

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 7-1: Hexavalent chromium – Presence of hexavalent chromium (Cr(VI)) in
colourless and coloured corrosion-protected coatings on metals by the
colorimetric method**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 7-1: Chrome hexavalent – Présence de chrome hexavalent (Cr(VI)) dans
les revêtements incolores et colorés de protection anticorrosion appliqués sur
les métaux à l'aide de la méthode colorimétrique**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2015 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester. If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'IEC ou du Comité national de l'IEC du pays du demandeur. Si vous avez des questions sur le copyright de l'IEC ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de l'IEC de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

IEC Catalogue - webstore.iec.ch/catalogue

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

IEC publications search - www.iec.ch/searchpub

The advanced search enables to find IEC publications by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...). It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details all new publications released. Available online and also once a month by email.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 30 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in 15 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

More than 60 000 electrotechnical terminology entries in English and French extracted from the Terms and Definitions clause of IEC publications issued since 2002. Some entries have been collected from earlier publications of IEC TC 37, 77, 86 and CISPR.

IEC Customer Service Centre - webstore.iec.ch/csc

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre: csc@iec.ch.

A propos de l'IEC

La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des Normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications IEC

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

Catalogue IEC - webstore.iec.ch/catalogue

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

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

La recherche avancée permet de trouver des publications IEC en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...). Elle donne aussi des informations sur les projets et les publications remplacées ou retirées.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications IEC. Just Published détaille les nouvelles publications parues. Disponible en ligne et aussi une fois par mois par email.

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire en ligne de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 30 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 15 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

Plus de 60 000 entrées terminologiques électrotechniques, en anglais et en français, extraites des articles Termes et Définitions des publications IEC parues depuis 2002. Plus certaines entrées antérieures extraites des publications des CE 37, 77, 86 et CISPR de l'IEC.

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions contactez-nous: csc@iec.ch.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 7-1: Hexavalent chromium – Presence of hexavalent chromium (Cr(VI)) in
colourless and coloured corrosion-protected coatings on metals by the
colorimetric method**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 7-1: Chrome hexavalent – Présence de chrome hexavalent (Cr(VI)) dans
les revêtements incolores et colorés de protection anticorrosion appliqués sur
les métaux à l'aide de la méthode colorimétrique**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 13.020; 43.040.10

ISBN 978-2-8322-2895-1

**Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor.
Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.**

CONTENTS

FOREWORD.....	3
INTRODUCTION.....	5
1 Scope.....	6
2 Normative references	6
3 Terms, definitions and abbreviations	7
3.1 Terms and definitions.....	7
3.2 Abbreviations	7
4 Reagents.....	7
4.1 General.....	7
4.2 Reagents	7
5 Apparatus.....	7
5.1 General.....	7
5.2 Apparatus	7
6 Sampling	8
7 Boiling water extraction procedure.....	8
8 Calibration.....	11
8.1 Permanent calibration instruments	11
8.2 Traditional calibration instruments	11
9 Calculation	11
10 Precision	12
11 Quality assurance and control	12
11.1 Colorimetric instrument performance verification.....	12
11.2 Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ)	12
12 Test report.....	13
Annex A (informative) International inter-laboratory study on corrosion-protected coatings – Data overview	16
Bibliography.....	18
Figure 1 – Screw body and screw head measurements.....	9
Figure A.1 – Concentration of chromium VI based on surface area for all samples.....	16
Figure A.2 – Concentration of chromium VI based on surface area – Expanded view between 0 µg/cm ² to 1 µg/cm ²	17
Table 1 – Comparison to standard solution and interpretation of results.....	11
Table 2 – Student's <i>t</i> values used for calculation of method detection limit (LOD or MDL = <i>t</i> -statistic × standard deviation (sn-1)).....	13
Table 3 – Reporting table.....	14
Table 4 – Example of a completed reporting table.....	15

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES
IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –****Part 7-1: Hexavalent chromium – Presence of hexavalent chromium (Cr(VI))
in colourless and coloured corrosion-protected coatings
on metals by the colorimetric method**

FOREWORD

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

International Standard IEC 62321-7-1 has been prepared by IEC technical committee 111: Environmental standardization for electrical and electronic products and systems.

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

This first edition of IEC 62321-7-1 is a partial replacement of IEC 62321:2008, forming a structural revision and generally replacing informative Annex B.

Future parts in the IEC 62321 series will gradually replace the corresponding clauses in IEC 62321:2008. Until such time as all parts are published, however, IEC 62321:2008 remains valid for those clauses not yet re-published as a separate part.

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

FDIS	Report on voting
111/380/FDIS	111/393/RVD

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

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

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

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

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

IMPORTANT – The 'colour inside' logo on the cover page of this publication indicates that it contains colours which are considered to be useful for the correct understanding of its contents. Users should therefore print this document using a colour printer.

INTRODUCTION

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

The use of certain substances (e.g. lead (Pb), cadmium (Cd) and polybrominated diphenylethers (PBDE's)) in electrotechnical products is a source of concern in current and proposed regional legislation.

The purpose of the IEC 62321 series is therefore to provide test methods that will allow the electrotechnical industry to determine the levels of certain substances of concern in electrotechnical products on a consistent global basis.

WARNING – Persons using this International Standard should be familiar with normal laboratory practice. This standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user to establish appropriate safety and health practices and to ensure compliance with any national regulatory conditions.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-7-1:2015

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 7-1: Hexavalent chromium – Presence of hexavalent chromium (Cr(VI)) in colourless and coloured corrosion-protected coatings on metals by the colorimetric method

1 Scope

This part of IEC 62321 describes a boiling water extraction procedure intended to provide a qualitative determination of the presence of hexavalent chromium (Cr(VI)) in colourless and coloured corrosion-protection coatings on metallic samples.

Due to its highly reactive nature, the concentration of Cr(VI) in a corrosion-protection coating can change drastically with time and storage conditions. Since storage conditions prior to sample submission are not often known or provided with the samples, this procedure determines the presence of Cr(VI) based on the levels detected in the coatings at the time of testing. For testing of freshly coated samples, a minimum waiting period of 5 days (after the coating process) is necessary to ensure the coatings have stabilized. This waiting period allows potential post-process oxidation of Cr(III) to Cr(VI) to occur prior to testing.

The presence of Cr(VI) is determined by the mass of Cr(VI) per surface area of the coating, in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. This approach is preferred since corrosion-protection coating weights are often difficult to measure accurately after production. From a coating technology perspective, the industry as a whole has transitioned to either using the non-Cr(VI) based chemistries – where little to no Cr(VI) should be present – or using the traditional Cr(VI) based chemistries – where significant levels of Cr(VI) are present and can be detected reliably. Given this industry shift, the presence or absence of Cr(VI) is often sufficient for compliance testing purposes.

In this procedure, when Cr(VI) in a sample is detected below the $0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ LOQ (limit of quantification), the sample is considered to be negative for Cr(VI). Since Cr(VI) may not be uniformly distributed in the coating even within the same sample batch, a “grey zone” between $0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ and $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ has been established as “inconclusive” to reduce inconsistent results due to unavoidable coating variations. In this case, additional testing may be necessary to confirm the presence of Cr(VI). When Cr(VI) is detected above $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, the sample is considered to be positive for the presence of Cr(VI) in the coating layer.

2 Normative references

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

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

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

ISO 78-2, *Chemistry – Layouts for standards – Part 2: Methods of chemical analysis*

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

3 Terms, definitions and abbreviations

3.1 Terms and definitions

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

3.2 Abbreviations

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

4 Reagents

4.1 General

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

4.2 Reagents

The following reagents shall be used:

- a) 1,5-diphenylcarbazide, analytical reagent grade.
- b) Potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) stock solution: in a glass container, weigh (5.2 a)) and dissolve 0,113 g of $K_2Cr_2O_7$ (analytical reagent grade, dried at 100 °C for 1 h before use) in water (4.2 f)) and dilute with water (4.2 f)) to the mark of a 1,000 ml volumetric flask (5.2 e)). Cap or stopper the container tightly. The shelf life of this solution is one year.
- c) Potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) equivalent comparison standard solutions, 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ and 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$: in this method, the 0,10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ and 0,13 $\mu\text{g}/\text{ml}$ standards are equivalent to 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ and 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectively. Prepare the 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ equivalent comparison standard by pipetting (5.2 f)) 2,5 ml of the $K_2Cr_2O_7$ stock solution (4.2 b)) into a 1,000 ml volumetric flask and dilute to mark. Prepare the 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ comparison standard by pipetting (5.2 f)) 3,3 ml of the $K_2Cr_2O_7$ stock solution (4.2 b)) into a 1,000 ml volumetric flask (5.2 e)) and dilute to mark.
- d) Acetone, analytical reagent grade.
- e) Orthophosphoric acid (H_3PO_4) solution (mass fraction of 75 %), analytical reagent grade.
- f) Water: Grade 1 specified in ISO 3696, which shall be free of interferences.

5 Apparatus

5.1 General

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

5.2 Apparatus

The following items shall be used for the analysis:

- a) Analytical balance with an accuracy of 0,10 mg.
- b) Thermometer or other temperature measurement device capable of measuring up to 100 °C.

- c) Colorimetric instrument: either a spectrophotometer for use at 540 nm providing a light path of 1 cm or longer; or a filter photometer providing a light path of 1 cm or longer and equipped with a greenish-yellow filter having maximum transmittance near 540 nm.
- d) Boiling chips.
- e) Volumetric glassware: Class A or equivalent of acceptable precision and accuracy. Alternative volumetric equipment (e.g. automatic dilutors) with equivalent precision and accuracy can be used.
- f) Assorted calibrated pipettes: Class A glassware or other with equivalent precision and accuracy.
- g) Borosilicate glass or quartz beaker with a volume graduation of 250 ml, or equivalent.
- h) Heating device: capable of maintaining boiling of the extraction solution.
- i) Filter membranes (0,45 μm), cellulose-based or polycarbonate types preferred.
- j) Silicon carbide (SiC) grinding paper with 800 grit size, or equivalent.
- k) Watch glass.

6 Sampling

Samples shall not be stored in environments where oxidation of Cr(III) to Cr(VI) can occur. Samples shall be stored at ambient conditions upon arrival until the start of testing. Ambient conditions are defined as 45 % RH to 75 % RH (relative humidity) and temperature between 15 °C and 35 °C.

In some cases, disassembly or mechanical disjointment may be necessary to obtain samples for testing; refer to IEC 62321-2 for sample preparation.

Prior to the test, the sample surface shall be free of all contaminants, fingerprints and stains. If the surface is coated with thin oil, the oil shall be removed prior to the test by using a clean, soft laboratory wipe wetted with a suitable solvent, or by rinsing the surface with a suitable solvent at ambient temperature. The samples shall not be subject to forced drying at temperature in excess of 35 °C. Treatment in alkaline solutions shall not be performed as corrosion-protection coatings are broken down by alkalis.

If there is a polymer coating on a sample surface, gentle abrasion with a fine grinding paper (5.2 j)) may be performed to expose the corrosion protection layer for extraction; however, care shall be taken not to remove the entire corrosion protection coating beneath the polymer coating. Other top coat removal methods may be applied if they are shown to be of equal or greater effectiveness.

Since Cr(VI) is toxic to human beings, all potential Cr(VI)-containing samples and reagents used in the method shall be handled with appropriate precautions. Solutions or waste material containing Cr(VI) shall be disposed of properly. For example, ascorbic acid or other reducing agents can be used to reduce Cr(VI) to Cr(III) prior to disposal.

7 Boiling water extraction procedure

The boiling water extraction procedure is as follows:

- a) Prepare the test solution as follows: dissolve 0,5 g of diphenylcarbazide (4.2 a)) in 50 ml of acetone (4.2 d)). Dilute slowly, while stirring, with 50 ml of water (4.2 f)) (rapid mixing may result in precipitation of diphenylcarbazide). For maximum stability, store this test solution under refrigeration at $7\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ in an amber glass bottle. Discard when the solution becomes discoloured.
- b) The sample to be tested should have a surface area of $50\text{ cm}^2 \pm 5\text{ cm}^2$. For fasteners or samples with smaller surface area, use a suitable number of samples to obtain the total required surface area. In cases where obtaining a total surface area of $50\text{ cm}^2 \pm 5\text{ cm}^2$ is

not possible, a reduced total sample surface area may be used by reducing the water extraction volume, while maintaining the same surface area to extraction volume ratio (1 cm²:1 ml). A minimum surface area of 25 cm² is recommended. Similarly, a higher sample surface area can be used by keeping the same ratio. The type of adjustment shall be recorded in the final report.

The surface area of complex geometry samples can be estimated according to its manufacturing specifications (e.g. mechanical drawings) if available, or by using its dimensions and shape. For example: a flat-headed countersunk screw may be considered as one metal cylinder (the screw body) adjacent to one metal cone (the screw head), as shown in Figure 1.

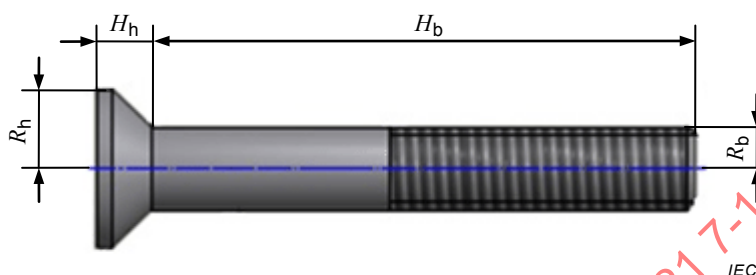


Figure 1 – Screw body and screw head measurements

Estimated surface area of the screw body:

$$S_b = 2\pi R_b H_b + \pi(R_b)^2 \quad (1)$$

where

S_b is the estimated surface area of the screw body;

R_b is the radius of the screw body;

H_b is the height of the screw body.

Estimated surface area of the screw head:

$$S_h = \pi R_h \sqrt{H_h^2 + R_h^2} + \pi R_h^2 \quad (2)$$

where

S_h is the estimated surface area of the screw head;

R_h is the top radius of the screw head;

H_h is the height of the screw head.

Total estimated surface area of the screw:

$$S_t = S_h + S_b \quad (3)$$

where

S_t is the total estimated surface area of the screw.

NOTE The German Fastener Association, Deutscher Schraubenverband E.V. (DSV), offers a surface area program for fastener surface area calculation via the International Material Data System (IMDS). Limitations of this tool are documented within the program and users shall ensure this tool is applicable to the sample of interest.

- c) Add boiling chips (5.2 d)) and 50 ml of water (4.2 f)) to a beaker with volume graduation (5.2 g)). Bring the water (4.2 f)) to boiling temperature (5.2 b) and 5.2 h)) for at least 10 min to deoxygenate the water; maintain the water volume by covering the beaker (5.2 g)) with a watch glass (5.2 k)). After boiling for at least 10 min, totally immerse the sample into the boiling water. Cover the beaker (5.2 g)) with a watch glass (5.2 k)). Extract the sample for 10 min $\pm$ 0,5 min once boiling is resumed. If necessary, add water (4.2 f)) to ensure sample is totally submerged during the extraction. Remove the sample and allow the resulting solution to cool to ambient temperature. The solution should be colourless

and free of precipitate. Adjust the volume to 50 ml. If the solution is milky or has a precipitate, filter the solution through a membrane filter (5.2 i)) into a dry beaker (5.2 g)) and adjust the volume back to 50 ml.

- d) Add 1 ml of orthophosphoric acid solution (4.2 e)) and mix well. Pour 25 ml of the solution using a graduated cylinder (5.2 e)) into another dry beaker (5.2 g)). Add 1 ml test solution (7 a)), mix, and observe the colour. After a 10 min reaction time, a red to violet colour indicates the presence of Cr(VI). The remaining portion of the extract will serve as the blank.
- e) If there is a colour interference (e.g. from a coating dye), a correction against the blank shall be performed. Transfer a portion of the sample solution to an absorption cell (5.2 c)). Measure the absorbance at 540 nm against the blank (7 d)) with the colorimetric instrument (5.2 c)). Make three measurements and take the average as the final absorbance of the sample. In some cases, depending on the type of spectrometer used, the correction for the blank may have to be made manually in the collected data.
- f) Place 50 ml of the 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ equivalent comparison standard solution (4.2 c)) in a beaker (5.2 g)). Add 1 ml of orthophosphoric acid solution (4.2 e)) and mix well. Add 2 ml test solution (7 a)), mix, and wait 10 min for colour development. Measure the absorbance three times as above. Take the average of three measurements as the final absorbance of the standard solution.
- g) Place 50 ml of the 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ equivalent comparison standard solution (4.2 c)) in a suitable beaker (5.2 g)). Add 1 ml of orthophosphoric acid solution (4.2 e)) and mix well. Add 2 ml test solution (7 a)), mix, and wait 10 min for colour development. Measure the absorbance three times as above. Take the average of three measurements as the final absorbance of the standard solution.
- h) If the absorbance value obtained in 7 d) or 7 e) is less than absorbance of the 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ equivalent comparison standard solution (4.2 c)) obtained in 7 f), the sample is considered to be negative for Cr(VI) (see Table 1).
- i) If the absorbance value obtained in 7 d) or 7 e) is in between the values of the 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ and 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ equivalent comparison standard solutions (4.2 c)) obtained in 7 f) and 7 g), the sample is in the "grey zone" where the presence or absence of Cr(VI) in the sample is inconclusive (see Table 1).
- j) If the absorbance value obtained in 7 d) or 7 e) is greater than the absorbance value of the 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ equivalent comparison standard solution (4.2 c)) obtained in 7 g), the sample is considered to be positive for Cr(VI) (see Table 1).

In the case where the sample colour after the colorimetric reaction is significantly more intense than the 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ equivalent comparison standard such that the result can clearly be determined as positive for Cr(VI), measurement via a colorimetric instrument is not necessary. However, the report shall clearly state that the result is significantly above 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ based on visual observation and no colorimetric measurement was performed. Colorimetric measurement shall be performed if the Cr(VI) is not clearly above 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Table 1 – Comparison to standard solution and interpretation of results

Colorimetric result (Cr(VI) concentration)	Qualitative result
The sample solution is < the 0,10 µg/cm ² equivalent comparison standard solution	The sample is negative for Cr(VI) – The Cr(VI) concentration is below the limit of quantification. The coating is considered a non-Cr(VI) based coating
The sample solution is ≥ the 0,10 µg/cm ² and ≤ the 0,13 µg/cm ² equivalent comparison standard solutions	The result is considered to be inconclusive – Unavoidable coating variations may influence the determination. Recommendation: if addition samples are available, perform a total of 3 trials to increase sampling surface area. Use the averaged result of the 3 trials for the final determination.
The sample solution is > the 0,13 µg/cm ² equivalent comparison standard solution	The sample is positive for Cr(VI) – The Cr(VI) concentration is above the limit of quantification and the statistical margin of error. The sample coating is considered to contain Cr(VI)

8 Calibration

8.1 Permanent calibration instruments

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

8.2 Traditional calibration instruments

8.2.1 Traditional colorimetric instrument calibration shall be conducted using a blank and three standard solutions at a minimum. The standard solution concentrations shall bracket the two equivalent comparison standard solution concentrations (0,10 µg/ml and 0,13 µg/ml).

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

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

8.2.4 The calibration curve (linear fit with zero intercept) shall have a correlation coefficient ≥ 0,995 or a new curve shall be built.

8.2.5 Calibration curves can be used for up to one month from initial generation.

9 Calculation

The concentration of Cr(VI) shall be calculated according to Equation (4):

$$C(VI) = \frac{(C - B) \times V}{A} \times DF \quad (4)$$

where

C(VI) is the sample coating concentration of chromium (VI) (µg/cm²);

- C* is the sample solution concentration of chromium (VI) reading ($\mu\text{g/ml}$);
- B* is the concentration of reagent blank for sample preparation ($\mu\text{g/ml}$);
- V* is the volume of extract (ml);
- A* is the sample surface area (cm^2);
- DF* is the dilution factor (if no dilution is made, $DF = 1$).

10 Precision

Since the qualitative nature of this method does not lend itself to quantitative repeatability and reproducibility statements (see ISO 78-2:1999, Annex B), the precision statements below have been gleaned from 111/320/INF [1]¹.

- Seven laboratories submitted triplicate results and one laboratory submitted duplicate results collected from a metal plate coated with hexavalent chromium (IIS4B-A1). All 23 results were positive for the presence of hexavalent chromium ($> 0,13 \mu\text{g/cm}^2$).
- Eight laboratories submitted triplicate results collected from a metal screw coated with hexavalent chromium (IIS4B-D4). All 24 results were positive for the presence of hexavalent chromium ($> 0,13 \mu\text{g/cm}^2$).
- Eight laboratories submitted triplicate results collected from a metal plate coated with trivalent chromium (IIS4B-B2). Twenty (20) results were negative for the presence of hexavalent chromium ($< 0,10 \mu\text{g/cm}^2$), 3 results were inconclusive for the presence of hexavalent chromium ($\geq 0,10 \mu\text{g/cm}^2$ and $\leq 0,13 \mu\text{g/cm}^2$) and one result was positive for the presence of hexavalent chromium ($> 0,13 \mu\text{g/cm}^2$).
- Eight laboratories submitted triplicate results collected from a metal screw coated with trivalent chromium (IIS4B-E5). All 24 results were negative for the presence of hexavalent chromium ($< 0,10 \mu\text{g/cm}^2$).
- Eight laboratories submitted triplicate results collected from a metal plate coated without any chromium (IIS4B-C3). All 24 results were negative for the presence of hexavalent chromium ($< 0,10 \mu\text{g/cm}^2$). See Annex A for supporting data.

11 Quality assurance and control

11.1 Colorimetric instrument performance verification

11.1.1 Regardless of the instrument type, a performance verification using the two equivalent comparison standard solutions shall be carried out prior to sample measurements and at the end of each sample sequence to ensure the instrument is functioning properly.

11.1.2 In the event that either of the equivalent comparison standard solutions measured prior to sample measurements result in concentrations that differ from the expected values ($0,10 \mu\text{g/ml}$ and $0,13 \mu\text{g/ml}$) by more than 15 %, the calibration shall be re-measured.

11.1.3 In the event that either of the equivalent comparison standard solutions measured at the end of instrumental sequence result in concentrations that differ from the expected values by more than 15 %, the calibration and all of the samples in the sequence shall be re-measured.

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

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

¹ Numbers in square brackets refer to the Bibliography

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

Complete analytical method detection limits are most appropriately determined experimentally by performing replicate, independent measurements on low-level or fortified sample matrices carried out through the entire test procedure, including sample digestion or extraction. A minimum of six replicates and analyte concentrations of 3 to 5 times the estimated method detection limit have been suggested as suitable for this analysis. The complete method detection limit for an entire test procedure is determined by multiplying the standard deviation of the replicates by an appropriate factor. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) recommends a factor of 3 for a minimum of six replicates, while the United States Environmental Protection Agency (US EPA) utilizes a one-sided confidence interval with the multiplier equal to Student's t value chosen for the number of replicates and the level of confidence (e.g. $t = 3,36$ for six replicates for 99 % confidence).

All analyses used to calculate an MDL should be consecutive. The LOD or MDL was determined using the appropriate Student's t values and t -statistic shown in Table 2.

**Table 2 – Student's t values used for calculation of method detection limit
(LOD or MDL = t -statistic $\times$ standard deviation (sn-1))**

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

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

12 Test report

Clause 12 specifies which information is to be included in the test report and shall require information on at least the following aspects of the test:

- the sample;
- the International Standard used (including its year of publication);
- the method used (if the standard includes several);
- the limit of detection (LOD) or limit of quantification (LOQ);
- any deviations from the procedure (e.g. surface area, extract volume, etc.);
- any unusual features observed;
- the date of the test;
- the numeric result(s) in 2 significant figures, following the format laid out in Table 3 and the text within Table 3 that correspond to the numeric result(s).

Visual comparison is only allowed in the case of a positive Cr(VI) determination. Otherwise, the numeric result (in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) shall be stated in the report.

Table 3 – Reporting table

Sample identification	Colorimetric results (in mass per surface area, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Sample Cr(VI) concentration is:	Results
Sample name	Numeric result obtained from colorimetric measurement and Equation (4)	$< 0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	The sample is negative for Cr(VI) – The Cr(VI) concentration is below the limit of quantification. The coating is considered a non-Cr(VI) based coating.
		Or	
		$\geq 0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ and $\leq 0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	The result is considered to be inconclusive – unavoidable coating variations may influence the determination. Recommendation: if addition samples are available, perform a total of 3 trials to increase sampling surface area, use the averaged result of the 3 trials for the final determination.
		Or	
		$> 0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	The sample is positive for Cr(VI) – The Cr(VI) concentration is above the limit of quantification and the statistical margin of error. The sample coating is considered to contain Cr(VI).
Or			
Sample name	Sample solution is significantly more intense than the $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ equivalent comparison standard	$> 0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	The sample is positive for Cr(VI) based on visual comparison only. No colorimetric measurement was performed. (Visual comparison is allowed only in the case of a positive Cr(VI) determination, and the actual value in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ is not required).

Table 4 shows examples of reporting with test results:

Sample N° 1: $0,060 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Sample N° 2: $0,19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Sample N° 3: $0,11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Sample N° 4: Sample solution is significantly more intense than the $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ equivalent comparison standard and submitter does not require actual numeric results

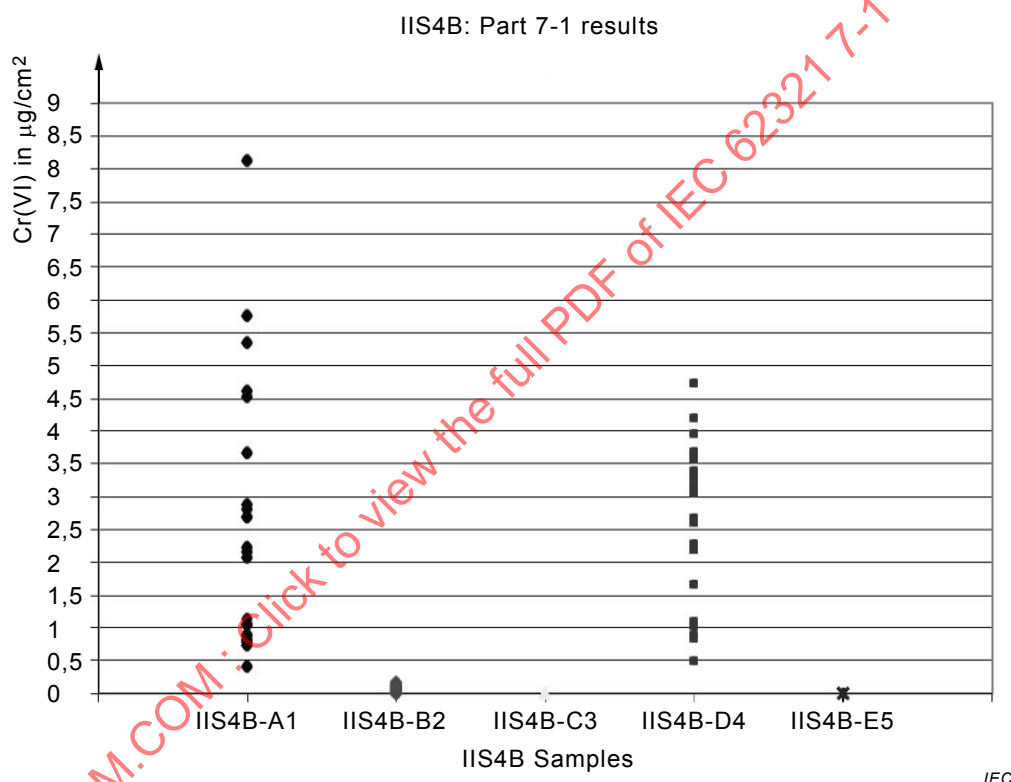
Table 4 – Example of a completed reporting table

Sample identification	Colorimetric results (in mass per surface area, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Sample Cr(VI) concentration is:	Results
Sample N° 1	0,060 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Less than 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	The sample is negative for Cr(VI) – The Cr(VI) concentration is below the limit of quantification. The coating is considered a non-Cr(VI) based coating.
Sample N° 2	0,19 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Greater than 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	The sample is positive for Cr(VI) – The Cr(VI) concentration is above the limit of quantification and the statistical margin of error. The sample coating is considered to contain Cr(VI).
Sample N° 3	0,11 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Between 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ and 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	The result is considered to be inconclusive – unavoidable coating variations may influence the determination. Recommendation: if addition samples are available, perform a total of 3 trials to increase sampling surface area, use the averaged result of the 3 trials for the final determination.
Sample N° 4	Sample solution is significantly more intense than the 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ equivalent comparison standard	Greater than 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	The sample is positive for Cr(VI) based on visual comparison only. No colourimetric measurement was performed. (Visual comparison reporting is only allowed in the case of a positive Cr(VI) determination, and the actual value in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ is not required).

Annex A (informative)

International inter-laboratory study on corrosion-protected coatings – Data overview

For samples containing hexavalent chromium (Cr(VI)), the Cr(VI) concentration reported via a colorimetric instrument varied widely across the laboratories within each sample type (see Figure A.1). The concentration values range from 0,40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ to 8,12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (IIS4B-A1) and 0,48 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ to 4,70 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (IIS4B-D4). However, all reported values were clearly above 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Given that all samples within each sample type were produced in the same sample batch, one explanation to this wide distribution within each sample type is incomplete extraction. The instrumental concentration measurement was effective for distinguishing Cr(VI) containing coatings within the time frame specified in the procedure; however, the results may not represent the total Cr(VI) content in the samples.

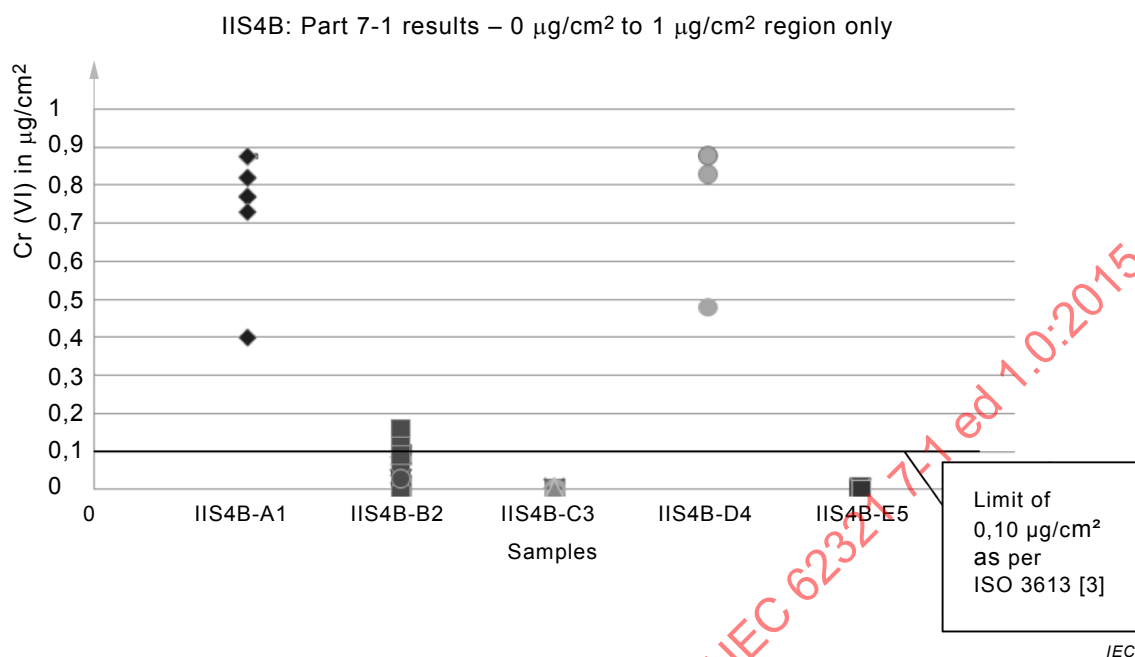


**Figure A.1 – Concentration of chromium VI
based on surface area for all samples**

For samples not expected to contain Cr(VI), most of the detected Cr(VI) concentrations were reported with a value less than 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (sample IIS4B-B2, C3, and E5), and in only one case (laboratory B05, sample IIS4B-B2) a mean value (X) of 0,109 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ was reported. The highest reported value was 0,16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (see Figure A.2); however, the mean value (X) reported by this laboratory was below 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (laboratory B02, sample IIS4B-B2). This study confirmed the DIN-EN 15205 [2] standard's 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ limit of quantification value provides a more reliable judgement on the presence or absence of Cr (VI).

In addition, the average of all 24 ($n = 24$) data values in sample IIS4B-B2 was 0,058 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ with a standard deviation of $\pm 0,043 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. This variation is most likely due to the distribution of Cr(VI), which, if present, are not uniformly distributed across the sample even within the same batch. At 95 % confidential level, the value is $0,058 \pm 0,018 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; a relative deviation of ± 31 %. Given this relative deviation, it is justified that a Cr(VI) concentration value up to

0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ is still within the error uncertainty, where it is statistically the same as a value below the 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ threshold limit, with 95 % confidence.



**Figure A.2 – Concentration of chromium VI based on surface area –
Expanded view between 0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ to 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$**

Bibliography

- [1] 111/320/INF, *Report of the Fourth International Interlaboratory Study (IIS4B) on IEC 62321-7-1: Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 7-1: Hexavalent chromium – Presence of hexavalent chromium (Cr(VI)) in colourless and coloured corrosion-protected coatings on metals by the colorimetric method*
- [2] DIN-EN-15205-2007, *Determination of Hexavalent Chromium in Corrosion Protection Layers – Qualitative Analysis*
- [3] ISO 3613, *Metallic and other inorganic coatings – Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zincaluminium alloys – Test methods*
- [4] ISO 648, *Laboratory glassware – Single-volume pipettes*
- [5] ASTM E1272-02, *Standard specification for laboratory glass graduated cylinders*
- [6] United States Environmental Protection Agency (EPA), *EPA method 3060A, "Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium", December 1996*
- [7] United States Environmental Protection Agency (EPA), *EPA method 7196A, "Chromium, Hexavalent (colourimetric)", July 1992*

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-7-1 ed 1.0:2015

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321 7-1 ed 1.0:2015

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	21
INTRODUCTION.....	23
1 Domaine d'application	24
2 Références normatives	24
3 Termes, définitions et abréviations	25
3.1 Termes et définitions	25
3.2 Abréviations	25
4 Réactifs	25
4.1 Généralités	25
4.2 Réactifs	25
5 Appareillage	26
5.1 Généralités	26
5.2 Appareillage.....	26
6 Échantillonnage.....	26
7 Procédure d'extraction à l'eau bouillante	27
8 Étalonnage	29
8.1 Instruments d'étalonnage permanents.....	29
8.2 Instruments d'étalonnage traditionnels	30
9 Calcul.....	30
10 Fidélité	30
11 Assurance qualité et contrôle de la qualité.....	31
11.1 Vérification des performances des instruments colorimétriques.....	31
11.2 Limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ)	31
12 Rapport d'essai	32
Annexe A (informative) Étude internationale interlaboratoires relative aux revêtements de protection anticorrosion – Vue d'ensemble des données	35
Bibliographie.....	37
Figure 1 – Mesurages du corps de la vis et de la tête de la vis	27
Figure A.1 – Concentration en chrome hexavalent basée sur l'aire de l'ensemble des échantillons	35
Figure A.2 – Concentration en chrome hexavalent basée sur l'aire – Vue étendue entre 0 µg/cm ² et 1 µg/cm ²	36
Tableau 1 – Comparaison avec la solution étalon et interprétation des résultats	29
Tableau 2 – Valeurs <i>t</i> de Student utilisées pour le calcul de la limite de détection de la méthode (LOD ou MDL = statistique- <i>t</i> × écart-type (sn-1))	32
Tableau 3 – Tableau d'établissement de rapport	33
Tableau 4 – Exemple de tableau d'établissement de rapport complété.....	34

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES
DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –****Partie 7-1: Chrome hexavalent – Présence de chrome hexavalent (Cr(VI))
dans les revêtements incolores et colorés de protection
anticorrosion appliqués sur les métaux à l'aide de
la méthode colorimétrique**

AVANT-PROPOS

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

La Norme internationale IEC 62321-7-1 a été établie par le comité d'études 111 de l'IEC: Normalisation environnementale pour les produits et les systèmes électriques et électroniques.

La première édition de l'IEC 62321:2008 était une norme "autonome" qui comprenait une introduction, une vue d'ensemble des méthodes d'essai, la préparation mécanique d'échantillon, ainsi que différents articles relatifs à des méthodes d'essai.

Cette première édition de l'IEC 62321-7-1 remplace en partie l'IEC 62321:2008, formant une révision structurelle et remplaçant, en général, l'Annexe B informative.

Les futures parties de la série IEC 62231 remplaceront au fur et à mesure les articles correspondants de l'IEC 62321:2008. Cependant, et jusqu'au moment où toutes les parties seront publiées, l'IEC 62321:2008 reste valable pour les articles qui n'ont pas encore été publiés en tant que nouvelle partie.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
111/380/FDIS	111/393/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/IEC, Partie 2.

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

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de l'IEC sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

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

IMPORTANT – Le logo "colour inside" qui se trouve sur la page de couverture de cette publication indique qu'elle contient des couleurs qui sont considérées comme utiles à une bonne compréhension de son contenu. Les utilisateurs devraient, par conséquent, imprimer cette publication en utilisant une imprimante couleur.

INTRODUCTION

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

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

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

AVERTISSEMENT – Il convient que les personnes utilisant la présente Norme internationale aient une bonne connaissance des pratiques normales de laboratoire. La présente Norme ne prétend pas aborder tous les problèmes de sécurité éventuels associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de mettre en place les pratiques adéquates de sécurité et de santé, mais aussi d'assurer la conformité aux conditions réglementaires nationales.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-7-1 ed 1.0:2015

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 7-1: Chrome hexavalent – Présence de chrome hexavalent (Cr(VI)) dans les revêtements incolores et colorés de protection anticorrosion appliqués sur les métaux à l'aide de la méthode colorimétrique

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC 62321 décrit une procédure d'extraction à l'eau bouillante destinée à assurer une détermination qualitative de la présence de chrome hexavalent (Cr(VI)) dans les revêtements incolores et colorés de protection anticorrosion d'échantillons métalliques.

Du fait de sa nature hautement réactive, la concentration en chrome hexavalent dans un revêtement de protection anticorrosion peut changer considérablement avec le temps et en fonction des conditions de stockage. Étant donné que les conditions de stockage utilisées avant la présentation d'échantillons ne sont souvent pas connues ou fournies avec les échantillons, cette procédure détermine la présence de chrome hexavalent sur la base des niveaux détectés dans les revêtements au moment des essais. Concernant les essais sur des échantillons fraîchement revêtus, un temps d'attente minimal de 5 jours (à l'issue du processus de revêtement) est nécessaire pour garantir que les revêtements se sont stabilisés. Ce temps d'attente permet à l'éventuelle oxydation après le processus du Cr(III) en Cr(VI) de se produire avant les essais.

La présence de chrome hexavalent est déterminée par la masse de chrome hexavalent sur l'aire du revêtement, en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Cette approche est préférentielle car les poids des revêtements de protection anticorrosion sont souvent difficiles à mesurer avec exactitude après la production. En ce qui concerne la technologie du revêtement, l'ensemble de l'industrie utilise désormais soit les produits chimiques non basés sur du chrome hexavalent – dans lesquels il convient qu'il y ait peu ou pas du tout de chrome hexavalent – soit les produits chimiques traditionnels basés sur du chrome hexavalent – dans lesquels des niveaux significatifs de chrome hexavalent sont présents et détectables de façon fiable. Compte tenu de cette évolution dans l'industrie, la présence ou l'absence de chrome hexavalent est souvent suffisante pour les essais de conformité.

Dans la présente procédure, lorsque du chrome hexavalent est détecté sur un échantillon selon une valeur inférieure à $0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de la limite de quantification (LOQ)¹, l'échantillon est considéré comme négatif au chrome hexavalent. Dans la mesure où le chrome hexavalent peut ne pas être uniformément réparti sur le revêtement, et ce même au sein du même lot d'échantillons, une "zone grise" comprise entre $0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a été établie comme "non concluante" pour réduire l'incohérence des résultats due à des variations inévitables de revêtement. Dans ce cas, des essais supplémentaires peuvent être nécessaires pour confirmer la présence de chrome hexavalent. Si du chrome hexavalent est détecté selon une valeur supérieure à $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, l'échantillon est considéré comme positif dans le cadre de la présence de chrome hexavalent dans la couche de revêtement.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités en référence de manière normative, en intégralité ou en partie, dans le présent document et sont indispensables pour son application. Pour les

¹ LOQ = *limit of quantification*

références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

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

IEC 62321-2, *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques – Partie 2: Démontage, désassemblage et préparation mécanique de l'échantillon*

ISO 78-2, *Chimie – Plans de normes – Partie 2: Méthodes d'analyse chimique*

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

3 Termes, définitions et abréviations

3.1 Termes et définitions

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

3.2 Abréviations

Pour les besoins du présent document, les abréviations données dans l'IEC 62321-1 s'appliquent.

4 Réactifs

4.1 Généralités

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

4.2 Réactifs

Les réactifs suivants doivent être utilisés:

- a) 1,5-diphénylcarbazine, qualité réactif d'analyse.
- b) Solution mère de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$): Dans un conteneur en verre, peser (5.2 a)) puis dissoudre 0,113 g de $K_2Cr_2O_7$ (qualité réactif d'analyse, séché à 100 °C pendant 1 h avant utilisation) dans de l'eau (4.2 f)) puis diluer avec de l'eau (4.2 f)) jusqu'au repère d'un flacon volumétrique de 1 000 ml (5.2 e)). Boucher hermétiquement le conteneur. La durée de conservation de cette solution est d'un an.
- c) Solutions étalons de comparaison équivalentes de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), 0,10 µg /cm² et 0,13 µg/cm²: Selon cette méthode, les étalons de 0,10 µg/ml et 0,13 µg/ml sont équivalents à 0,10 µg/cm² et 0,13 µg/cm², respectivement. Préparer l'étalon de comparaison équivalent de 0,10 µg/cm² en ajoutant à l'aide d'une pipette (5.2 f)) 2,5 ml de solution mère $K_2Cr_2O_7$ (4.2 b)) dans un flacon volumétrique de 1 000 ml puis diluer jusqu'au repère. Préparer l'étalon de comparaison de 0,13 µg/cm² en ajoutant à l'aide d'une pipette (5.2 f)) 3,3 ml de solution mère $K_2Cr_2O_7$ (4.2 b)) dans un flacon volumétrique de 1 000 ml (5.2 e)) puis diluer jusqu'au repère.
- d) Acétone, qualité réactif d'analyse.
- e) Solution d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) (fraction massique de 75 %), de qualité réactif d'analyse.
- f) Eau: Eau de qualité 1 spécifiée dans l'ISO 3696, qui doit être exempte d'interférences.

5 Appareillage

5.1 Généralités

Tous les ustensiles en verre de laboratoire réutilisables (verre, quartz, polyéthylène, polytétrafluoréthylène (PTFE), etc.), y compris les conteneurs d'échantillons, doivent être trempés toute une nuit dans un mélange d'eau et de détergent de qualité de laboratoire, rincés à l'eau. Ils doivent ensuite séjourner pendant au moins 4 h dans une solution de HNO_3 (fraction volumique de 20 %) ou dans un mélange d'acides dilués ($\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:2:9$ par volume), puis être rincés dans de l'eau (4.2 f)). D'autres procédures de nettoyage sont autorisées à condition que la propreté requise puisse être prouvée par l'analyse de témoins.

5.2 Appareillage

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) Une balance d'analyse d'une exactitude de 0,10 mg.
- b) Un thermomètre ou autre dispositif de mesure de la température capable de mesurer jusqu'à 100 °C.
- c) Un instrument colorimétrique: un spectrophotomètre pour une utilisation à 540 nm, générant un trajet optique de 1 cm ou plus, ou un photomètre à filtre, générant un trajet optique de 1 cm ou plus et muni d'un filtre jaune verdâtre ayant une transmittance maximale à proximité de 540 nm.
- d) Des grains d'ébullition.
- e) Du matériel en verre volumétrique: de Classe A ou équivalent de fidélité et d'exactitude acceptables. Un autre équipement volumétrique (par exemple des appareils automatiques de dilution) de fidélité et d'exactitude équivalentes peut être utilisé.
- f) Un assortiment de pipettes étalonnées: matériel en verre de Classe A, ou équivalent de fidélité et d'exactitude similaires.
- g) Un bécher en verre au borosilicate ou en quartz, avec une graduation de volume de 250 ml ou équivalent.
- h) Un dispositif de chauffage: capable de maintenir l'ébullition de la solution d'extraction.
- i) Des membranes de filtres (0,45 µm), de préférence cellulosiques ou en polycarbonate.
- j) Du papier abrasif en carbure de silicium (SiC) de grain 800 ou équivalent.
- k) Un verre de montre.

6 Échantillonnage

Les échantillons ne doivent pas être stockés dans des environnements où l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) peut se produire. Les échantillons doivent être stockés dans des conditions ambiantes depuis leur arrivée jusqu'au début des essais. Les conditions ambiantes sont définies comme présentant une humidité relative comprise entre 45 % et 75 % et une température comprise entre 15 °C et 35 °C.

Dans certains cas, le démontage ou le désassemblage mécanique peut être nécessaire pour obtenir des échantillons pour les essais; se référer à l'IEC 62321-2 pour la préparation mécanique d'échantillon.

Avant l'essai, la surface des échantillons doit être exempte de tous contaminants, traces de doigts et autres taches. Si la surface est revêtue d'huile en fine couche, l'huile doit être retirée avant l'essai à l'aide d'un chiffon propre et souple de laboratoire imprégné d'un solvant adéquat, ou par rinçage de la surface avec un solvant adéquat à la température ambiante. Les échantillons ne doivent pas être séchés à une température supérieure à 35 °C. Les solutions alcalines ne doivent être soumises à aucun traitement dans la mesure où les revêtements de protection anticorrosion sont détériorés par les alcalis.

Si la surface d'un échantillon présente un revêtement en polymère, une abrasion légère au papier de verre (5.2 j)) peut être effectuée afin d'exposer la couche de protection anticorrosion pour l'extraction; une attention particulière doit cependant être portée afin de ne pas éliminer la totalité du revêtement de protection anticorrosion situé sous le revêtement en polymère. D'autres méthodes d'élimination du revêtement supérieur peuvent être appliquées si elles se révèlent d'une efficacité égale ou supérieure.

Le chrome hexavalent étant toxique pour l'être humain, tous les échantillons et réactifs utilisés dans cette méthode et susceptibles de contenir du Cr(VI) doivent être manipulés avec les précautions appropriées. Les solutions ou les déchets contenant du Cr(VI) doivent être éliminés de manière appropriée. Par exemple, l'acide ascorbique ou un autre agent réducteur peut être utilisé pour réduire le Cr(VI) en Cr(III) avant la mise au rebut.

7 Procédure d'extraction à l'eau bouillante

La procédure d'extraction à l'eau bouillante est la suivante:

- Préparer la solution d'essai de la manière suivante: dissoudre 0,5 g de diphénylcarbazine (4.2 a) dans 50 ml d'acétone (4.2 d). Diluer lentement, tout en remuant, avec 50 ml d'eau (4.2 f) (un mélange rapide peut entraîner la précipitation du diphénylcarbazine). Pour une stabilité maximale, stocker cette solution d'essai dans une bouteille de verre ambre, placée dans un endroit réfrigéré à $7\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. Jeter la solution lorsqu'elle se décolore.
- Il convient que l'aire de l'échantillon à soumettre à l'essai soit égale à $50\text{ cm}^2 \pm 5\text{ cm}^2$. Dans le cas de fixations, ou d'échantillons d'aire moins importante, utiliser un nombre approprié d'échantillons pour obtenir l'aire totale requise. Dans les cas où l'obtention d'une aire totale de $50\text{ cm}^2 \pm 5\text{ cm}^2$ n'est pas possible, une aire totale de l'échantillon réduite peut être utilisée en réduisant le volume d'extraction d'eau tout en maintenant le même ratio entre l'aire et le volume d'extraction de ($1\text{ cm}^2:1\text{ ml}$). Une aire minimale de 25 cm^2 est recommandée. De la même manière, une aire d'échantillon supérieure peut être utilisée en conservant le même ratio. Ce type d'ajustement doit être consigné dans le rapport final.

Pour des échantillons à géométrie complexe, l'aire peut être estimée en fonction de ses spécifications de fabrication (par exemple, dessins techniques) si elles sont disponibles ou en utilisant ses dimensions et sa forme. Par exemple: une vis fraisée à tête plate peut être considérée comme un cylindre métallique (le corps de la vis) adjacent à un cône métallique (la tête de la vis), comme le montre la Figure 1.

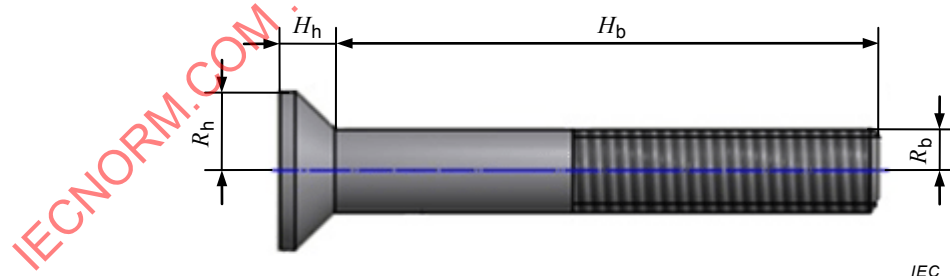


Figure 1 – Mesurages du corps de la vis et de la tête de la vis

Aire estimée du corps de la vis:

$$S_b = 2\pi R_b H_b + \pi(R_b)^2 \quad (1)$$

où

S_b est l'aire estimée du corps de la vis;

R_b est le rayon du corps de la vis;

H_b est la hauteur du corps de la vis.

Aire estimée de la tête de la vis:

$$S_h = \pi R_h \sqrt{H_h^2 + R_h^2} + \pi R_h^2 \quad (2)$$

où:

S_h est l'aire estimée de la tête de la vis;

R_h est le rayon supérieur de la tête de la vis;

H_h est la hauteur de la tête de la vis.

Aire totale estimée de la vis:

$$S_t = S_h + S_b \quad (3)$$

où:

S_t est l'aire totale estimée de la vis.

NOTE La Fédération allemande des produits de fixation, la Deutscher Schraubenverband E.V. (DSV), propose un programme permettant de calculer l'aire des fixations grâce au Système international de Données de matériel (IMDS). Les limites de ces outils sont documentées au sein du programme et les utilisateurs doivent garantir que cet outil s'applique à l'échantillon d'intérêt.

- c) Ajouter des grains d'ébullition (5.2 d)) puis 50 ml d'eau (4.2 f)) dans un bécher avec graduation de volume (5.2 g)). Porter l'eau (4.2 f)) à température d'ébullition (5.2 b) et 5.2 h)) pendant au moins 10 min afin de la désoxygéner; maintenir le volume d'eau en couvrant le bécher (5.2 g)) à l'aide d'un verre de montre (5.2 k)). Après une ébullition d'au moins 10 min, immerger entièrement l'échantillon dans l'eau bouillante. Couvrir le bécher (5.2 g)) avec un verre de montre (5.2 k)). Extraire l'échantillon pendant 10 min $\pm$ 0,5 min une fois que l'ébullition a repris. Si nécessaire, ajouter de l'eau (4.2 f)) afin de s'assurer que l'échantillon est entièrement immergé au cours de l'extraction. Retirer l'échantillon puis laisser refroidir la solution obtenue à température ambiante. Il convient que la solution soit incolore et exempte de précipité. Ajuster le volume à 50 ml. Si la solution est laiteuse ou présente un précipité, la filtrer à travers un filtre à membrane (5.2 i)) dans un bécher sec (5.2 g)) puis ajuster à nouveau le volume à 50 ml.
- d) Ajouter 1 ml de solution d'acide orthophosphorique (4.2 e)) et bien mélanger. Verser 25 ml de la solution avec une bouteille graduée (5.2 e)) dans un autre bécher sec (5.2 g)). Ajouter 1 ml de solution d'essai (7 a)), mélanger puis observer la couleur. Après un temps de réaction de 10 min, une couleur rouge à violette indique la présence de chrome hexavalent. La partie restante de l'extrait fait office de solution témoin.
- e) S'il existe une interférence de couleur (par exemple due à une teinture du revêtement), une correction par rapport à la solution témoin doit être effectuée. Transvaser une partie de la solution d'échantillon dans une cellule d'absorption (5.2 c)). Mesurer l'absorbance à 540 nm par rapport à la solution témoin (7 d)) à l'aide de l'instrument colorimétrique (5.2 c)). Effectuer trois mesurages et calculer la moyenne comme étant l'absorbance finale de l'échantillon. Dans certains cas, selon le type de spectromètre utilisé, la correction pour la solution témoin peut devoir être réalisée manuellement dans les données collectées.
- f) Placer 50 ml de la solution étalon de comparaison équivalente de 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (4.2 c)) dans un bécher (5.2 g)). Ajouter 1 ml de solution d'acide orthophosphorique (4.2 e)) et bien mélanger. Ajouter 2 ml de solution d'essai (7 a)), mélanger puis attendre 10 min afin que la couleur apparaisse. Mesurer l'absorbance à trois reprises comme indiqué ci-dessus. Calculer la moyenne des trois mesurages comme étant l'absorbance finale de la solution étalon.
- g) Placer 50 ml de la solution étalon de comparaison équivalente de 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (4.2 c)) dans un bécher adapté (5.2 g)). Ajouter 1 ml de solution d'acide orthophosphorique (4.2 e)) et bien mélanger. Ajouter 2 ml de solution d'essai (7 a)), mélanger puis attendre 10 min afin que la couleur apparaisse. Mesurer l'absorbance à trois reprises comme indiqué ci-dessus. Calculer la moyenne des trois mesurages comme étant l'absorbance finale de la solution étalon.
- h) Si la valeur d'absorbance obtenue en 7 d) ou 7 e) est inférieure à l'absorbance de la solution étalon de comparaison équivalente de 0,10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (4.2 c)) obtenue en 7 f), l'échantillon est considéré comme négatif au chrome hexavalent (voir le Tableau 1).

- i) Si la valeur d'absorbance obtenue en 7 d) ou 7 e) se situe entre les valeurs des solutions étalons de comparaison équivalentes de $0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et de $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (4.2 c)) obtenues en 7 f) et 7 g), l'échantillon se trouve dans la "zone grise" où la présence ou l'absence de chrome hexavalent dans l'échantillon n'est pas concluante (voir le Tableau 1).
- j) Si la valeur d'absorbance obtenue en 7 d) ou 7 e) est supérieure à l'absorbance de la solution étalon de comparaison équivalente de $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (4.2 c)) obtenue en 7 g), l'échantillon est considéré comme positif au chrome hexavalent (voir le Tableau 1).

Dans le cas où la couleur de l'échantillon après la réaction colorimétrique est significativement plus intense que l'étalon de comparaison équivalent de $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de sorte que le résultat puisse être clairement déterminé comme positif au chrome hexavalent, les mesurages effectués à l'aide d'un instrument colorimétrique ne sont pas nécessaires. Cependant, le rapport doit indiquer clairement que le résultat se situe bien au-dessus de $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ en se basant sur une observation visuelle, et qu'aucun mesurage colorimétrique n'a été effectué. Le mesurage colorimétrique doit être réalisé si le chrome hexavalent n'est pas clairement supérieur à $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Tableau 1 – Comparaison avec la solution étalon et interprétation des résultats

Résultat colorimétrique (concentration en chrome hexavalent)	Résultat qualitatif
La solution d'échantillon est inférieure à la solution étalon de comparaison équivalente de $0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	L'échantillon est négatif au chrome hexavalent – La concentration en chrome hexavalent est inférieure à la limite de quantification. Le revêtement est considéré comme non basé sur du chrome hexavalent.
La solution d'échantillon est supérieure ou égale à la solution étalon de comparaison équivalente de $0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et inférieure ou égale à la solution étalon de comparaison équivalente de $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	Le résultat est considéré comme non concluant – des variations inévitables des revêtements peuvent influencer la détermination. Recommandation: si des échantillons supplémentaires sont disponibles, effectuer 3 essais au total afin d'augmenter l'aire d'échantillonnage. Utiliser la moyenne des 3 essais pour la détermination finale
La solution d'échantillon est supérieure à la solution étalon de comparaison équivalente de $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	L'échantillon est positif au chrome hexavalent – La concentration en chrome hexavalent est supérieure à la limite de quantification et à la marge d'erreur statistique. Le revêtement de l'échantillon est considéré comme contenant du chrome hexavalent

8 Étalonnage

8.1 Instruments d'étalonnage permanents

Les instruments colorimétriques spécialement conçus pour la détection du chrome hexavalent à 540 nm peuvent avoir un étalonnage permanent fourni par le constructeur et aucun étalonnage supplémentaire n'est donc nécessaire. Se référer aux instructions du constructeur afin de garantir que l'instrument fonctionne correctement et que sa plage de fonctionnement est adaptée pour cette analyse.

8.2 Instruments d'étalonnage traditionnels

8.2.1 L'étalonnage à l'aide d'instruments colorimétriques traditionnels doit être réalisé à l'aide d'une solution témoin et de trois solutions étalons au minimum. Les concentrations des solutions étalons doivent correspondre aux concentrations des deux solutions étalons de comparaison équivalentes (0,10 µg/ml et 0,13 µg/ml).

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

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

8.2.4 La courbe d'étalonnage (ajustement linéaire avec ordonnée à l'origine) doit présenter un coefficient de corrélation supérieur ou égal à 0,995 ou une nouvelle courbe doit être construite.

8.2.5 Les courbes d'étalonnage peuvent être utilisées pendant une durée maximale d'un mois à compter de la génération initiale.

9 Calcul

La concentration en chrome hexavalent doit être calculée à l'aide de l'Équation (4):

$$C(VI) = \frac{(C - B) \times V}{A} \times DF \quad (4)$$

où

$C(VI)$ est la concentration en chrome (VI) du revêtement de l'échantillon (µg/cm²);

C est la lecture de la concentration de solution d'échantillon en chrome (VI) (µg/ml);

B est la concentration du réactif témoin pour la préparation de l'échantillon (µg/ml);

V est le volume de l'extrait (ml);

A est l'aire de l'échantillon (cm²);

DF est le facteur de dilution (si aucune dilution n'est réalisée, $DF = 1$).

10 Fidélité

Étant donné que la nature qualitative de cette méthode ne se prête pas aux indications de répétabilité et de reproductibilité quantitatives (voir l'ISO 78-2:1999, Annexe B), les indications de fidélité énoncées ci-dessous ont été extraites du 111/320/INF [1]².

- Sept laboratoires ont soumis des résultats en triple et un laboratoire les a soumis en double, collectés à partir d'une plaque de métal revêtue avec du chrome hexavalent (IIS4B-A1). Les 23 résultats se sont avérés positifs et ont détecté la présence de chrome hexavalent (> 0,13 µg/cm²).
- Huit laboratoires ont soumis des résultats en triple collectés à partir d'une vis métallique revêtue de chrome hexavalent (IIS4B-D4). Les 24 résultats se sont avérés positifs et ont détecté la présence de chrome hexavalent (> 0,13 µg/cm²).

² Les chiffres entre crochets se réfèrent à la Bibliographie.

- Huit laboratoires ont soumis des résultats en triple collectés à partir d'une plaque de métal revêtue de chrome trivalent (IIS4B-B2). Vingt (20) résultats se sont avérés négatifs à la présence de chrome hexavalent ($< 0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), 3 résultats n'ont pas été concluants à la présence de chrome hexavalent ($\geq 0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et $\leq 0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) et un résultat s'est avéré positif à la présence de chrome hexavalent ($> 0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).
- Huit laboratoires ont soumis des résultats en triple collectés à partir d'une vis métallique revêtue de chrome trivalent (IIS4B-E5). Les 24 résultats se sont tous avérés négatifs à la présence de chrome hexavalent ($< 0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).
- Huit laboratoires ont soumis des résultats en triple collectés à partir d'une plaque de métal non revêtue de chrome (IIS4B-C3). Les 24 résultats se sont tous avérés négatifs à la présence de chrome hexavalent ($< 0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Voir l'Annexe A pour des données à l'appui.

11 Assurance qualité et contrôle de la qualité

11.1 Vérification des performances des instruments colorimétriques

11.1.1 Quel que soit le type d'instrument, une vérification des performances à l'aide de deux solutions étalons de comparaison équivalentes doit être effectuée avant les mesurages des échantillons et à l'issue de chaque séquence d'échantillons afin de s'assurer que l'instrument fonctionne correctement.

11.1.2 Dans le cas où l'une des solutions étalons de comparaison équivalentes mesurée avant les mesurages des échantillons donne lieu à des concentrations variant des valeurs prévues ($0,10 \mu\text{g}/\text{ml}$ et $0,13 \mu\text{g}/\text{ml}$) de plus de 15 %, l'étalonnage doit faire l'objet d'un nouveau mesurage.

11.1.3 Dans le cas où l'une des solutions étalons de comparaison équivalentes mesurée à l'issue de la séquence de mesures donne lieu à des concentrations variant des valeurs prévues de plus de 15 %, l'étalonnage et l'ensemble des échantillons de la séquence doivent faire l'objet de nouveaux mesurages.

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

Sous sa forme la plus simple, une limite de détection (LOD)³ ou une limite de détection de la méthode (MDL)⁴ est en général décrite comme la quantité ou la concentration la plus faible d'analyte dans un échantillon pour essai qui peut être différenciée de zéro de manière fiable pour un système de mesure donné.

Les limites de détection d'un instrument représentent l'aptitude de cet instrument à différencier les faibles concentrations d'analytes par rapport au "zéro" dans une solution témoin ou solution étalon, et sont en général utilisées par les fabricants pour démontrer la fonctionnalité de mesure d'un système (par exemple celle d'un spectromètre d'absorption atomique). Même si les limites de détection des instruments sont utiles, elles sont souvent bien plus basses qu'une limite de détection représentant un processus de mesure d'une méthode d'analyse complète.

Les limites de détection d'une méthode d'analyse complète sont de préférence déterminées expérimentalement en répétant les mesurages indépendants sur des matrices d'échantillons à faible teneur ou enrichies effectués sur l'ensemble de la procédure d'essai, y compris la digestion ou l'extraction de l'échantillon. Pour cette analyse, il a été suggéré d'utiliser au minimum six répétitions et concentrations d'analytes de 3 à 5 fois la limite estimée de détection de la méthode. La limite de détection de la méthode complète pour l'ensemble d'une procédure d'essai est déterminée en multipliant l'écart-type des répétitions d'essais par un

³ LOD= *limit of detection*

⁴ MDL = *method detection limit*