratory Studies (I.I.S.), waarbij in drie kunststofmonsters met een onbekende matrix het gehalte aan cadmium is bepaald (2.2.4).

2.2.1 Gecertificeerde polyetheen monsters

Bij het Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) van het Joint Research Centre te Geel zijn een viertal gecertificeerde polyetheen monsters verkregen van verschillende cadmiumniveaus (de aangegeven onzekerheid komt overeen met een betrouwbaarheidsinterval van $95\% \approx 2 \times$ standaarddeviatie), te weten:

- VDA no.001 40.9 \pm 1.2 mg Cd/kg (Sicolen Yellow 09/16493, no. 0046)
- VDA no.002 75.9 \pm 2.1 mg Cd/kg (Sicolen Orange 28/16494, no. 045)
- VDA no.003 197.9 \pm 4.8 mg Cd/kg (Sicolen Red 39/16495, no. 046)
- VDA no.004 407 \pm 12 mg Cd/kg (Sicolen Bordeaux 49/16496, no. 046)

2.2.2 Wavin-monsters

Gezien de beperkte beschikbaarheid van kunststofmonsters met een bekend cadmiumgehalte zijn, in overleg met en bij de kunststofverwerkende firma Wavin te Dedemsvaart, zelf kunststofmonsters bereid met een cadmiumgehalte rond de in het huidige Cadmiumbesluit genoemde kritische waarde van 50 mg Cd/kg en tweemaal deze waarde.

Op drie niveaus (0 - 50 - 100 ppm Cd) zijn monsters bereid voor de matrices pvc, polystyreen, polypropyleen + 30% talk en polypropyleen "Shell HMA6100.

De homogeniteit van deze monsters is getest door van elke matrix op ieder cadmium-niveau middels een rotatieverdeler acht fracties te creëren en elk submonster in enkelvoud te laten analyseren op cadmium met behulp van INAA. De gemiddelde relatieve standaarddeviatie (RSD) van de acht analyseresultaten van alle niveaus bedraagt 5%.

2.2.3 Blinde monsters

Door het Douane Laboratorium zijn 22 monsters van verschillende matrices met een variërend cadmiumniveau geselecteerd en aan LAC toegezonden. Door dit laboratorium is het gehalte aan cadmium van deze monsters gescreend met behulp van de techniek Röntgen Fluorescentie Spectrometrie (XRF). Het cadmiumgehalte van de cadmiumhoudende monsters is nadien bepaald middels INAA door het IRI of ECN.

2.2.4 Rondzendmonsters

Begin oktober 1998 zijn de volgende drie kunststofmonsters ontvangen van het I.I.S. voor deelname aan het ringonderzoek voor de analyse van cadmium in kunststof:

- 9836, een groene dunne folie, vierkante stukjes van circa 4 x 4 cm
- 9837, een oranje dunne folie, vierkante stukjes van circa 4 x 4 cm
- 9838, een oranje, hard materiaal, ± 2 mm dik, bestaand uit onregelmatige stukjes van 2 cm en kleiner

Twee van deze monsters hebben een pvc matrix, echter onbekend is welke monsters dit zijn.

2.3 Chemicaliën

- Water; Milli-Q kwaliteit
- Salpeterzuur; 65%; Merck, artikelnr. 1.00456; pro analysi
- Zwavelzuur; 95-97%; Merck, artikelnr. 1.00731; pro analysi; max. 0.000002% Cd
- Waterstofperoxide; 30%; Merck, artikelnr. 1.07209; pro ; max. 0.000001% Cd
- Standaard Cd; 1000 $\mu\text{g/ml}$ in 2% HNO_3 ; Perkin Elmer

2.4 Methoden

Zoals is vermeld in de inleiding moet de methode voor de ontsluiting en de analyse van cadmium in kunststofmonsters worden ontwikkeld conform de prEN 1122: een natte ontsluiting van kunststof gevolgd door een cadmiumanalyse met behulp van AAS.

Methode B uit prEN 1122 laat de mogelijkheid om de ontsluiting van kunststof-monsters uit te voeren door verhitting met zwavelzuur en waterstofperoxide middels open-microwave destructie. Tijdens dit onderzoek is gebruik gemaakt van de open-microwave oven "Star System6TM". De voordelen van dit systeem zijn:

- Uitvoering van destructies onder geprogrammeerde condities (temperatuur).
- Geen problemen door, per monster sterk kunnen wisselende, drukopbouw zoals bij gesloten microwave-systemen.

- Toediening van de reagentia tijdens een destructieprogramma door middel van een reagenspompunit. Dit geeft een verminderde kans op contaminatie en is veiliger voor het uitvoerende laboratoriumpersoneel.
- Afvoer van de destructiedampen door middel van een afzuigstelsel gekoppeld aan een puntafzuiging, zodat er niet in een zuurkast gewerkt hoeft te worden.

Voor de analyse van het gehalte aan cadmium in het destryaat noemt prEN 1122 "ISO 3856/4-1984: Determination of cadmiumcontent - Flame atomic absorption spectroscopic method" [5].

Met behulp van de NEN 6452 [6] en SOPnr.: LAC/M154/02 [7] is op basis van bovengenoemde ISO 3856/4-1984 cadmium in destryaat bepaald met behulp van vlam-AAS. Volgens prEN 1122 moeten de analyses in duplo worden uitgevoerd. Indien deze twee resultaten niet meer verschillen dan 20% (resultaten tussen 10 - 50 mg Cd/kg) of 10% (resultaten tussen 50 - 3000 mg Cd/kg) moet het gemiddelde worden genomen van de duplo-resultaten. Wordt niet aan de eisen voor de duplo-resultaten voldaan dan moet de analyse worden herhaald.

2.4.1 Monstername

Tijdens dit onderzoek is aangenomen dat de kunststofmonsters homogeen zijn wanneer visueel geen inhomogeniteit is waar te nemen.

Voor korrelachtig materiaal (2.2.1 en 2.2.2) is voor een destructie is ongeveer 0.5 g materiaal rechtstreeks in de destructie buis ingewogen.

Bij harde kunststofmonsters (2.2.3 en 2.2.4) die uit grotere delen bestaan zijn enkele stukjes met een metalen beugelzaagje afgezaagd totdat een gewicht van 0.5 g is verkregen. Eerst zijn minimaal twee stukjes afgezaagd en weggegooid om het zaagblad te "reinigen" en een niet gecontamineerd zaagvlak te creëren.

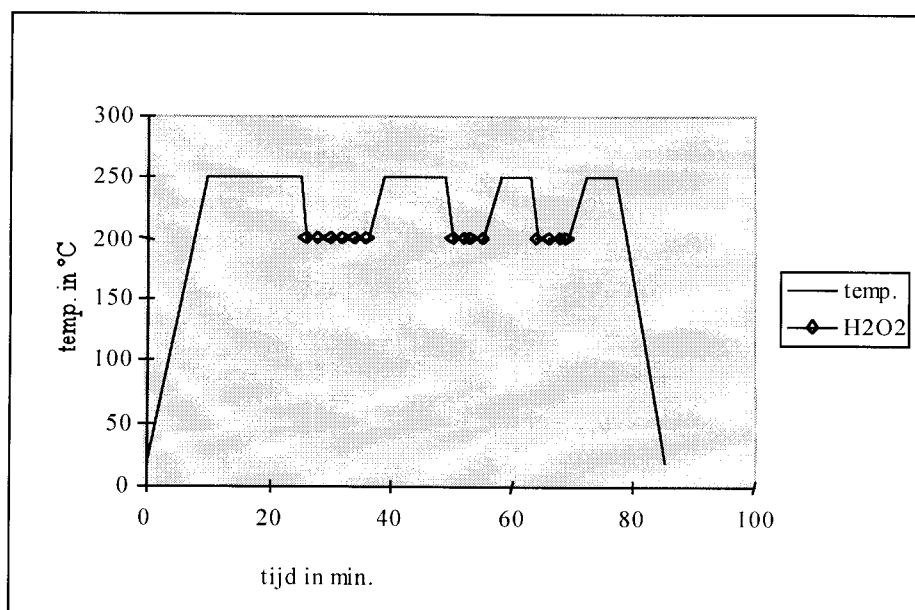
Bij zacht kunststofmateriaal, zoals o.a. folies (2.2.3 en 2.2.4), zijn eveneens eerst twee kleine stukjes afgeknipt en weggegooid om contaminatie te voorkomen. Vervolgens zijn er kleine stukjes afgeknipt en afgewogen in een destructiebuis totdat een gewicht van 0.5 g is verkregen.

N.B.: Voor een goede destructie is het noodzakelijk dat het volledige monster zich op de bodem van de destructiebuis bevindt en niet aan de wanden blijft hangen.

2.4.2 Ontsluiting van kunststofmonsters met behulp van de open-microwave oven “Star System6™”

De temperatuur is de belangrijkste parameter voor een destructie, derhalve wordt de temperatuursregeling van het “Star System6™” gekalibreerd. Deze kalibratie geschiedt middels infrarood sensors met behulp van de kookpunten van de zuren salpeterzuur (121° C) en zwavelzuur (330° C).

Na afloop van een destructie dient de plot van de gemeten temperatuur versus de tijd te worden vergeleken met de geprogrammeerde condities van het destructieprogramma. Op deze wijze kan worden gecontroleerd of de destructies hebben plaatsgevonden onder deze geprogrammeerde condities. Hieronder is het ontwikkelde destructieprogramma voor de ontsluiting van kunststof met het “Star System6™” schematisch weergegeven:



figuur 2. destructie programma “Method B” (analoog aan methode B uit prEN 1122)

Tijdens dit onderzoek is uitgegaan van een inweeg van ca. 0.5 g kunststofmonster rechtstreeks in de kwarts destructiebuisen. Als eerste stap van de destructie wordt 10 ml zwavelzuur in de destructiebuis gepipetteerd. Vervolgens wordt het monster met dit zuur gedurende 15 minuten verhit tot 250° C. In deze stap worden de organische bestanddelen verkoold, waarna bij 200° C door toevoeging van waterstofperoxide oxidatie van het gevormde koolstof plaats vindt.

Indien aan het eind van deze stap het destruaat helder is en na verhoging van de temperatuur tot 250° C helder blijft, mag worden aangenomen dat er geen organische bestanddelen meer in het destruaat aanwezig zijn en is de destructie gereed. Is dit niet het geval, dan moet in een volgende stap weer bij 200° C waterstofperoxide worden toegevoegd gevolgd door een temperatuursverhoging tot 250° C. Dit dient te worden herhaald tot het destruaat helder blijft. Het complete destructieprogramma “Method B” is weergegeven op bijlage 2.

Na de ontsluiting zijn de destruatens aangevuld met water tot 100 ml.

Destructies

De ontwikkeling van destructieprogramma “Method B” is uitgevoerd met behulp van de kunststofmonsters met een bekend cadmiumgehalte, genoemd onder 2.2.1 en 2.2.2. Aan het einde van “stage 7” (stap 7 van het destructieprogramma) was in alle gevallen een helder, kleurloos destruaat aanwezig, al dan niet met een wit neerslag (pp + 30% talk).

De ontwikkelde methode is getoetst aan de hand van de analyse van cadmium in blinde monsters (2.2.3) en analyse van de monsters afkomstig van het ringonderzoek van I.I.S. Vanwege de onbekendheid van de blinde monsters zijn deze 22 monsters eerst in enkelvoud gedestruueerd (serie 1) en zijn de destructies geëvalueerd.

Bij een aantal monsters ontstonden wat vuurverschijnselen (vonken) in “stage 1” waardoor zwarte dampen ontstonden, deze condenseerden tegen de wand van de destructiebuis en in de condensor. Tijdens het verloop van het programma spoelden de condensor en de buiswand in alle gevallen schoon. Aan het einde van het destructieprogramma waren bij een aantal monsters nog wat zwarte deeltjes in het destruaat aanwezig. Ook was het destruaat van een aantal monsters aan het einde van het destructieprogramma niet kleurloos of werd tijdens het afkoelen geel.

Getracht is om de destruatens die aan het einde van programma “Method B” zwarte deeltjes bevatten of niet kleurloos waren met een aanvullend destructieprogramma (herhaling “stage 4 t/m 7” van “Method B”) helder en kleurloos te krijgen. Deze aanvullende destructie had visueel beoordeeld niet veel effect.

Vervolgens zijn deze monsters nogmaals in enkelvoud ontsloten (serie 2), zodat de destructie in duplo is uitgevoerd. Bij deze tweede destructieserie is echter alleen het programma “Method B” uitgevoerd (zonder additionele destructie).

Vergelijking van de analyseresultaten van de monsters gedestruerd in serie 1 met de duplowaarde uit serie 2 geeft geen grote verschillen te zien, zie bijlage 3: tabel “Duploresultaten bepaling cadmium met behulp van vlam-AAS in blinde monsters”.

2.4.3 Bepaling van cadmium in destruataten met behulp van vlam-AAS

De metingen van de cadmiumconcentratie in de destruataten zijn uitgevoerd volgens SOPnr.: LAC/M154/02: “Algemeen voorschrift voor het bepalen van elementgehalten in waterige oplossingen met behulp van vlam-AAS (PE 2100)” met de bijbehorende kwaliteitseisen. De kalibratiestandaarden bevatten resp. 0 -0.5 -1.0 - 1.5 en 2.0 mg Cd/l en 6.6 ml zwavelzuur per 100 ml. De voor de vlam benodigde gassen bestaan uit een lucht/acethyleen-mengsel. De metingen moeten worden uitgevoerd met achtergrondcorrectie en het meetsignaal wordt verkregen door elke meetoplossing in drievoud te meten en deze resultaten te middelen.

Vaststellen van de hoeveelheid zwavelzuur in het destruaat

Voor de meting van elementen met behulp van vlam-AAS in oplossingen die zwavelzuur bevatten, is het vanwege de grote viscositeit van dit zuur van belang te weten hoeveel zwavelzuur de meetoplossing bevat. De kalibratiestandaarden moeten namelijk een vergelijkbare hoeveelheid van dit zuur bevatten, omdat er anders matrixeffecten kunnen ontstaan die de analyseresultaten kunnen beïnvloeden.

Om na te gaan wat de gemiddelde zwavelzuur concentratie in het tot 100 ml aangevulde destruaat is, zijn de volgende zaken bekeken:

- a. Pipetteert de reagenspomp exact 10 ml zwavelzuur:

Door weging van de destructiebuizen voor en na de pipettering van 10 ml zwavelzuur van 80 destructies uit 7 destructieseries blijkt dat $\bar{x} = 9.64$ ml, $s = 0.08$ ml en de RSD = 0.84%. Het feit dat er 0.36 ml zwavelzuur minder is gepipetteerd is zeer waarschijnlijk te wijten aan de viscositeit van het zuur, maar de reproduceerbaarheid is goed.

- b. Verdampt er veel zwavelzuur tijdens de destructie:

Bij 16 blanco-destructies zijn de buizen gewogen nadat het zwavelzuur is gepipetteerd en na afloop van stage 1 (na 15 min. verhitten op 250° C). Het grootste verschil bedroeg - 0.42 g \approx 0.23 ml zwavelzuur. Bij de destructie van een monster wordt met name in deze

stap zwavelzuur verbruikt voor de destructie van dat monster.

Uit deze gegevens kan worden geconcludeerd dat wanneer er zwavelzuur verdwijnt uit een destruaat, dit het gevolg moet zijn van verbruik van dit zuur voor de destructie en niet door verdamping.

- c. Wat is het verbruik aan zwavelzuur tijdens de destructie van kunststofmonsters m.b.v. programma "Method B":

Om dit na te gaan zijn bij verschillende matrices wegingen uitgevoerd direct nadat er zwavelzuur is gepipetteerd voordat er verhitting heeft plaatsgevonden en na afloop van stage 1, na de verhitting van het monster met zwavelzuur. Proefondervindelijk blijkt het globaal verbruik aan zwavelzuur voor de matrices:

pvc	1	ml
pe	3 - 4	ml
ps	1.5	ml
pp Shell	3	ml
pp + 30% talk	2	ml

Indien wordt uitgegaan van een toevoeging per destructie van 9.6 ml zwavelzuur en van het feit dat er geen zwavelzuur verdampt plus een gemiddeld gebruik van 3 ml zwavelzuur per destructie, moet de hoeveelheid zwavelzuur in de kalibratiestandaarden per 100 ml 6.6 ml bedragen om een vergelijkbare zwavelzuurconcentratie te verkrijgen als de destruat.

Eventueel nog optredende matrixeffecten kunnen worden gesignaleerd door van elk te meten destruaat tevens 1:1 verdunning met resp. de meetblanco en de hoogste kalibratiestandaard te meten en het percentage terugvinding te bepalen. In dit onderzoek is van ieder destruaat deze controle op matrixeffecten uitgevoerd.

2.4.4 Berekening van het gehalte aan cadmium in kunststofmonsters

Het gehalte aan cadmium in mg Cd/kg wordt verkregen door de formule:

$$V * \frac{F * C}{M}$$

waarin:

V = eindvolume van het destruaat in ml = 100

F = de verdunningsfactor, indien nodig, gebruikt om het destruaat extra te verdunnen
wanneer de gemeten cadmiumconcentratie in het destruaat buiten het meetbereik valt

C = de gemeten cadmiumconcentratie in mg/l in het destruaat

M = de ingewogen hoeveelheid monster in g.

3. Resultaten

3.1 Validatieparameters

Teneinde de prestatiekenmerken van de methode voor het bepalen van het gehalte aan cadmium in kunststof vast te stellen werden, volgens RIVM-rapportnr. 219101004 [9], de volgende parameters bepaald:

- *aantoonbaarheidsgrens*

gedefinieerd als de laagste concentratie van cadmium in het monster waarvan het meetresultaat nog met een bepaalde onzekerheid kan worden vastgesteld en gekwantificeerd als driemaal de standaarddeviatie van meetresultaten verkregen voor blanco kunststofmonsters.

- *herhaalbaarheidsstandaarddeviatie*

gekwantificeerd als de relatieve standaarddeviatie RSD_r van tenminste 10 meetresultaten van één praktijkmonster, met een verwacht meetresultaat nabij de kritische waarde uit de regelgeving, verkregen uit analyses uitgevoerd onder gelijke omstandigheden in één meetsessie

- *juistheid*

gekwantificeerd als het verschil tussen het (gemiddelde) meetresultaat en de gecertificeerde waarde van het referentiemateriaal. De gecertificeerde waarde is hier ook het meetresultaat van INAA, de primaire methode van het Cadmiumbesluit.

- *reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie*

gekwantificeerd als de relatieve standaarddeviatie RSD_R van tenminste 10 meetresultaten van één praktijkmonster, met een verwacht meetresultaat nabij de kritische waarde uit de regelgeving, waarbij de destructie en de analyses telkens op een andere dag zijn uitgevoerd door hetzelfde laboratorium (binnen-laboratoriumreproduceerbaarheid).

- *terugvinding*

gekwantificeerd als het percentage cadmium dat bij analyse wordt teruggevonden, na toevoeging onder gedefinieerde omstandigheden van een bekende hoeveelheid meetcomponent aan het monster.

3.2 Resultaten van de validatie

Aantoonbaarheidsgrens

De aantoonbaarheidsgrens (A.G.) is bepaald door analyse van 10 blancodestruaten. De gemiddelde waarde bedraagt -0.0004 mg Cd/l met een standaarddeviatie van 0.0030 mg Cd/l.

De A.G. bedraagt 0.01 mg Cd/l.

Het gemiddeld vastgestelde gehalte in de blanco-destruaten is dermate laag, dat bij de analyse van praktijkmonsters het niet nodig is hiervoor te corrigeren.

De A.G. voor de bepaling van het gehalte aan cadmium in kunststof bedraagt, bij een inweeg voor de destructie van ca. 0.5 g en een eindvolume van het destruaat van 100 ml, 2 mg Cd/kg.

Herhaalbaarheidsstandaarddeviatie

Volgens RIVM-rapportnr. 219101004 [9], dient de herhaalbaarheidsstandaarddeviatie getoetst te worden met praktijkmonsters met een verwachte meetwaarde nabij de kritische waarde uit de regelgeving. Het gecertificeerde monster VDA no.001 met een gehalte aan cadmium van gemiddeld 40.3 mg Cd/kg voldoet aan deze eis.

Dit monster is op één dag in twee destructieseries in 11-voud gedestruerd en het gehalte aan cadmium is in één meetserie bepaald, dit alles uitgevoerd door één persoon.

Het gemiddelde gehalte aan cadmium bedraagt 38.3 mg/kg en de standaarddeviatie (s_r) 0.7 mg/kg. De relatieve standaarddeviatie (RSD_r) bedraagt 1.8% . Bij de verhoogde kritische waarde zal de relatieve standaarddeviatie gelijk of kleiner zijn.

Reproduceerbaarheidstandaarddeviatie

De reproduceerbaarheid is getest als binnenlaboratorium-reproduceerbaarheid. Daar volgens RIVM-rapportnr. 219101004 [9], ook een praktijkmonster met een verwachte meetwaarde nabij de kritische waarde uit de regelgeving gebruikt dient te worden, is het gecertificeerde monster VDA no.001 op verschillende dagen, in 14 afzonderlijke destructie- en meetseries, resp. gedestruerd en geanalyseerd met telkens nieuw aangemaakte kalibratiestandaarden. Tijdens dit onderzoek was het niet mogelijk om verschillende mensen deze analyses te laten uitvoeren.

Het gemiddelde gehalte aan cadmium bedraagt thans 40.1 mg /kg en de standaarddeviatie (s_R) 1.5 mg/kg. De relatieve binnenlaboratorium-reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie (RSD_R) voor een monster met een cadmiumgehalte van 40 mg/kg bedraagt derhalve 3.6%.

Terugvinding

Vanwege het feit dat bij pvc monsters tijdens de destructie middels de droge verassing, beschreven in het huidige Cadmiumbesluit, cadmium verloren kan gaan, is nog een aanvullend experiment uitgevoerd om na te gaan of tijdens de destructiemethode "Method B" verlies aan cadmium optreedt:

In duplo is voor de destructie aan twee pvc monsters en 100 µg Cd toegevoegd. Het gehalte aan cadmium van de monsters zonder toevoeging was reeds bekend door analyse middels INAA nl. voor monster "WA-2" <2 mg/kg en voor monster "WB-3" 64.1 mg/kg.

Bij de berekening voor het percentage terugvinding van het monster WA-2 is uitgegaan van een cadmiumgehalte van 0 mg/kg. Het percentage terugvinding voor de duplo's van monster WA-2 bedraagt 93.0% en 94.9%. Voor monster WB-3 bedraagt dit percentage voor de duplo's 96.2% en 99.0%.

Juistheid

Voor het vaststellen van de juistheid is alleen voor de matrix polyetheen gecertificeerd materiaal te verkrijgen, zie 2.2.1. Voor het vaststellen van het percentage terugvinding in deze matrix is als volgt te werk gegaan:

- De gecertificeerde monsters VDA 001 t/m/ 004 zijn in tweevoud gedestruerd en beide destruatens zijn in enkelvoud geanalyseerd met behulp van vlam-AAS.
- De duplo-analyseresultaten zijn gemiddeld omdat voldaan wordt aan de eisen voor duplo-resultaten uit prEN 1122, vermeld in 2.4.
- De afwijking van het analyseresultaat is berekend ten opzichte van de gemiddelde gecertificeerde waarde.

tabel 1. resultaten gecertificeerde monsters VDA 001 t/m 004

monster	gemiddeld analyseres. $\pm 2s$ vlam-AAS mg Cd/kg	gecertificeerde waarde $\pm 2s$ mg Cd/kg	afwijking $\pm 2s$ in %
VDA 001	40.3 \pm 1.5	40.9 \pm 1.2	1.5 \pm 4.6%
VDA 002	71.7 \pm 3.7	75.9 \pm 2.1	5.5 \pm 5.7%
VDA 003	190.0 \pm 9.7	197.9 \pm 4.8	4.0 \pm 5.5%
VDA 004	407.3 \pm 14.7	407 \pm 12	0.1 \pm 4.6%

De afwijkingen van de gecertificeerde waarden zijn niet significant.

Als kwaliteitsborgingspunt voor de analyse van cadmium in destruat is een mengmonster gemaakt door verschillende destruat samen te voegen, te filtreren en te homogeniseren. Bij iedere meetserie is dit monster in duplo geanalyseerd. Na 10 afzonderlijke meetseries is van de gemiddelden van de 10 duplometingen samen het gemiddelde en de standaarddeviatie berekend. Deze meetwaarden zijn ingetekend op een controlekaart (Shewhartkaart) en de waarschuwings- en alarmgrenzen zijn berekend middels resp. $\bar{x} \pm 2s$ en $\bar{x} \pm 3s$. Tijdens dit onderzoek vallen alle gemeten cadmiumconcentraties van dit mengmonster binnen het bereik $\bar{x} \pm 2s$ ($\approx 0.5956 \pm 0.0085$ mg Cd/l).

Meetbereik en lineariteit

Volgens NEN 6452 [6] loopt het werkgebied van de bepaling van cadmium middels vlam-AAS lineair tot 2 mg/l. Het meetbereik van deze analyse ligt tussen de A.G. = 0.01 mg Cd/l en de hoogste kalibratiestandaard (= bovengrens) 2.0 mg Cd/l.

Het meetbereik van de analyse van cadmium in kunststof bedraagt zonder extra verdunning van de destruat 2 - 400 mg Cd/kg. Indien de concentratie aan cadmium in het te meten destruaat groter is dan bovengrens, is dit destruaat zodanig verdund met de standaard 0 mg Cd/l dat de te meten concentratie in het meetbereik valt (gehalten van 3000 mg Cd/kg worden nog goed geanalyseerd).

3.3 Vergelijking van meetresultaten met referentiewaarden

Referentiewaarden zijn verkregen middels INAA-analyses of zijn gecertificeerde waarden van referentiemateriaal.

Voor vergelijking van de referentiewaarden met de AAS-analyseresultaten is uitgegaan van in totaal 31 monsters met een gehalte aan cadmium \geq aantoonbaarheidsgrens INAA, te weten:

- 4 gecertificeerde monsters VDA (2.2.1)
- 8 Wavin-monsters (2.2.2)
- 17 blinde monsters, afkomstig van het Douane Laboratorium (2.2.3)
- 2 monsters uit het ringonderzoek van I.I.S. (2.2.4)

Al deze monsters zijn in tweevoud gedestruerd. Elk destruaat is in enkelvoud geanalyseerd met behulp van vlam-AAS.

Uit vergelijking van de vlam-AAS analyseresultaten met de referentiewaarden van deze monsters blijkt dat per monster het AAS-analyseresultaat tussen -12% en +8% kan verschillen van de referentiewaarde.

Bij de toepassing van regressie volgens ISO 13752 [11, 8.4 *General variance model*] wordt op het niveau van 100 mg Cd/kg een systematische afwijking van $-3 \pm 2.5\%$ berekend. De helling bedraagt 1.01 ± 0.01 . De spreiding rond de lijn wordt gekarakteriseerd door een RSD = 4.8%. Een en ander leidt tot een berekende meetonzekerheid nabij 100 mg Cd/kg van 13% (zekerheid 99% enkelzijdig).

De duploresultaten van de blinde monsters zijn weergegeven in bijlage 3.

De vergelijking van de AAS-analyseresultaten van de Wavin-monsters en de blinde monsters met de INAA-resultaten staan vermeld in resp. bijlage 4 en 5.

Opmerking:

Bij toetsing van de duplo-analyseresultaten van deze monsters aan de eisen uit prEN 1122, vermeld in 2.4, bleek alleen monster 983R97.1 (polypropyleen, serie 2.2.3) niet te voldoen aan deze eisen. Het verschil in duplowaarden was erg groot, nl. 356 en 54 mg Cd/kg. Vervolgens is dit monster, een stuk van een kunststof kleeerhanger, extra op vier verschillende plaatsen bemonsterd en gedestrueerd. De analyseresultaten bedragen thans 52.4 - 52.2 - 51.4 en 51.9 mg Cd/kg. In vergelijking met deze analysegegevens wijkt het gehalte van 356 mg Cd/kg erg af. Een verklaring voor dit verschijnsel kan contaminatie zijn, echter dit is de enige maal tijdens dit onderzoek dat dit zich heeft voorgedaan.

3.4 Ringonderzoek

Zoals in 2.2.4 wordt beschreven, is met onderstaande monsters deelgenomen aan een ringonderzoek van het I.I.S. voor de bepaling van het cadmiumgehalte in kunststof.

In totaal hebben 38 laboratoria, afkomstig uit Europa en Azië, deelgenomen aan dit onderzoek. De gebruikte technieken van de verschillende deelnemers zijn AAS (vlam en grafietoven), ICP-AES, ICP-MS, INAA en XRF.

Analyse LAC/vlam-AAS

De monsters zijn in tweevoud, in afzonderlijke series gedestrueerd. De destruataten zijn in enkelvoud geanalyseerd en deze waarden zijn gemiddeld daar voldaan wordt aan de eisen voor duploresultaten beschreven in prEN 1122 (2.4).

Door onderstaande test is vastgesteld welke monsters pvc-houdend zijn:

Smelt een klein gedeelte van een kunststofmonster aan een gloeiende koperdraad en houd deze vervolgens weer in een vlam. Pvc-houdend materiaal doet de vlam groen kleuren.

Resultaten

In onderstaande tabel zijn de analyseresultaten uit het ringonderzoek verkregen door middel van INAA en LAC/vlam-AAS weergegeven.

tabel 2. resultaten ringonderzoek I.I.S. oktober 1998

Analyseresultaten Cadmium in kunststof in mg/kg						
monster- code	INAA	LAC/vlam- AAS	gemiddelde waarde ringonderzoek		afwijking LAC/vlam- AAS t.o.v. gem. ring- onderzoek	afwijking LAC/vlam-AAS t.o.v. INAA
9836	263	262	260	n = 35	+0.8 %	-0.4 %
9837	1.94	<2	1.66	n = 23	OK	OK
9838	3240	3316	3181	n = 35	+4.2 %	+2.3 %

Volgens de methode met de gloeiende koperdraad is vastgesteld dat de monsters 9836 en 9837 pvc-houdend zijn en monster 9838 niet. Deze resultaten komen overeen met de gegevens van het I.I.S.

De analyseresultaten van de drie toegezonden monsters uit het ringonderzoek zijn weergegeven middels kopieën uit het I.I.S. rapport IIS98P01X [10] op de bijlagen 7, 8 en 9 (INAA: lab1126 en LAC vlam-AAS: lab1130). Tevens wordt hier per monster de verdeling van de analyseresultaten van de verschillende laboratoria in een diagram weergegeven.

Evaluatie van de analysegegevens LAC/vlam-AAS

De analyseresultaten van het gehalte aan cadmium in de rondzendmonsters bepaald met behulp van vlam-AAS door RIVM/LAC komen goed overeen met de INAA-resultaten en de gevonden gemiddelde waarden van het ringonderzoek.

Evaluatie door I.I.S. van de gebruikte methoden:

- Eén deelnemer gebruikte de INAA-methode. Deze resultaten komen goed overeen met de gevonden gemiddelde gehalten aan cadmium in de ringmonsters.
- Twee deelnemers gebruikten de methode ASTM F963, een methode bedoeld voor de bepaling van metalen in speelgoed. Deze methode blijkt niet geschikt voor de bepaling van het gehalte aan totaal cadmium in kunststof.
- Drie deelnemers hebben goede analyseresultaten verkregen middels XRF.
- Negen deelnemers hebben de cadmiumanalyses uitgevoerd op basis van prEN 1122. In het algemeen werden goede resultaten verkregen met uitzondering van de resultaten van twee laboratoria.
- De meeste overige deelnemers gebruikten “huismethoden” gebaseerd op een ontsluiting met zuur (18 maal, soms gebruikmakend van een microwave-oven) of verassing (3 maal). De diversiteit in deze methoden was erg groot en er kon geen relatie worden gevonden tussen de gebruikte methode en de kwaliteit van de analyseresultaten.

Conclusies van I.I.S. t.a.v. het ringonderzoek

- De gemiddelde concentraties gevonden voor de positieve monsters 9836 en 9838 komen beide goed overeen met de analyseresultaten verkregen middels de techniek INAA, die beschouwd wordt als één van de primaire methoden [1]. Dit betekent dat de gevonden gemiddelden met vertrouwen kunnen worden gebruikt.
- De spreiding in de analyseresultaten is betrekkelijk groot, waarschijnlijk veroorzaakt door het grote aantal verschillende methoden.

4. Conclusies

De bepaling van het gehalte aan cadmium in kunststof voor de matrices polypropyleen, polystyreen, abs, pvc, polyethyleen en polyamide is gebaseerd op ontsluiting met open-microwave destructie en analyse middels vlam-AAS. De methode is één van de mogelijke uitvoeringsvormen van prEN 1122.

De meetonzekerheid van de methode bedraagt 13% (zekerheid 99%, enkelzijdig). De meetonzekerheid is ruim binnen de voorgestelde maximaal toelaatbare waarde van 50% voor de toetsing van de kritische waarde van 100 mg/kg.

De specifieke prestaties van de methode zijn als volgt:

- De aantoonbaarheidsgrens voor de bepaling van cadmium in kunststof bedraagt 2 mg/kg, bij een inweeg voor destructie van 0.5 g en een eindvolume van het destryaat van 100 ml.
- De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie, (RSD_r) voor een monster met een cadmiumgehalte van 40 mg/kg bedraagt 1.8%.
- De relatieve binnenlaboratorium-reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie (RSD_R) voor een monster met een gehalte aan cadmium van 40 mg/kg bedraagt 3.6%.
- Additie van 100 μ g Cd voor de destructie van één cadmiumvrij en één cadmiumhoudend pvc monster geeft een percentage terugvinding van resp. 94% en 98%
- De analyseresultaten verkregen middels vlam-AAS in gecertificeerd polyethyleen geven een maximaal verschil van -5% t.o.v. de referentiewaarden.
- Vergelijking van analyseresultaten verkregen door vlam-AAS t.o.v. INAA-resultaten laat per monster een afwijking zien in de range van -12% tot +8 %.
- De analyseresultaten van de twee cadmiumhoudende monsters uit het ringonderzoek middels vlam-AAS wijken resp. 1% en 4% af ten opzichte van het gemiddelde resultaat van het ringonderzoek.
Het gemiddelde analyseresultaat van het niet cadmiumhoudende monster uit dit ringonderzoek bedraagt 1.66 mg Cd/kg. Ook voor dit monster wordt middels vlam-AAS een correct gehalte verkregen, nl. <2 mg Cd/kg.
- Het percentage terugvinding ter controle op de aanwezigheid van matrixeffecten bedraagt voor alle geanalyseerde monsters van de hierboven genoemde matrices $100 \pm 6\%$.

5. Generiek analysevoorschrift

Ten behoeve van de regelgeving is een analysevoorschrift uitgewerkt dat is gebaseerd op een generieke omschrijving van het analyseproces aangevuld met prestatie-eisen ten aanzien van het proces en het analyseresultaat. De opzet heeft tot doel om het spectrum van de bestaande infrastructuren van laboratoria zoveel mogelijk op te nemen in het voorschrift, echter onder de voorwaarde dat wordt voldaan aan expliciete prestatie-eisen. Het voorschrift is opgenomen in bijlage 10.

Literatuur

1. “Regeling vaststellingsmethode cadmiumgehalte van producten”, Cadmiumbesluit Wet milieugevaarlijke stoffen (Stb 1990, 538).
2. Aalbers TG. Achtergronddocument voor het Cadmiumbesluit Wet milieugevaarlijke stoffen. Monsterneming, monstervoorbereiding en analyse. RIVM-rapport 74870221. Bilthoven, juni 1990.
3. Ontwerp NEN-EN 1122. Bepaling van cadmium in kunststoffen met de natte-ontsluitingsmethode. Brussel, april 1995.
4. Operation Manual Star System 2™ and Star System 6™. CEM Corporation, Matthews, North Carolina 28106. Copyright 1996.
5. ISO 3856/4-1984. Paints and varnishes - Determination of “soluble” metal content- Part4: Determination of cadmium content- Flame atomic absorption spectrometric method and polarographic method.
6. NEN 6452. Bepaling van het gehalte aan cadmium met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie. Rijswijk, september 1980.
7. SOPnr.: LAC/M154/02. Algemeen voorschrift voor het bepalen van elementgehalten in waterige oplossingen met behulp van vlam-AAS (PE 2100). RIVM. Bilthoven, oktober 1995.
8. SOPnr.: LAC/P17702. Richtlijnen voor interne kwaliteitsbeheersing met controlekaarten. RIVM. Bilthoven, maart 1996.
9. Van de Wiel HJ, van Rooij MAFP, Janssens H. Prestatiekenmerken voor meetmethoden. RIVM rapportnr. 219101004. Bilthoven, november 1994.
10. Results of Proficiency Test Cadmium in Plastics October 1998. Institute for Interlaboratory Studies, report: IIS98P01X. Dordrecht, november 1998.
11. ISO 13752-1998. Air quality - Assessment of uncertainty of a measurement method under field conditions using a second method as reference.

Bijlage 1 Verzendlijst

- 1-5 Ir. P.J. Verkerk, Hoofdinspecteur Milieuhygiëne
- 6 Dr.Ir. B.C.J. Zoeteman, plv. Directeur-Generaal Milieubeheer
- 7 Dr. F.J. Kesselaar, Hoofdinspectie Milieuhygiëne, afd. Handhaving
- 8 Ir. J.P. Cornet, Hoofdinspectie Milieuhygiëne afd. Handhaving
- 9 Ing. A.J. Ligthart, Hoofdafdeling Milieuhygiëne, afd. Handhaving
- 10 Drs. C. Nauta, Hoofdinspectie Milieuhygiëne, afd. Handhaving
- 11 Dr. C.J.M. van den Bogaard, Hoofdinspectie Milieuhygiëne, afd. Strategie, Planning and Control
- 12-16 Dr. J.H. Dewaide, Inspecteur Inspectie Milieuhygiëne Zuid te Eindhoven
- 17-21 Mr. J. Tesink, Inspecteur Inspectie Milieuhygiëne Noord te Groningen
- 22-26 Dr.Ir. J.F. van Kessel, Inspecteur Inspectie Milieuhygiëne Oost te Arnhem
- 27-31 Ir. A.H. Bussemaker, Inspecteur Inspectie Milieuhygiëne Noord-West te Haarlem
- 32-36 Ir. W. Klein, Inspecteur Inspectie Milieuhygiëne Zuid-West te Rijswijk
- 37 Drs. F.O. Dorgelo DGM/SVS/S
- 38 Mr. J.K.B.H. Kwisthout DGM/IBPC/P
- 39 Drs. G.J. Sluis, directeur Douane Laboratorium te Amsterdam
- 40 Drs. W.J. Schipper Douane Laboratorium te Amsterdam
- 41 Ing. M.J.M. de Beurs Douane Laboratorium te Amsterdam
- 42 Gerechtelijk laboratorium, Ministerie van Justitie te Rijswijk
- 43 Dr. R.G. Visser, Institute for Interlaboratory Studies te Dordrecht
- 44 Depot Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 45 Directie RIVM
- 46 Dr.ir. G. de Mik
- 47 Dr. J.A. Hoekstra
- 48 Drs. H. Verhagen
- 49 Dr. P. van Zoonen
- 50 Ir. J.J.G. Kliest
- 51 Dr. T.G. Aalbers
- 52 A.A.J. Cornelissen
- 53-56 Auteurs
- 57 SBD/Voorlichting & Public Relations
- 58 Bureau rapportenregistratie
- 59 Bibliotheek RIVM
- 60-80 Bureau Rapportenbeheer
- 80-100 Reserve exemplaren

Bijlage 2

Weergave destructieprogramma "Method B"

METHOD NAME: METHOD B
prEN1122 GLASS

INITIAL REAGENT ADDITIO

ADDITION	REAGENT	VOLUME	ALIQUOTS
1	H2SO4	10.0mL	10.0mL

METHOD STAGE

STAGE	RAMP TIME	TARGET TEMP.	TIME AT TEMP.	REAGENT	VOLUME	ALIQUOTS	ADD . STAR'
1	10:00	250C	15:00	None	0.0mL	0.0mL	No
2	0:00	200C	10:00	H2O2	20.0mL	1.0mL	No
3	3:00	250C	10:00	None	0.0mL	0.0mL	No
4	0:00	200C	5:00	H2O2	5.0mL	1.0mL	No
5	3:00	250C	5:00	None	0.0mL	0.0mL	No
6	0:00	200C	5:00	H2O2	5.0mL	1.0mL	No
7	3:00	250C	5:00	None	0.0mL	0.0mL	No

Bijlage 3

Tabel: "Duploresultaten bepaling cadmium met behulp van vlam-AAS in blinde monsters"

gegevens Lab. Douane				gehalte aan cadmium in mg/kg bepaald door LAC/RIVM met behulp van vlam-AAS			
nr.	code L. D.	matrix	omschrijving	serie 1	serie 2	gem.	te rapp.
1	10106R98	polypropyleen	groene emmer	-0.1	0.3	0.1	< 2
2	983R97.1	polypropyleen	roodbruine klerhanger	356.3	54.2	205.3	*)
3	5369A97	polypropyleen	wit massagebad	86.8	90.7	88.8	88.8
4	10204A97	polypropyleen	zwart tel. snoer	363.5	348.6	356.1	356.1
5	9112R98	polystyreen/abs	doorzichtige houder	-0.1	0.0	-0.1	< 2
6	2929A97	polystyreen/abs	zwarte klerhanger	42.5	43.3	42.9	42.9
7	12269A97	polystyreen/abs	beige boog	166.6	164.0	165.3	165.3
8	2927A98	polystyreen/abs	beige doosje	222.6	218.5	220.6	220.6
9	7845R97	polystyreen/abs	rood opbergbakje	3728.1	3706.7	3717.4	3717
10	7853R98	pvc	d. blauwe kledinghoes	2.2	0.9	1.6	< 2
11	2910R97	pvc	groen zwembad	45.7	43.6	44.7	44.7
12	1809R97	pvc	zwarte vloertegel	111.2	111.7	111.5	111.5
13	2912R97	pvc	rood luchtbed	350.0	356.3	353.2	353.2
14	16799R97	pvc	doorzichtige schort	734.8	707.1	721.0	721
15	9893R98	polyamide	roze kabelbinder	-0.9	-0.2	-0.6	< 2
16	7410A97	polyamide	schaar grijs	51.5	51.9	51.7	51.7
17	562T97	polyamide	blauw deel sandaal	304.0	298.6	301.3	301.3
18	6360A97	polyamide	rode rem kindervagen.	815.1	791.4	803.3	803
19	10214A97	polyamide	rode rem kindervagen.	1329.6	1332.9	1331.3	1331
20	10166R98	polyethyleen	rode bak	0.4	0.0	0.2	< 2
21	11078A97	polyethyleen	rode slang	177.0	172.3	174.7	174.7
22	7184R97	polyethyleen	rode bak	1291.2	1322.0	1306.6	1306

*) heranalyse i.v.m. het niet voldoen aan de duplo-eisen volgens prEN 1122

2	983R97.1	polypropyleen	pp2A	52.4
2	983R97.1	polypropyleen	pp2B	52.2
2	983R97.1	polypropyleen	pp2C	51.4
2	983R97.1	polypropyleen	pp2D	51.9
gemiddeld / te rapporteren				52.0

Bijlage 4

Tabel: “Wavin-monsters : Vergelijking analyseresultaten middels vlam-AAS met INAA-resultaten”

matrix	code	INAA / IRI	Vlam-AAS / RIVM/LAC	
		mg Cd/kg gemiddelde waarde van 8 batches in enkelvoud	mg Cd/kg gemiddelde waarde van een duplo analyse	afwijking LAC/vlam- AAS t.o.v. INAA in %
pvc	WA-2	<1	<2	
pvc	WB-3	72	64.1	-11.0
pvc	WC-4	143	130.5	-8.7
ps	ps0-3	<1	<2	
ps	ps50-2	62	57.7	-6.9
ps	ps100-5	120	115.4	-3.8
ppShell HMA6100	ppShell0-7	<1	<2	
ppShell HMA6100	ppShell50-6	60	61.9	+3.2
ppShell HMA6100	ppShell100-6	116	117.4	+1.2
pp + 30% talk	pptalk0-3	<7	<2	
pp + 30% talk	pptalk50-8	63	64.0	+1.6
pp + 30% talk	pptalk100-1	123	120.6	-2.0

Bijlage 5

Tabel: "Blinde monsters: Vergelijking analysesresultaten middels vlam-AAS met INAA-resultaten"

gegevens Lab. Douane				Analysesresultaten RIVM/LAC		
nr.	code L. D.	matrix	omschrijving	INAA IRI/ECN gehalte aan Cd in mg/kg	ontsl./AAS gehalte aan Cd in mg/kg	afwijking vlam-AAS t.o.v. INAA in %
1	10106R98	polypropyleen	groene emmer	-	< 2	
2	983R97.1	polypropyleen	roodbruine kleeerhanger	56.0	52.0	-7.1
3	5369A97	polypropyleen	wit massagebad	88.2	88.8	+0.7
4	10204A97	polypropyleen	zwart tel. snoer	373.0	356.1	-4.5
5	9112R98	polystyreen/abs	doorzichtige houder	-	< 2	
6	2929A97	polystyreen/abs	zwarte kleeerhanger	46.4	42.9	-7.5
7	12269A97	polystyreen/abs	beige boog	172.0	165.3	-3.9
8	2927A98	polystyreen/abs	beige doosje	244.0	220.6	-9.6
9	7845R97	polystyreen/abs	rood opbergbakje	3500	3717	+6.2
10	7853R98	pvc	d. blauwe kledinghoes	-	< 2	
11	2910R97	pvc	groen zwembad	50.9	44.7	-12.2
12	1809R97	pvc	zwarte vloertegel	103.0	111.5	+8.3
13	2912R97	pvc	rood luchtbed	342.0	353.2	+3.3
14	16799R97	pvc	doorzichtige schort	780.0	721	-7.6
15	9893R98	polyamide	roze kabelbinder	-	< 2	
16	7410A97	polyamide	schaar grijs	55	51.7	-6.0
17	562T97	polyamide	blauw deel sandaal	308	301.3	-2.2
18	6360A97	polyamide	rode rem kinderwagen	763	803	+5.2
19	10214A97	polyamide	rode rem kinderwagen	1281	1331	+3.9
20	10166R98	polyethyleen	rode bak	-	< 2	
21	11078A97	polyethyleen	rode slang	167.0	174.7	+4.6
22	7184R97	polyethyleen	rode bak	1300.0	1307	+0.5

Bijlage 6

Aanvraag onderzoek opdrachtgever

ir. J.P. Cornet
Hoofdinspectie Milieuhygiëne, Hoofdafd. Handhaving Milieuwetgeving
Postbus 30945, ipc 681
2500 GX Den Haag

Bilthoven : maandag, 16 februari, 1998
Vraagnr. : 581 (1427)
Projectnr. : 609021

N.a.v. uw vraag van zijn de volgende afspraken met u overeengekomen:

Uw vraag:

ontwikkeling voorbereidingsmethode voor ontsluiting Cd uit kunststof door middel van open magnetronontsluiting.

Voorlopige afspraken:

Na fiat van de opdrachtgever zal een werkplan worden opgesteld, waarin de werkzaamheden, de benodigde inzet en het tijdsplan zullen worden gespecificeerd. Dit zal ter goedkeuring aan de opdrachtgever worden verzonden. Pas na goedkeuring van het werkplan zal met de activiteiten worden begonnen.

Gewenste datum van rapportage:

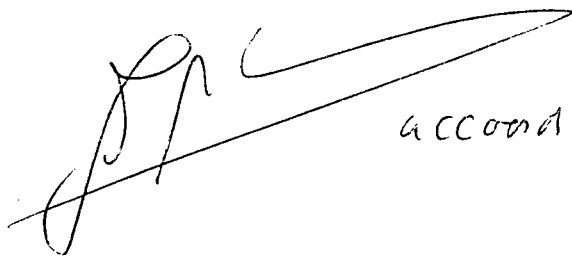
Geschatte tijdsinzet in mensdagen:

Geschatte tijdsinzet in uren:

Indien u zich in de bovenstaande formuleringen van de vraag en de afspraken kunt vinden verzoek ik u vriendelijk een geparafeerd afschrift van deze brief aan mij terug te zenden.

Met vriendelijke groeten
Hoofd Inspectieonderzoek
en Milieuongevallendienst

ir. J.J.G. Kliest



accord

Bijlage 7

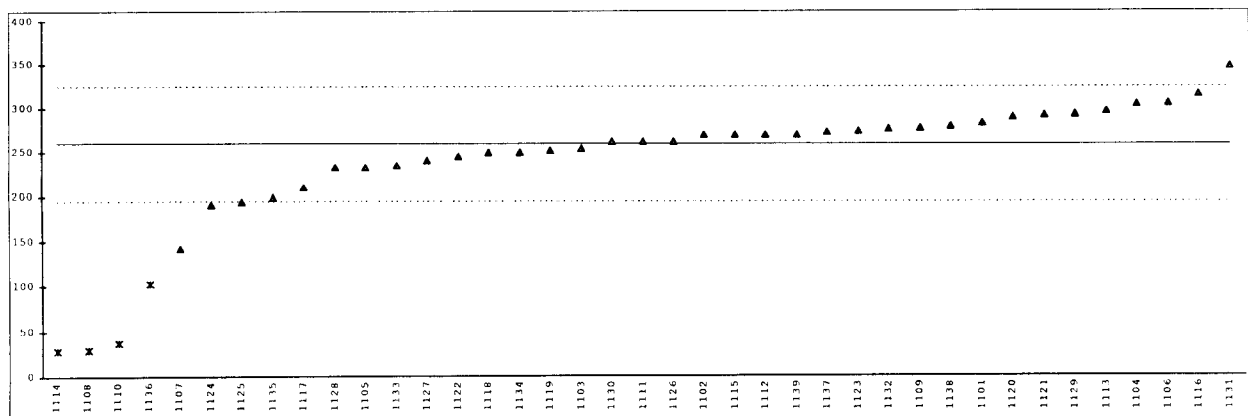
Weergave analyseresultaten monster 9836 uit ringonderzoek I.I.S. oktober 1998

Determination of total cadmium as Cd on sample 9836; results in mg/kg

lab	method	value	mark	Z(targ)	remarks
1101	prEN1122:95	283.4		0.98	
1102	in house	270		0.41	duplicate analyses
1103	XRF	255.1		-0.23	
1104	ENV1122:95	305		1.91	
1105	in house	233.13		-1.18	
1106	in house	307		2.00	
1107	in house	142		-5.09	
1108	in house	28.87	DG(0.01)	-9.96	
1109	in house	278		0.75	two RM's used
1110	ASTM F963	37.45	G(0.01)	-9.59	
1111	prEN1122:93	262		0.06	
1112	in house	270		0.41	clear solution after digestion
1113	ISO3826:93	297.00		1.57	
1114	ASTM F963	28.48	DG(0.01)	-9.98	first reported 47.67
1115	XRF	270		0.41	
1116	ENV1122	317		2.43	triplicate analyses
1117	in house	210		-2.17	
1118	in house	250		-0.45	
1119	in house	252		-0.37	method was intended for foods
1120	in house	291		1.31	
1121	XRF	293		1.40	
1122	in house	245.15	C	-0.66	first reported 183.16; duplicate analyses
1123	in house	274.5		0.60	
1124	in house	190		-3.03	sample not fully destructed
1125	prEN1122:95	194		-2.86	
→ 1126	INAA	263		0.11	
1127	in house	241		-0.84	
1128	prEN1122:95	233.04		-1.18	
1129	in house	294		1.44	
→ 1130	prEN1122:95	262		0.06	
1131	ENV1122:95	348.60		3.79	
1132	in house	276.7		0.70	
1133	in house	236		-1.05	
1134	H.Pharm.P6	250.59		-0.43	
1135	in house	198		-2.69	triplicate analyses
1136	in house	103	G(0.05)	-6.77	
1137	MEMO 34	274.21	C	0.59	first reported 10.25
1138	ENV1122:95	281		0.88	
1139	in house	270		0.41	

Only prEN1122 data:

normality	OK	OK
n	35	9
outliers	4	0
mean (n)	260	276
st.dev. (n)	40.1	45.9
R(calc.)	112	128
R(prEN1122)	65	69



Bijlage 8

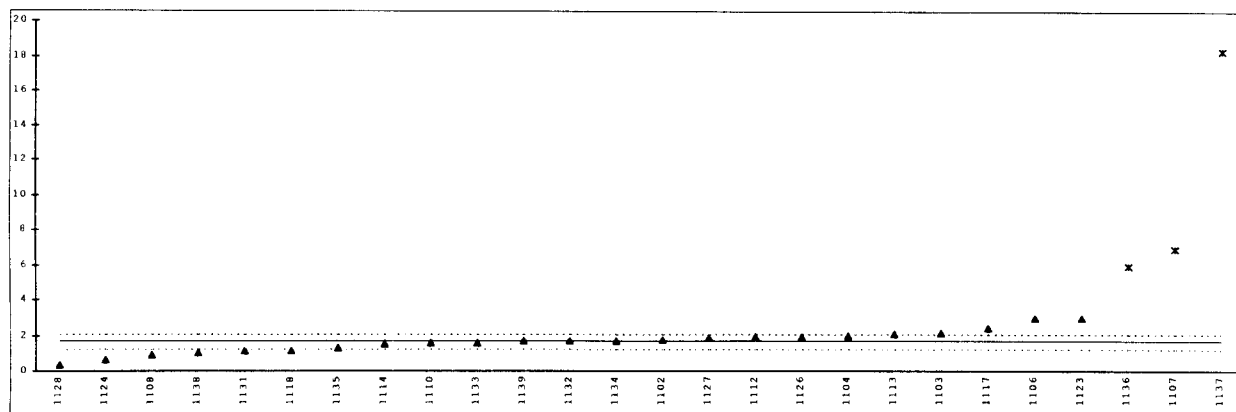
Weergave analyseresultaten monster 9837 uit ringonderzoek I.I.S. oktober 1998

Determination of total cadmium as Cd on sample 9837; results in mg/kg

lab	method	value	mark	Z(targ)	remarks
1101	prEN1122:95	< 10		----	
1102	in house	1.76		0.65	duplicate analyses
1103	XRF	2.135		3.17	
1104	ENV1122:95	2		2.26	
1105	in house	< 4.96		----	LOD = 0.01 ug/ml
1106	in house	3		8.99	
1107	in house	7	G(0.01)	35.92	
1108	in house	0.9093		-5.08	
1109	in house	< 2		----	two RM's used
1110	ASTM F963	1.58		-0.57	
1111	prEN1122:93	< 10		----	
1112	in house	1.9		1.59	clear solution after digestion
1113	ISO3826:93	2.07		2.73	
1114	ASTM F963	1.54		-0.83	
1115	XRF	< 10		----	
1116	ENV1122	< 2.15		----	triplicate analyses
1117	in house	2.4	C	4.95	first reported 30
1118	in house	1.1		-3.80	
1119	in house	< 10		----	method was intended for foods
1120	in house	< 0.1		----	LOD = 0.1 mg/kg
1121	XRF	< 5		----	
1122	in house	0	C	----	first reported 1.26; duplicate analyses
1123	in house	3.00		8.99	
1124	in house	0.63		-6.96	sample not fully destructed
1125	prEN1122:95	< 5		----	
→ 1126	INAA	1.94		1.86	
1127	in house	1.84		1.18	
1128	prEN1122:95	0.36		-8.78	
1129	in house	< 2		----	LOQ = 2 mg/kg
→ 1130	prEN1122:95	< 2		----	
1131	ENV1122:95	1.10		-3.80	
1132	in house	1.7		0.24	
1133	in house	1.60		-0.43	
1134	H.Pharm.P6	1.707		0.29	
1135	in house	1.32		-2.32	triplicate analyses
1136	in house	6	G(0.01)	29.19	
1137	MEMO 34	18.3	G(0.01):C	111.98	first reported 4.99
1138	ENV1122:95	1		-4.47	
1139	in house	1.68		0.11	

Only prEN1122 data:

normality	OK	unknown
n	23	4
outliers	3	0
mean (n)	1.66	1.12
st.dev. (n)	0.652	0.675
R(calc.)	1.83	1.89
R(prEN1122)	0.42	0.28



Bijlage 9

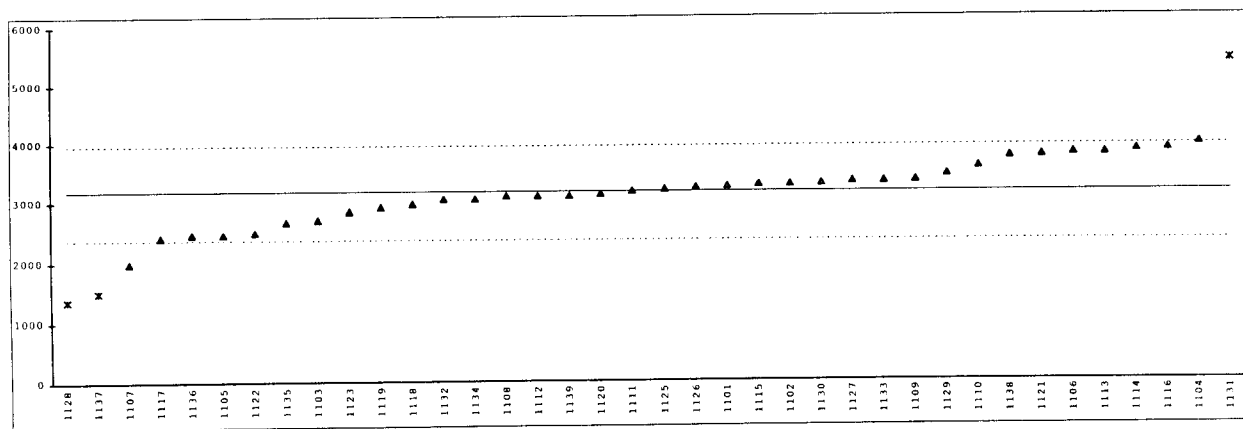
Weergave analyseresultaten monster 9838 uit ringonderzoek I.I.S. oktober 1998

Determination of total cadmium as Cd on sample 9838; results in mg/kg

lab	method	value	mark	Z(targ)	remarks
1101	prEN1122:95	3270		0.31	
1102	in house	3300		0.42	duplicate analyses
1103	XRF	2705.25		-1.67	
1104	ENV1122:95	3985		2.83	
1105	in house	2473.72		-2.49	
1106	in house	3827		2.28	
1107	in house	1973		-4.25	
1108	in house	3091	C	-0.32	first reported 1213
1109	in house	3365		0.65	two RM's used
1110	ASTM F963	3600		1.48	
1111	prEN1122:93	3180		0.00	
1112	in house	3100		-0.28	clear solution after digestion
1113	ISO3826:93	3828		2.28	
1114	ASTM F963	3878.16		2.46	
1115	XRF	3300		0.42	
1116	ENV1122	3893.667		2.51	triplicate analyses
1117	in house	2420		-2.68	
1118	in house	2960		-0.78	
1119	in house	2910		-0.95	method was intended for foods
1120	in house	3120		-0.21	
1121	XRF	3785		2.13	
1122	in house	2506.90	C	-2.37	first reported 1475.98; duplicate analyses
1123	in house	2842		-1.19	
1124	in house	----		----	unable to analyse
1125	prEN1122:95	3218		0.13	
→ 1126	INAA	3240		0.21	
1127	in house	3339		0.56	
1128	prEN1122:95	1356.50	GD(0.05)	-6.42	
1129	in house	3466		1.00	
→ 1130	prEN1122:95	3316		0.48	
1131	ENV1122:95	5413.20	G(0.05)	7.86	
1132	in house	3038.3		-0.50	
1133	in house	3340		0.56	
1134	H.Pharm.P6	3045.6		-0.48	
1135	in house	2678		-1.77	triplicate analyses
1136	in house	2460		-2.54	
1137	MEMO 34	1481.2	DG(0.01)	-5.98	first reported 70.399
1138	ENV1122:95	3769		2.07	
1139	in house	3100		-0.28	

Only prEN1122 data:

normality	OK	not OK
n	35	9
outliers	3	0
mean (n)	3181	3489
st.dev. (n)	481	1060
R(calc.)	1348	2967
R(prEN1122)	795	872



Bijlage 10

Generiek voorschrift voor de bepaling van cadmium in kunststof met behulp van atoomspectrometrie na destructie met zwavelzuur en waterstofperoxide

1. Inleiding

Deze methode beschrijft op een generieke wijze de monstervoorbereiding en analyse van cadmium in kunststof en de criteria ervoor. De methode is beproefd voor de matrices polypropyleen, polystyreen, polyvinylchloride, acrylonitril butadien styreen, polyethyleen en polyamide.

2. Referentienormen

- prEN 1122 (1995) : Determination of cadmium in plastics with the method of the wet decomposition.
- ISO 3856/4 (1984) : Paints and varnishes. Determination of "soluble" metal content. Part 4: Determination of cadmium content - Flame atomic absorption spectrometric method and polarographic method.
- ISO 13752 (1998) : Air quality. Assessment of uncertainty of a measurement method under field conditions using a second method as reference.
- NEN 6426 (1995) : Water. Bepaling van 40 elementen met atomaire-emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma.
- NEN 6452 (1980) : Water. Bepaling van het gehalte aan cadmium met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek).
- NEN 6458 (1983) : Water. Bepaling van het gehalte aan cadmium met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (grafietoventechniek).

3. Definitie

3.1 Destructie

Behandeling van het monster met reactieve vloeistoffen met het doel het analyt in oplossing te brengen voor analyse.

3.2 Grijze gebied van de meetmethode

Het bereik van gemeten cadmiumconcentraties waarbij:

- de bovengrens wordt gedefiniëerd als de gemeten concentratie waarbij de kans dat de echte concentratie kleiner of gelijk is aan de kritische waarde 1 % bedraagt;
- de ondergrens wordt gedefiniëerd als de gemeten concentratie waarbij de kans dat de echte concentratie groter of gelijk is aan de kritische waarde 1 % bedraagt;

4. Principe

De organische bestanddelen van kunststofmonsters worden door verhitting met zwavelzuur en waterstofperoxide gedestruëerd waardoor cadmium opgelost. De analyse in het verdund destruaat vindt plaats met vlam-AAS, grafietoven-AAS, ICP-AES of ICP-MS.

5. Reagentia

Het gehalte aan cadmium van de gebruikte reagentia moet zodanig laag zijn, dat het de analyse niet kan beïnvloeden.

5.1 Water, gedemineraliseerd.

5.2 Zwavelzuur (H₂SO₄), 95-97%.

5.3 Waterstofperoxide (H₂O₂), 30%.

5.4 Voorraadstandaard cadmium, 1000 µg/l, minimaal 0.01 mol/l salpeterzuur.

6. Apparatuur/hulpmiddelen

- 6.1 **Instrumenten om monsters te verkleinen;** bv. zaag of schaar en maalapparatuur met een maalgarnituur van een materiaal met verwaarloosbare cadmiumafgifte.
- 6.2 **Vloeibare stikstof.**
- 6.3 **Destructievat;** inert materiaal; bestand tegen temperaturen tot 300° C; verwaarloosbare cadmiumafgifte en cadmiumabsorptie van het materiaal; zodanige constructie dat geen destrukaat verloren gaat o.a. bij toevoeging van reagentia.
- 6.4 **Verhittingsapparatuur;** zodanige constructie dat de destructie veilig en bij een beheerste temperatuur in het gebied tussen 190° en 270° C kan worden uitgevoerd.
- 6.5 **Volumetrisch glaswerk.**
- 6.6 **Analyseapparatuur;** vlam-AAS, grafietoven-AAS, ICP-AES of ICP-MS.

7. Monsters

- 7.1 Indien het monster homogeen is, kan door zagen of knippen het monster zodanig worden verkleind, dat een geschikte inweeg voor de destructie kan worden verkregen.
- 7.2 Wanneer een monster inhomogeen is moet het monster worden vermalen (b.v. cryogeen met behulp van een ultracentrifugaalmolen) en gemengd, voordat de inweeg voor destructie wordt uitgevoerd.

8. Procedure

8.1 Validatie

- 8.1.1 Stel de meetonzekerheid (3.2) van de meetmethode vast alvorens de methode te accepteren voor analyse in het kader van het Cadmiumbesluit.
Bepaal de meetonzekerheid uit de vergelijking van meetresultaten met referentiewaarden voor een representatieve steekproef van tenminste 30 verschillende

praktijkmonsters, bijv. met behulp van ISO 13752. De referentiewaarden zijn de meetresultaten verkregen met INAA, de primaire methode.

Bereken de meetonzekerheid bij 100 mg Cd/kg als de (absolute) waarde van de gemiddelde systematische afwijking vermeerderd met 2,4 maal de standaarddeviatie.

De maximaal toelaatbare meetonzekerheid bedraagt 50% en omvat de subbemonstering, destructie en destruaatanalyse. De hiermee corresponderende maximale omvang van het grijze gebied (3.2) bedraagt 50 - 150 mg Cd/kg.

8.2 Destructie

- 8.2.1 Weeg 0.5 ± 0.1 g van een homogeen of een door maling gehomogeniseerd kunststofmonster af op 0.001 g nauwkeurig (subbemonstering).
- 8.2.2 Voeg aan het analysemonster toe 10 ± 0.5 ml zwavelzuur op 0.1 ml nauwkeurig en zorg ervoor dat het analysemonster zich volledig op de bodem van het destructievat bevindt.
- 8.2.3 Verhit het analysemonster gedurende ten minste 15 minuten bij atmosferische druk bij een temperatuur van $260 \pm 10^\circ\text{C}$.
- 8.2.4 Koel het destruaat tot $200 \pm 10^\circ\text{C}$ en voeg bij deze temperatuur, over een periode van 10 minuten, geleidelijk 20 ± 2 ml waterstofperoxide, bijv. in porties van 1 ml.
- 8.2.5 Verhit het destruaat opnieuw tot $260 \pm 10^\circ\text{C}$ en handhaaf de temperatuur gedurende 10 minuten.
- 8.2.6 Koel het destruaat opnieuw tot $200 \pm 10^\circ\text{C}$ en voeg bij deze temperatuur over een periode van 5 minuten geleidelijk 5 ± 0.5 ml waterstofperoxide.
- 8.2.7 Breng de temperatuur opnieuw gedurende 5 minuten op $260 \pm 10^\circ\text{C}$.
- 8.2.8 Wanneer het destruaat hierna helder is en niet meer donker kleurt, is de destructie gereed. Indien het destruaat nog niet helder is worden de laatste twee stappen zolang herhaald tot het destruaat helder is.
- 8.2.9 Breng, na afkoelen, het destruaat kwantitatief over in een maatkolf van V ml waarin zich reeds water bevindt. Laat de oplossing afkoelen en vul aan tot de maatstreep met water.
- 8.2.10 Verdun afhankelijk van de toe te passen analysetechniek verder met water of met verdund zuur, zodanig dat $\text{pH} \leq 2$.

8.3 Analyse van destruat

De analysetechniek is gebaseerd op vlam-AAS, grafietoven-AAS, ICP-AES of ICP-MS.

8.4 Berekening van het cadmiumgehalte

8.4.1 Bereken het gehalte aan cadmium van elk van de duplobepalingen volgens:

$$\rho = V \frac{F * C}{M}$$

waarin:

ρ = het gehalte aan cadmium in kunststof in mg/kg

F = de verdunningsfactor van het oorspronkelijk in de maatkolf van V ml opgenomen destryaat. F = 1 bij geen verdunning

C = de gemeten cadmiumconcentratie in het (verdunde) destryaat in mg/l

M = de ingewogen hoeveelheid monster in g

V = het volume van de maatkolf waarin het destryaat wordt opgenomen in ml.

8.4.2 Verwerp de bepaling als het verschil tussen duplowaarden groter is dan 10% en het gemiddelde hoger is dan 50 mg Cd/kg.

8.4.3 Verwerp de bepaling als het verschil tussen duplowaarden groter is dan 20% en het gemiddelde hoger is dan 10 en lager dan 50 mg Cd/kg.

8.4.4 Accepteer het cadmiumgehalte van het monster indien de resultaten van de eerstelijnscontrole voldoen aan de eisen (8.6.1-8.6.2).

8.5 Toetsing van het bepaalde cadmiumgehalte aan de kritische waarde

8.5.1 Besluit tot overschrijding bij een meetresultaat boven het grijze gebied (3.2).

8.5.2 Besluit tot onderschrijding bij een meetresultaat beneden het grijze gebied (3.2).

8.5.3 Bij een meetresultaat in het grijze gebied is, met een zekerheid van meer dan 99%, een besluit tot over- of onderschrijding niet mogelijk.

8.6 Kwaliteitsborging

- 8.6.1 Voer per destructieserie tenminste een (enkelvoudige) blancobepaling uit door het achterwege laten van het kunststofmonster, waarbij de meetresultaten van de serie acceptabel zijn, indien het blancoresultaat van het destruaat lager is dan 0,01 mg Cd/l.
- 8.6.2 Voer per destructieserie tenminste een (enkelvoudige) bepaling uit van het gehalte van een referentiemateriaal, waarbij de meetresultaten van de serie acceptabel zijn, indien het verschil tussen meetresultaat en referentiewaarde in percent kleiner is dan de onder 8.1 bepaalde meetonzekerheid in percent. Als referentiewaarde geldt de gecertificeerde waarde of de waarde bepaald met INAA.
- 8.6.3 Neem daar waar mogelijk tenminste eenmaal per jaar deel aan een ringonderzoek en evalueer de resultaten tegen de in 8.1 vastgestelde meetonzekerheid.