

TEXTE

09/2013

Überprüfung der Quecksilber-, Cadmium- und Blei-Gehalte in Batterien

Analyse von Proben handelsüblicher Batterien und in Geräten verkaufter Batterien.

Erstellung eines Probenahmeplans, Probenbeschaffung und Analytik

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungskennzahl 3710 95 308
UBA-FB 001634

Überprüfung der Quecksilber-, Cadmium- und Blei-Gehalte in Batterien

**Analyse von Proben handelsüblicher Batterien und
in Geräten verkaufter Batterien. Erstellung eines
Probenahmeplans, Probenbeschaffung und Analytik**

von

Dr. Sebastian Recknagel, Hendrik Radant
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), AG 1.11
„Metallanalytik, anorganische Referenzmaterialien“, Berlin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter
<http://www.uba.de/uba-info-medien/4438.html>
verfügbar.

Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

ISSN 1862-4804

Durchführung
der Studie: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Zweiggelände Adlershof
Richard-Willstätter-Str. 11
12489 Berlin

Abschlussdatum: November 2011

Herausgeber: Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
E-Mail: info@umweltbundesamt.de
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
<http://fuer-mensch-und-umwelt.de/>

Redaktion: Fachgebiet III 1.2 Produktverantwortung, Vollzug ElektroG und BattG
Regina Kohlmeyer

Dessau-Roßlau, März 2013

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	
4. Titel des Berichts Überprüfung der Quecksilber-, Cadmium- und Blei-Gehalte in Batterien. Analyse von Proben handelsüblicher Batterien und in Geräten verkaufter Batterien. Erstellung eines Probenahmeplans, Probenbeschaffung und Analytik		
5. Autor(en); Name(n), Vorname(n) Recknagel Sebastian, Radant Hendrik		
	8. Abschlussdatum November 2011	9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Zweiggelände Adlershof Richard-Willstätter-Str. 11, D-12489 Berlin	10. UFOPLAN-Nr. 3710 95 308	11. Seitenzahl 62
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau	12. Literaturangaben 9	13. Tabellen u. Diagramme 21
15. Zusätzliche Angaben	14. Abbildungen	
16. Zusammenfassung Ziel des Projekts war es, über eine gut ausgewählte Stichprobe eine qualitative Situationsbeschreibung bezüglich der potenziellen Belastung des Hausmülls und der Batterieverwertungsverfahren durch schwermetallhaltige Batterien zu erhalten. Folgende Grenz- bzw. Kennzeichnungsschwellenwerte sind im Batteriegesetz festgelegt: 5 ppm Quecksilber (Hg; Knopfzellen: 20000 ppm), 20 ppm Cadmium (Cd) und 40 ppm Blei (Pb). Dazu wurden Rundzellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle, Zinkchlorid) verschiedener Größe (AAA, AA, C, D), 9V-Zink-Kohle-Blöcke, Knopfzellen verschiedener chemischer Systeme (Alkali-Mangan, Zink-Luft, Silberoxid), Lithium-Primärzellen sowie Li-Ionen-Handy-Akkus von unterschiedlichen Herstellern aus unterschiedlichen Bezugsquellen auf ihren Gehalt an Cadmium, Blei und Quecksilber untersucht. Von jedem Batterietyp wurden zwei Exemplare, insgesamt 300 Proben analysiert. Anhand eines Probenahmeplans wurden Batterien im Einzelhandel, bei Straßenhändlern sowie auf Flohmärkten und im Versandhandel käuflich erworben. Für die Analyse der beschafften Rundzellen und Knopfzellen wurde im Wesentlichen auf in einem Vorgängerprojekt entwickelte Analysenstrategien zurückgegriffen. Diese Verfahren wurden ggf. angepasst (9V-Blöcke, Li-Primärbatterien und Li-Ionen-Akkus). Die Knopfzellen wurden nach Möglichkeit komplett gelöst und analysiert, bei den größeren Batterien kam nur eine mechanische Zerlegung mit anschließender Analyse von Teilproben in Frage. Die Knopfzellen sowie die Teilproben der Rundzellen wurden mit Hilfe eines Säureaufschlusses teilweise mit Mikrowelle gelöst, zur Bestimmung der Elemente wurden abhängig vom Gehalt ICP-MS, Kaltdampf-AAS sowie ein automatischer Quecksilberanalysator verwendet, einzelne unlösliche Graphitteile wurden mit direkter Feststoff-ICP OES analysiert. Als Ergebnis der Studie wurde erhalten, dass für Hg und Cd die Grenzwerte in Zink-Kohle- sowie Zinkchlorid-Rundzellen in einigen Fällen überschritten wurden. Der Kennzeichnungsschwellenwert für Blei wurde im Fall der Alkali-Mangan-Rundzellen und der Li-Ionen-Akkus in keinem Fall überschritten. Für die anderen Batterietypen wurden häufig Überschreitungen festgestellt.		
17. Schlagwörter Zink-Luft, Lithium, Silberoxid, Alkali-Mangan, Zink-Kohle, Knopfzellen, Rundzellen, Batterie, Schwermetallbestimmung, Cadmium, Blei, Quecksilber		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Survey of Mercury, Cadmium and Lead Content of Batteries. Analysis of Samples of Customary Batteries and Batteries Sold in Appliances. Preparation of a Sampling Plan, Purchase of Samples and Analysis		
5. Author(s); Family Name(s), First Name(s) Recknagel Sebastian, Radant Hendrik	8. Report Date November 2011	9. Publication Date
	10. UFOPLAN-Ref. No. 3710 95 308	
6. Performing Organisation (Name, Address) BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Branch Adlershof Richard-Willstätter-Str. 11, D-12489 Berlin	11. No. of Pages 62	
	12. No. of References 9	
	13. No. of Tables, Diagrams 21	
14. No. of Figures		
15. Supplementary Notes		
16. Abstract <p>The aim of the project was to describe the situation concerning the compliance of commercially available batteries with the existing limits for heavy metal content in Germany on the basis of a representative sample. The limits which are given in the Batteries Act (BattG) are: 5 ppm for mercury (Hg; button cells: 20000 ppm), 20 ppm for cadmium (Cd) and 40 ppm for lead (Pb). Several mono-cells of different sizes (AAA, AA, C, D) and chemical systems (alkaline/manganese, zinc/carbon, zinc chloride), 9-V-batteries (zinc/carbon) and button cells of different chemical systems (zinc-air; alkaline/manganese, silver oxide) and lithium batteries as well as Li-accumulators were analysed for cadmium, lead and mercury. The test batteries came from different producers and were bought in Germany. From each battery type two specimens were investigated, in total 300 samples. Following a sampling plan the batteries were purchased by retail, by mail order or on flea markets. Appropriate analysis strategies which had been developed in a former project were used for the analysis of mono-cells (alkaline/manganese, zinc/carbon) and for button cells (alkaline/manganese, zinc-air, silver oxide) and were adapted for 9-V-batteries and Li-primary batteries/ Li-Ion-accumulators respectively. Button cells were dissolved in total whenever possible. From the bigger types only subspecimen after mechanical dismantling were analysed. Button cells and the subspecimen of the bigger batteries were decomposed with acid, partly in a microwave oven. For the analysis of the heavy metals ICP-MS, cold-vapour AAS and an automatic mercury analyser were used depending on the content of the element of interest. Some graphite parts were analysed using solid sampling ICP OES. In the investigation it was found that Hg and Cd contents above the limits were only found in some of the zinc/carbon and zinc chloride mono cells. The labelling threshold for lead was exceeded in a lot of batteries from all types except alkaline/manganese mono cells, silver oxide button cells and Li-accumulators.</p>		
17. Keywords Zinc-air, lithium, silver oxide, alkaline/manganese, zinc/carbon, button cell, mono-cell, determination of heavy metals, cadmium, lead, mercury		
18. Price	19.	20.

Inhalt

Inhalt	3
Erläuterungen der Abkürzungen, Maßeinheiten und Symbole	5
1 Einleitung	7
1.1 Ziele und Aufgabe des Projekts	7
1.2 Rechtslage	7
1.3 Erkenntnisstand	8
2 Probenbeschaffung	9
3 Analytik	11
3.1 Literaturverfahren	11
3.2 Analysenverfahren	11
3.2.1 Zink-Luft-Knopfzellen	11
3.2.2 Alkali-Mangan-Knopfzellen	12
3.2.3 Silberoxid-Knopfzellen	12
3.2.4 Rundzellen	13
3.2.5 9V-Blöcke (Zink-Kohle)	13
3.2.6 Lithium-Primärbatterien	14
3.2.7 Lithium-Ionen-Akkus (Handy-Akkus)	14
3.3 Berechnung der Schwermetallgehalte in Batterien	15
3.4 Instrumentelle Bestimmung der Schwermetallgehalte; Qualitätssicherung ..	15
3.4.1 ICP-MS	15
3.4.2 Atomabsorption	16
3.4.3 ETV-ICP OES	17
3.4.4 Qualitätskontrolle	19
4 Ergebnisse	21
4.1 Ermittlung der Messunsicherheit	21
4.2 Ergebnisse der Analysen der Zink-Luft-Knopfzellen	22
4.3 Ergebnisse der Analysen der Alkali-Mangan-Knopfzellen	24
4.4 Ergebnisse der Analysen der Silberoxid-Knopfzellen	26
4.5 Ergebnisse der Analysen der Alkali-Mangan-Rundzellen	27
4.6 Ergebnisse der Analysen der Zink-Kohle-Rundzellen	29
4.7 Ergebnisse der Analysen der Zinkchlorid-Rundzellen	31

4.8	Ergebnisse der Analysen der 9V-Zink-Kohle-Blöcke.....	32
4.9	Ergebnisse der Analysen der Lithium-Primärzellen	33
4.10	Ergebnisse der Analysen der Lithium-Ionen-Akkus	34
5	Bewertung und Zusammenfassung	36
6	Literatur	38
	Anhang 1 Probenahmeplan.....	40
	Anhang 2 (vertraulich) Übersicht der analysierten Batterien	48
	Anhang 3 Vorschriften zur Probenvorbereitung	49

Erläuterungen der Abkürzungen, Maßeinheiten und Symbole

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AMA	Bestimmungssystem für Quecksilber, Atomabsorption nach Amalgamierung (Automatic Mercury Analyser)
ETV-ICP-OES	Optische Emissionspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung und elektrothermischer Probenverdampfung
ICP-OES	Optische Emissionspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung
BattG	Batteriegesetz
BattV	Batterieverordnung
g	Gramm
kg	Kilogramm
mg/kg	Milligramm pro Kilogramm
ml	Milliliter
Cd	Cadmium
Hg	Quecksilber
Li	Lithium
Pb	Blei
AAA	Größenbezeichnung für Rundzellen (Micro)
AA	Größenbezeichnung für Rundzellen (Mignon)
C	Größenbezeichnung für Rundzellen (Baby)
D	Größenbezeichnung für Rundzellen (Mono)
AG	Kennzeichen für chem. System: Alkali-Mangan
LR	Kennzeichen für chem. System: Alkali-Mangan
PR	Kennzeichen für chem. System: Zink-Luft
R	Kennzeichen für chem. System: Zink-Kohle
SR	Kennzeichen für chem. System: Silberoxid
ZA	Kennzeichen für chem. System: Zink-Luft
BG	Bestimmungsgrenze (berechnet als 9 x s des Blindwertes)
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
ZRM	Zertifiziertes Referenzmaterial

Liste der verwendeten Chemikalien

Salpetersäure (HNO_3) konzentriert, Reinheit p.a. (Fa. Merck)

Salzsäure (HCl) konzentriert, Reinheit p.a. (Fa. Merck)

Königswasser ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$)

Schwefelsäure (H_2SO_4) konzentriert, Reinheit p.a. (Fa. Merck)

Pb-Stammlösung, hergestellt aus Pb-Metall (99,99 %) in HNO_3

Cd-Stammlösung, hergestellt aus Cd-Metall (99,95 %) in HNO_3

Hg-Monoelementlösung (Fa. Merck)

SnCl_2 p.a. (Fa. Merck)

1 Einleitung

1.1 Ziele und Aufgabe des Projekts

Ziel des Projekts war es, über eine gut ausgewählte Stichprobe eine qualitative Situationsbeschreibung bezüglich der Umsetzung der Produktverantwortung nach dem Batteriegesetz (BattG) [1] hinsichtlich der Schwermetallgehalte (Quecksilber (Hg), Cadmium (Cd) und Blei (Pb)) in Batterien zu erhalten.

Hintergrund dieser Fragestellung ist der Wunsch, die Belastung des Hausmülls und der Batterie-Verwertungsverfahren durch schwermetallhaltige Batterien zu beschreiben und zu bewerten mit dem Ziel, ggf. wirksame Maßnahmen zur Verringerung der Schwermetallbelastung vorzuschlagen. Dies geschieht vor dem Hintergrund, dass eine von der BAM durchgeführte Studie im Jahr 2006 ergeben hat, dass ein erheblicher Teil der damals untersuchten Batterien die seit dem 1.12.2009 geltenden Grenz- bzw. Kennzeichnungsschwellenwerte überschritten hätte.

1.2 Rechtslage

Laut Batteriegesetz (BattG) gelten für ab dem 1.12.2009 in Verkehr gebrachte Batterien folgende Regelungen für die Schwermetallgehalte:

- 1) Batterien dürfen max. 0,0005 Gew.-% (5 mg/kg) Quecksilber (Hg) enthalten,
- 2) Knopfzellen dürfen abweichend davon bis zu 2 Gew.-% (20 g/kg) Hg enthalten.
- 3) Gerätebatterien dürfen max. 0,002 Gew.-% (20 mg/kg) Cadmium (Cd) enthalten.
Von dem Verbot ausgenommen sind Gerätebatterien, die für Not- oder Alarmsysteme einschließlich Notbeleuchtung, medizinische Ausrüstung oder schnurlose Elektrowerkzeuge bestimmt sind (Anm: diese Systeme waren nicht Gegenstand der in diesem Bericht beschriebenen Untersuchungen).
- 4) Batterien, die mehr als 0,0005 Gew.-% (5 mg/kg) Hg, mehr als 0,002 Gew.-% (20 mg/kg) Cd oder mehr als 0,004 Gew.-% (40 mg/kg) Blei (Pb) enthalten, sind mit dem entsprechenden chemischen Zeichen zu kennzeichnen.

1.3 Erkenntnisstand

Eine Studie des Umweltbundesamtes von 1996, bei der 30 Stichproben (Rundzellen und 9 V-Blöcke, Zink-Kohle und Alkali-Mangan), untersucht wurden, zeigte keine Überschreitungen der damals gültigen Grenzwerte [2].

Im Rahmen einer Niederländischen Studie von 1999 wurden 118 Batterien (Alkali-Mangan, Alkaline-Knopfzellen, Lithium, Nickel-Cadmium, Nickel-Metallhydrid, Silberoxid, Zink-Kohle) untersucht. Nach dieser Studie gab es 3 Überschreitungen des damaligen Grenzwertes für den Quecksilbergehalt (250 mg/kg). Der strengere Grenzwert von 5 mg/kg wurde von 17 Batterien überschritten [3].

Im Rahmen einer Schweizer Studie von 2003 wurden insgesamt 42 Batterien untersucht, davon 22 Alkali-Mangan und Zink-Kohle Rundzellen, 16 beigelegte Batterien (davon 14 Alkali-Mangan und Zink-Kohle Rundzellen und 2 Knopfzellen) sowie 4 eingebaute Batterien (davon 3 Knopfzellen). Überschreitungen von Grenzwerten für die untersuchten Schwermetalle Cadmium und Blei wurden nicht festgestellt, für Quecksilber wurden in drei eingebauten Batterien (Knopfzellen) Grenzwertüberschreitungen festgestellt [4]. Die Stiftung Warentest hat 2005/2006 26 Batterien (17 Alkali-Mangan-Zellen (AA), 3 Zink-Kohle-Zellen (AA), 6 Alkali-Mangan-Zellen (AAA) und je eine Lithium-Rundzelle (AA) und eine Oxyride-Zelle (Ni-Oxy-Hydroxid, MnO_2 /Graphit) (AA) untersucht [5]. Schwerpunkt in dieser Untersuchung war nicht der Schwermetallgehalt, sondern die Leistungsfähigkeit der Batterien. An einigen Batterien wurde der Schwermetallgehalt untersucht. Es wurde festgestellt, dass alle untersuchten Batterien weniger Schwermetalle Pb, Cd und Hg enthielten als damals zulässig. Ein weiterer Test der Stiftung Warentest im Jahr 2010, in dem 23 Alkali-Mangan sowie 3 Li-Primärbatterien getestet wurden, bestätigte das Ergebnis niedriger Schwermetallgehalte [6].

In den Jahren 2005/2006 untersuchte die BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung im Auftrag des Umweltbundesamtes die Schwermetallgehalte von neuen Batterien. Untersucht wurden 15 Mignonzellen (Alkali-Mangan und Zink-Kohle), 10 Monozellen (Alkali-Mangan und Zink-Kohle), 100 Knopfzellen (Alkali-Mangan, Silberoxid, Zink-Luft, Lithium) sowie 30 eingebaute Batterien, z.B. aus Spielzeugen, Uhren, Taschenrechnern etc. [7, 8, 9]. Ergebnisse waren seinerzeit, dass fast alle Batterien (Ausnahme: 2 Zink-Luft-Knopfzellen, erhöhter Hg-Gehalt) die damals gültigen Grenzwerte (Hg) bzw. Kennzeichnungsschwellenwerte (Hg, Cd, Pb) einhielten, aber zum Teil über den heute gültigen Grenzwerten/Kennzeichnungsschwellenwerten lagen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Grenz- bzw. Kennzeichnungsschwellenwerte nach Batterieverordnung (BattV) und nach Batteriegesetz (BattG)

Element	Ausgewählte Höchstgehalte an Schwermetallen in Batterien	Grenzwert nach BattV	Aktueller Grenzwert nach BattG
Hg	4,6 mg/kg in ZnC-Rundzellen	0,0005 Gew.-% = 5 mg/kg	0,0005 Gew.-% = 5 mg/kg
Hg in Knopfzellen	2,2 Gew.-% in Zn-Luft-Knopfzellen	2 Gew.-% = 20 g/kg	2 Gew.-% = 20 g/kg
Cd	137 mg/kg 22 mg/kg in ZnC-Rundzellen in AgO-Knopfzellen	Kennzeichnungsschwellenwert: 0,025 Gew.-% = 250 mg/kg	In Gerätebatterien mit bestimmten Ausnahmen: 0,002 Gew.-% = 20 mg/kg
Pb	98 mg/kg 1.906 mg/kg 254 mg/kg 94 mg/kg 81 mg/kg in AlMn-Rundzellen in ZnC-Rundzellen, in Zn-Luft-Knopfzellen in AlMn-Knopfzellen in AgO-Knopfzellen	Kennzeichnungsschwellenwert: 0,4 Gew.-% = 4.000 mg/kg	Kennzeichnungsschwellenwert: 0,004 Gew.-% = 40 mg/kg

2 Probenbeschaffung

Ausgehend von den Vorgaben der Leistungsbeschreibung, nach der Rundzellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle), der Größen Micro (AAA), Mignon (AA), Baby (C) und Mono (D), Knopfzellen verschiedener chemischer Systeme (Zink-Luft, Alkali-Mangan, Silberoxid), 9-V-Blöcke (Zink-Kohle) sowie Lithium-Primär-Rundzellen und Li-Ionen-Akkus untersucht werden sollen, wurde folgende Grobplanung zur Probenbeschaffung und zum Untersuchungsumfang erstellt:

- 1) Knopfzellen
 - a) Zink-Luft 34 St. (davon 4 St. Markenware)
 - b) Alkali-Mangan 20 St. (davon 2 St. Markenware)
 - c) Silberoxid 25 St. (davon 2 St. Markenware)
- 2) Rundzellen verschiedener Größe
 - a) Alkali-Mangan 15 St. (davon 2 St. Markenware)
 - b) Zink-Kohle 30 St. (davon 3 St. Markenware)

3) 9V-Block, Zink-Kohle	10 St. (davon 2 St. Markenware)
4) Lithium-Batterien	
a) Li-Primärbatterien	8 St. (davon 1 St. Markenware)
b) Lithium-Ionen-Akkus (Handy-Akku)	8 St. (davon 1 St. Markenware)

Da von jeder Batteriesorte 2 Stück untersucht werden sollten, ergab sich eine Gesamtzahl von 300 Batterien.

Ausgehend von den Ergebnissen der Vorgängerstudie wurde auf eine regionale Differenzierung bei der Beschaffung der Batterien verzichtet. Die Beschaffung erfolgte über verschiedene Bezugsquellen:

- a) Einzelhandel, Discounter
- b) Versandhandel
- c) Flohmärkte, Straßenhändler
- d) Export, Import

Es wurde ferner darauf verzichtet, zu untersuchen, ob Batterien desselben Herstellers und chemischen Systems (z. B. Alkali-Mangan), aber unterschiedlicher Größe (Mignon-Mono) Unterschiede aufweisen, da sich im Rahmen der Vorgängerstudie dafür keine Anhaltspunkte finden ließen.

Bei allen untersuchten Batterien handelte es sich um handelsübliche Gerätebatterien. Es wurden keine Batterien, die für Not- oder Alarmsysteme einschließlich Notbeleuchtung, medizinische Ausrüstung oder schnurlose Elektrowerkzeuge bestimmt sind (Nickel-Cadmium-Akkus), untersucht.

Untersucht wurden sowohl Marken- als auch No-Name-Produkte, wobei Handelsmarken (z.B. Topcraft – Aldi) in dieser Studie als No-Name-Produkte angesehen wurden. Besonderes Augenmerk sollte auf sogenannte „Plagiate“ gelegt werden, wobei sich die Beschaffung solcher Plagiate als schwierig erwies.

Der im Verlauf des Projektes aus Gründen der Beschaffung noch modifizierte Probenahmeplan ist im Anhang 1 zu finden. Die Modifizierungen betrafen Batterien, die im Handel nicht erhältlich waren und teilweise durch andere ersetzt wurden. Deshalb sah die endgültige Verteilung der untersuchten Batterien folgendermaßen aus:

- 1) Knopfzellen
 - a) Zink-Luft

30 St. (davon 7 St. Markenware)

b)	Alkali-Mangan	24 St. (davon 2 St. Markenware)
c)	Silberoxid	15 St. (davon 5 St. Markenware)
2)	Rundzellen verschiedener Größe	
a)	Alkali-Mangan	17 St. (davon 3 St. Markenware)
b)	Zink-Kohle	25 St. (davon 2 St. Markenware)
	Zinkchlorid	8 St. (davon 2 St. Markenware)
3)	9V-Block, Zink-Kohle	11 St. (davon 3 St. Markenware)
4)	Lithium-Batterien	
a)	Li-Primärbatterien	8 St. (davon 2 St. Markenware)
b)	Lithium-Ionen-Akkus (Handy-Akku)	8 St. (davon 1 St. Markenware)

Da von jeder Batteriesorte 2 Stück untersucht werden sollten, ergab sich eine Gesamtzahl von 292 Batterien.

Eine detaillierte Übersicht über die letztendlich untersuchten Batterien sowie deren Herkunft befindet sich im Anhang 2.

3 Analytik

3.1 Literaturverfahren

Eine Übersicht über in der Literatur beschriebene Analysenverfahren wurde bereits im Bericht der Vorgängerstudie [7] gegeben und kann dort eingesehen werden. Hinzu kommen die in [7] beschriebenen und seinerzeit entwickelten Analyseverfahren, die Grundlage der aktuellen Untersuchungen waren.

3.2 Analysenverfahren

3.2.1 Zink-Luft-Knopfzellen

Die untersuchten Zink-Luft-Knopfzellen wogen zwischen 0,28 und 2,8 g und wurden nach dem Einwiegen mit einer Ausnahme komplett mit Königswasser einem

Mikrowellenaufschluss unterzogen. Nur bei einer Zink-Luft-Batterie (K-1-002) wurde ein Plastikring vorab mechanisch entfernt und separat aufgeschlossen. Bei einigen Knopfzellen blieb ein Teflonscheibchen nach dem Aufschluss zurück. Dieses wurde nicht weiter untersucht, da es mit einem Gewicht von ca. 0,007 g wenig zum Gesamtgewicht der Zelle beitrug (max. 2,5 %) und keine Schwermetallbelastung zu erwarten war.

Nach dem Aufschluss wurden die Probenlösungen auf definiertes Volumen aufgefüllt und anschließend nach Verdünnung mittels ICP-MS auf Blei und Cadmium untersucht.

Der Quecksilbergehalt wurde mit Hilfe der Kaltdampf-AAS bestimmt. Im Anhang 3 ist eine detaillierte Vorschrift zur Probenvorbehandlung angegeben (Vorschrift 1).

3.2.2 Alkali-Mangan-Knopfzellen

Die untersuchten Alkali-Mangan-Knopfzellen wogen zwischen 0,2 und 2,0 g und wurden nach dem Einwiegen komplett mit Königswasser einem Mikrowellenaufschluss unterzogen. Bei einigen Zellen verblieb nach dem Aufschluss ein Rückstand, der ausgewogen wurde. Die Rückstandsmengen lagen zwischen 1,6 % und 8,5 %. Aus der Vorgängerstudie [7] ist bekannt, dass es sich hierbei um Graphit handelt, welcher durch die Mikrowelle nicht in Lösung gebracht werden konnte. Die damals im Rückstand ermittelten Gehalte waren jedoch verglichen mit den Gehalten der Lösungen so gering, dass sie auf den Gesamtschwermetallgehalt der Knopfzellen keinen signifikanten Einfluss hatten. Deshalb wurden hier nur für drei Knopfzellen die Rückstände untersucht. Gefunden wurden jeweils nur Gehalte deutlich unterhalb der Grenzwerte.

Nach dem Aufschluss wurden die Probenlösungen auf definiertes Volumen aufgefüllt und anschließend nach Verdünnung mittels ICP-MS auf Blei und Cadmium untersucht.

Der Quecksilbergehalt wurde mit Hilfe der Kaltdampf-AAS bestimmt. Im Anhang 3 ist eine detaillierte Vorschrift zur Probenvorbehandlung angegeben (Vorschrift 1).

3.2.3 Silberoxid-Knopfzellen

Die diesmal untersuchten Silberoxidzellen waren mit Gewichten zwischen 0,27 und 1,0 g so klein, dass ein mechanisches Öffnen nicht möglich war. Deshalb wurden die Zellen nicht geöffnet, sondern im Ganzen nach dem Wiegen in Aufschlusskolben mit 10 ml Königswasser versetzt und durch Mikrowellenunterstützung aufgeschlossen. Anschließend erfolgten Filtern und Auffüllen auf definiertes Volumen. Bei diesen Proben war das Aufschlussergebnis mit bis zu 30 % Rückstand in einigen Fällen nicht optimal. Soweit ausreichend Rückstand vorhanden war, wurde dieser mit Hilfe der ETV-ICP-OES/Leco-

AMA analysiert. Aus den Ergebnissen der Vorgängerstudie war aber bekannt, dass die Hauptmengen an Schwermetall nicht im Silberoxid, sondern in den gelösten Bestandteilen enthalten waren [7]. Deshalb wurden hier nur für zwei Knopfzellen die Rückstände untersucht. Gefunden wurden jeweils nur Gehalte deutlich unterhalb der Grenzwerte. Nach dem Aufschluss wurden die Probenlösungen auf definiertes Volumen aufgefüllt und anschließend nach Verdünnung mittels ICP-MS auf Blei und Cadmium untersucht. Der Quecksilbergehalt wurde mit Hilfe der Kaltdampf-AAS bestimmt. Im Anhang 3 ist eine detaillierte Vorschrift zur Probenvorbehandlung angegeben (Vorschrift 1).

3.2.4 Rundzellen

Die Rundzellen besitzen, je nach Typ (Alkali-Mangan, Zink-Kohle, Zinkchlorid), ein vergleichsweise hohes Gewicht. So wiegen Microzellen (AAA) zwischen 5 g und 9 g und Monozellen (D) bis zu 146 g. Ein Kompletaufschluss in Säure kam daher nicht in Frage. Aus diesem Grund wurden die Rundzellen nicht komplett aufgelöst, sondern zunächst mechanisch geöffnet. Die einzelnen Komponenten wurden voneinander getrennt, das Gewicht bestimmt und anschließend der Schwermetallgehalt in den einzelnen Komponenten untersucht. Dazu wurden je nach Einzelkomponente unterschiedliche Aufschlüsse zum Lösen der entsprechenden Komponenten verwendet oder direkt der Feststoff ohne vorhergehenden Aufschluss analysiert. Die umhüllende Folie sowie die Papp- und die Kunststofffraktion wurden nicht untersucht, da hier kein Schwermetalleintrag zu erwarten war. Diese Annahme wurde in der Vorgängerstudie [7] sowie für einen Teil der 9V-Blöcke überprüft und bestätigt. Die Elementbestimmung in den Probelösungen erfolgte mit Hilfe der ICP-MS, in Einzelfällen für Hg mit der Kaltdampf-AAS. Als Feststofftechniken wurden ETV-ICP-OES und der Quecksilberanalysator Leco AMA-254 verwendet.

Im Anhang 3 ist eine detaillierte Vorschrift zur Probenvorbehandlung angegeben (Vorschrift 2).

3.2.5 9V-Blöcke (Zink-Kohle)

Die 9V-Blöcke besitzen mit ca. 36 g ein vergleichsweise hohes Gewicht. Ein Kompletaufschluss in Säure kam daher nicht in Frage. Aus diesem Grund wurden die 9V-Blöcke zunächst mechanisch geöffnet und zerlegt. Die einzelnen Komponenten wurden voneinander getrennt, das Gewicht bestimmt und anschließend der Schwermetallgehalt in den einzelnen Komponenten untersucht. Dazu wurden je nach Einzelkomponente unterschiedliche Aufschlüsse zum Lösen der entsprechenden Komponenten verwendet oder direkt der Feststoff ohne vorhergehenden Aufschluss analysiert. Die Papier/Pappe-

Fraktion wurde nur stichprobenweise untersucht. Es zeigte sich, dass die Schwermetallgehalte zum einen sehr niedrig waren, zum anderen diese Fraktion gewichtsmäßig nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtgewichts der Zelle ausmachte (< 2 %). Der Schwermetalleintrag aus dieser Fraktion wurde deshalb vernachlässigt. Die Elementbestimmung in den Probelösungen erfolgte mit Hilfe der ICP-MS, für Hg mit der Kaltdampf-AAS. Als Feststofftechniken wurden ETV-ICP-OES und der Quecksilberanalysator Leco AMA-254 verwendet.

Im Anhang 3 ist eine detaillierte Vorschrift zur Probenvorbehandlung angegeben (Vorschrift 3).

3.2.6 Lithium-Primärbatterien

Die Gewichte der untersuchten Li-Primärzellen lagen zwischen 7 g und 16 g. Ein Kompletaufschluss in Säure kam daher nicht in Frage. Aus diesem Grund wurden die Li-Primärzellen nicht komplett aufgelöst, sondern zunächst mechanisch geöffnet. Vor dem Öffnen der Zellen wurden diese über einen Stromverbraucher entladen. Teilweise standen die Li-Batterien unter Druck, so dass beim Öffnen sehr vorsichtig und unter einem Abzug sowie mit Spritzschutz gearbeitet werden musste. Nach dem Öffnen wurden die einzelnen Komponenten voneinander getrennt, das Gewicht bestimmt und anschließend der Schwermetallgehalt in den einzelnen Komponenten untersucht. Dazu wurden je nach Einzelkomponente unterschiedliche Aufschlüsse zum Lösen der entsprechenden Komponenten verwendet oder direkt der Feststoff ohne vorhergehenden Aufschluss analysiert. Die Elementbestimmung in den Probelösungen erfolgte mit Hilfe der ICP-MS, in Einzelfällen für Hg mit der Kaltdampf-AAS. Als Feststofftechniken wurden ETV-ICP-OES und der Quecksilberanalysator Leco AMA-254 verwendet.

Im Anhang 3 ist eine detaillierte Vorschrift zur Probenvorbehandlung angegeben (Vorschrift 4).

3.2.7 Lithium-Ionen-Akkus (Handy-Akkus)

Die Gewichte der untersuchten Li-Ionen-Akkus lagen zwischen 13,5 g und 20 g. Ein Kompletaufschluss in Säure kam daher nicht in Frage. Aus diesem Grund wurden die Li-Ionen-Akkus nicht komplett aufgelöst, sondern zunächst mechanisch geöffnet. Vor dem Öffnen der Akkus wurden diese über einen Stromverbraucher entladen. Die einzelnen Komponenten wurden voneinander getrennt, das Gewicht bestimmt und anschließend der Schwermetallgehalt in den einzelnen Komponenten untersucht. Dazu wurden je nach

Einzelkomponente unterschiedliche Aufschlüsse zum Lösen der entsprechenden Komponenten verwendet oder direkt der Feststoff ohne vorhergehenden Aufschluss analysiert. Die umhüllende Folie sowie die Kunststofffraktion wurden nicht untersucht, da hier kein Schwermetalleintrag zu erwarten war. Diese Annahme wurde in der Vorgängerstudie [7] an anderen Batterien überprüft und bestätigt. Die Elementbestimmung in den Probelösungen erfolgte mit Hilfe der ICP-MS, in Einzelfällen für Hg mit der Kaltdampf-AAS. Als Feststofftechniken wurden ETV-ICP-OES und der Quecksilberanalysator Leco AMA-254 verwendet.

Im Anhang 3 ist eine detaillierte Vorschrift zur Probenvorbehandlung angegeben (Vorschrift 5).

3.3 Berechnung der Schwermetallgehalte in Batterien

Die Gesamtgehalte an Pb, Cd und Hg in Batterien, die nicht wie die Knopfzellen in einem Stück gelöst werden konnten, wurden berechnet, indem die in den Einzelfaktionen gefundenen Gehalte mit den entsprechenden Einzeleinwaagen multipliziert und aufsummiert wurden. Anschließend wurde durch das Gesamtgewicht der Zelle geteilt. Lag der Gehalt eines Elements in einer Einzelfaktion unterhalb der Bestimmungsgrenze, so wurde mit der Hälfte der Bestimmungsgrenze als Gehalt gerechnet. Evtl. Einträge an Schwermetall aus nicht untersuchten Fraktionen, z.B. Pappe im Fall der 9V-Blöcke, wurden bei der Berechnung der Durchschnittsgehalte nicht berücksichtigt.

3.4 Instrumentelle Bestimmung der Schwermetallgehalte; Qualitätssicherung

3.4.1 ICP-MS

Für die Bestimmung von Pb und Cd in allen Batterien sowie von Hg in verschiedenen Einzelkomponenten von mechanisch zerlegten Batterien wurde ein Quadrupol ICP-MS Gerät Agilent 7500c (Agilent Technologies, Inc. Santa Clara, CA, USA) verwendet. Alle Probelösungen wurden vor der Messung verdünnt, da die ICP-MS nur eine geringe Matrixbelastung der Probelösungen toleriert. Die maximale Matrixkonzentration betrug 0,1 g/l. Kalibriert wurde mit wässrigen Standardlösungen, eine Matrixanpassung der Standardlösungen war nicht notwendig, wie ein Vergleich der Steigungen von Kalibrierfunktionen mit angepassten und nichtangepassten Standards zeigte.

Tabelle 2: ICP-MS instrumentelle Parameter

Instrument Parameter	Standard mode
RF-Generator Leistung	1500 W
Trägergas	0,8 l/min
Hüllgas	0,4 l/min
Zerstäuber	mikrokonzentrisch aus PFA
Zerstäuberkammer	Scott
Probenflussrate	0,1 ml/min
Temperatur Zerstäuberkammer	2 °C
Linsenspannung (Extract 1)	4,8 V
Linsenspannung (Extract 2)	-95,5 V
Omega Bias	-44 V
Linsenspannung (Omega Linse)	7,6 V
Zellen Eingangsspannung	-26 V
Quadrupol Focus	2 V
Zellen Ausgangsspannung	-38 V
Octopol bias	-6 V
Quadrupol bias	-3 V

Angepasste Standards hatten darüber hinaus den Nachteil höherer Blindwerte, resultierend aus den Blindwerten der zur Matrixanpassung verwendeten Chemikalien. Folgende Isotope wurden zur Bestimmung der untersuchten Schwermetalle gemessen:

- ^{111}Cd , ^{114}Cd
- ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb
- ^{201}Hg , ^{202}Hg .

Alle Messungen wurden unter Einhaltung der in Tabelle 2 angegebenen instrumentellen Parameter durchgeführt.

3.4.2 Atomabsorption

3.4.2.1 Leco AMA-254

Zusätzlich zur Bestimmung von Hg mit Kaltdampf-AAS bzw. ICP-MS und zur Überprüfung des Hg-Gehaltes in unlöslichen Komponenten wurde der Quecksilberanalysator Leco AMA-254 (LECO Corporation, St. Joseph, MI, USA) verwendet, der nach dem Prinzip der Atomabsorptionsspektrometrie arbeitet. Die Probe (fest oder flüssig) wird in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Das gesamte Quecksilber aus den Verbrennungsgasen wird mit Hilfe eines Goldamalgamators gesammelt. Nach anschließender Freisetzung des gesammelten Quecksilbers in ein Messzellensystem wird dieses in einer Atomabsorptionsspektrometereinheit auf der 253,7 nm Linie gemessen.

3.4.2.2 Kaltdampf-AAS

In den Aufschlusslösungen der Knopfzellen sowie von verschiedenen Einzelkomponenten mechanisch zerlegter Batterien wurde Hg mit Hilfe der Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt. Verwendet wurde ein Atomabsorptionspektrometer Perkin Elmer 4110 ZL (Fa. Perkin Elmer Coop. Waltham MA, USA) mit einer FIAS 100 Einheit zur Erzeugung des elementaren Quecksilbers aus der Probelösung. Als Reduktionslösung wurde ein Gemisch aus SnCl_2 und HCl verwendet. Hg wurde auf der Wellenlänge 253,7 nm bei einer Spaltbreite von 0,7 mm bestimmt.

3.4.3 ETV-ICP OES

Für die Bestimmung der Schwermetalle Cd, Pb und Hg in den Graphitstäben aus Zink-Kohle-Rundzellen, dem Graphit aus den Lithium-Primärzellen, dem Kohle/Elektrolyt aus den 9V-Zink-Kohle-Blöcken und zur Untersuchung der Rückstände aus den Aufschlüssen von Knopfzellen, wurde die ETV-ICP OES als Bestimmungsmethode verwendet. Hierbei werden 2 – 4 mg Substanz auf ein Graphitschiffchen eingewogen und elektrothermisch verdampft. Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um ein ICP OESpektrometer IRIS Advantage (Firma Thermo Electron Corporation, Waltham, MA, USA) mit einer Ofeneinheit ETV-4000. Während der Atomisierung wurde bei der Bestimmung von Cd und Pb als Reaktionsgas FREON R12 zugemischt, um eine vollständige Freisetzung der Analyten zu erreichen. Bei Hg wurde ohne FREON-Zumischung gearbeitet. Zur Kalibrierung wurden 2,5 g hochreines Spektralkohlepulver mit Kalibrierlösung dotiert, getrocknet und anschließend in einer Mühle homogenisiert. Tab. 3 gibt einen Überblick über die Analysenbedingungen.

Tab. 3: Analysenbedingungen ETV-ICP OES

a) Graphit aus Zn-Kohle-Rundzellen:

	Element		
	Cd	Pb	Hg
Wellenlänge	214,438 nm	182,200 nm	184,950 nm
Temperaturprogramm			
Schritt 1	20 - 400 °C / 15 s	20 - 400 °C / 45 s	20 °C / 15 s
Schritt 2	400 - 450 °C / 15 s	400 - 450 °C / 15 s	20 - 50 °C / 15 s
Schritt 3	450 - 2000 °C / 8 s	450 - 2000 °C / 8 s	50 - 1500 °C / 8 s
Schritt 4	2000 - 2150 °C / 17 s	2000 - 2150 °C / 17 s	1500 °C / 4 s
Schritt 5	20 °C / 20 s	20 °C / 20 s	1500 - 1900 °C / 4 s
Schritt 6	--	--	1900 - 1980 °C / 12 s
Schritt 7	--	--	20 °C / 20 s

b) Kohle aus 9V-Zn-Kohle-Blöcken und Rückständen aus Knopfzellen:

	Element		
	Cd	Pb	Hg
Wellenlänge	214,438 nm	216,999 nm	184,950 nm
Temperaturprogramm			
Schritt 1	20 - 400 °C / 45 s	20 - 400 °C / 45 s	20 °C / 45 s
Schritt 2	400 - 450 °C / 15 s	400 - 450 °C / 15 s	20 - 50 °C / 15 s
Schritt 3	450 - 2000 °C / 15 s	450 - 2000 °C / 15 s	50 - 1500 °C / 15 s
Schritt 4	2000 - 2150 °C / 12 s	2000 - 2150 °C / 12 s	1500 °C / 5 s
Schritt 5	20 °C / 30 s	20 °C / 30 s	1500 - 1980 °C / 4 s
Schritt 6	--	--	20 °C / 30 s

c) Graphit aus Li-Primärzellen und Li-Ionen-Akkus:

	Element		
	Cd	Pb	Hg
Wellenlänge	214,438 nm	182,200 nm	184,950 nm
Temperaturprogramm			
Schritt 1	20 - 400 °C / 45 s	20 - 400 °C / 45 s	20 °C / 45 s
Schritt 2	400 - 450 °C / 15 s	400 - 450 °C / 15 s	20 - 50 °C / 15 s
Schritt 3	450 - 2000 °C / 12 s	450 - 2000 °C / 12 s	50 - 1500 °C / 8 s
Schritt 4	2000 - 2150 °C / 17 s	2000 - 2150 °C / 17 s	1500 °C / 4 s
Schritt 5	20 °C / 20 s	20 °C / 20 s	1500 - 1900 °C / 4 s
Schritt 6	--	--	1900 - 1980 °C / 12 s
Schritt 7	--	--	20 °C / 20 s

3.4.4 Qualitätskontrolle

Zur Überprüfung der Richtigkeit der Analysen wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Der im Normalfall günstigste Weg, die gleichzeitige Analyse von zertifizierten Referenzmaterialien, war hier nur sehr eingeschränkt möglich, da nur für wenige Matrices überhaupt ZRM verfügbar waren und diese auch nicht für alle interessierenden Elemente zertifiziert waren. Zur Überprüfung der Analysen von Zinkgel und Zinkblech bei Zink-Luft-Knopfzellen bzw. Zink-Kohle-Rundzellen mit ICP-MS wurde das ZRM ERM-EB322

Reinzink (IRMM Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgien) mit analysiert. Hier waren allerdings nur die Massenanteile an Pb und an Cd zertifiziert, nicht aber für Hg. Es wurden gefunden für Cd $16,5 \pm 0,8$ mg/kg (n = 20, zert. Wert: $15,08 \pm 0,30$ mg/kg) und für Pb $17,1 \pm 1,3$ mg/kg (n = 20, zert. Wert: $15,0 \pm 0,5$ mg/kg).

Die Analyse des Stahlmantels der Rundzellen sowie der Lithium- und der Silberoxid-Knopfzellen wurde in Ermanglung eines besser angepassten ZRM mit einem Stahl-Referenzmaterial EZRM 090-1 (BAS Bureau of Analysed Samples, Middlesbrough, UK), welches nur für Pb zertifiziert war, kontrolliert. Da zur Kalibrierung der ICP-MS keine matrixangepassten Standlösungen verwendet wurden, spielte auch bei der Auswahl des ZRM aufgrund der hohen Verdünnung der Probelösungen die Matrix des ZRM keine entscheidene Rolle. Gefunden wurden für Pb $25,6 \pm 1,3$ mg/kg (n = 18, zert. Wert: $23,9 \pm 0,6$ mg/kg).

Der Pol/Nagel in den Rundzellen besteht im Allgemeinen aus Messing. Als ZRM wurde hier BAM-229 mit analysiert. Allerdings ist in diesem Referenzmaterial nur Pb zertifiziert (zert. Wert: 192 ± 5 mg/kg). Gefunden wurden für Pb 203 ± 8 mg/kg.

Als weitere Kontrollmaßnahme wurden bei den ICP-MS Messungen in regelmäßigen Abständen neben den Proben die Standards der Kalibrierreihe mit gemessen. So können mögliche Drifterscheinungen wie z.B. abnehmende Empfindlichkeit des Gerätes detektiert und korrigiert werden.

Da für Hg keine geeigneten Referenzmaterialien ähnlicher Matrix vorhanden waren, wurden zur Kontrolle der Ergebnisse Teile einiger Batterien sowohl mit der ICP-MS als auch mit der AMA-Technik analysiert. Es traten in keinem Fall Widersprüche auf. Zur Überprüfung der Hg-Bestimmung mit der AMA-Technik wurde BCR 142, ein Boden-Referenzmaterial mit einem zertifizierten Massenanteil von $0,067 \pm 0,011$ mg/kg verwendet. Dies war zwar von der Matrix her unpassend. Trotzdem geben die Ergebnisse dieses Materials einen deutlichen Hinweis hinsichtlich der Richtigkeit des Verfahrens. Gefunden wurden für Hg $0,061 \pm 0,006$ mg/kg (n = 15).

Die Wiederfindung der zertifizierten Werte der Referenzmaterialien war akzeptabel, auf eine entsprechende Korrektur wurde verzichtet.

4 Ergebnisse

4.1 Ermittlung der Messunsicherheit

In den Kapiteln 4.2 bis 4.10 sind die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen nach chemischem System sortiert wiedergegeben. In den Tabellen 4 bis 12 werden dabei nur die ermittelten Absolutwerte angegeben. Alle diese Werte sind mit einer Unsicherheit behaftet, deren Größe sich nur relativ grob abschätzen lässt. Wie schon in der Vorgängerstudie wurde generell pro Batterie nur eine Einfachbestimmung vorgenommen, hauptsächlich aus Kapazitätsgründen, aber auch bedingt durch die Tatsache, dass die Knopfzellen im Allgemeinen komplett eingewogen und aufgeschlossen wurden. Im Fall der Rundzellen, die zerlegt und von denen nur Teilproben analysiert wurden, wurde angenommen, dass die Schwermetalle Hg, Pb und Cd homogen in den jeweils untersuchten Phasen verteilt vorlagen. Allerdings wurden keine Homogenitätsuntersuchungen vorgenommen. Als Unsicherheitsquellen kommen zum einen systematische Abweichungen in Frage, diese wurden durch die parallele Bestimmung von Referenzmaterialien weitestgehend ausgeschlossen, so dass nur zufällige Abweichungen in der Größenordnung von ca. 10 % relativ der gemessenen Gehalte von den zertifizierten Gehalten zur Gesamtunsicherheit beitragen.

Die Unsicherheit der Wägung kann vernachlässigt werden, da die Einwaagen alle im Bereich von 100 mg bis zu mehreren g lagen, der Fehler der Waage dagegen im Bereich < 1 mg (d.h. max. relativer Fehler < 0,5 %). Allerdings kann es beim Öffnen der Zellen zu Materialverlusten kommen (insbesondere bei den unter Druck stehenden Li-Primärbatterien), so dass eine Fraktion nicht vollständig erfasst wird. Der aus Volumenmessungen resultierende Unsicherheitsbeitrag lag bedingt durch die verwendeten Volumenmessgeräte bei ca. 1 % relativ. Als weiterer Unsicherheitsbeitrag muss die Streuung der Mehrfachbestimmungen der Probelösungen berücksichtigt werden, diese lag im Allgemeinen zwischen 10 % und 2 % relativ, abhängig von den gemessenen Gehalten. Berechnet man aus den oben genannten Beiträgen kombinierte Messunsicherheiten so erhält man die folgenden Werte:

a) für höhere Gehalte:

$$u_c = \sqrt{0,03^2 + 0,005^2 + 0,01^2 + 0,04^2 (+0,05^2)} = 0,04(0,05)$$

Mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ erhält man eine erweiterte Messunsicherheit von 8 % relativ für Knopfzellen und 10 % für Rundzellen.

b) für niedrige Gehalte:

$$u_c = \sqrt{0,02^2 + 0,005^2 + 0,01^2 + 0,10^2 (+0,05^2)} = 0,103 (0,114)$$

Mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ erhält man eine erweiterte Messunsicherheit von 20 % relativ für Knopfzellen und 23 % für alle anderen Batterien.

Bei allen Gehaltsangaben, bei denen „kleiner als –“ Werte angegeben sind, ist die Messunsicherheit in der Gehaltsangabe enthalten, da die angegebenen Werte Maximalgehalte angeben, unterhalb derer die tatsächlichen Gehalte lagen.

4.2 Ergebnisse der Analysen der Zink-Luft-Knopfzellen

Aus der folgenden Tabelle 4 ist ersichtlich, dass sich für die einzelnen Schwermetalle ein sehr unterschiedliches Bild ergibt. So lagen die Cadmiumgehalte aller Zink-Luft-Zellen unterhalb des im BattG festgelegten Grenzwertes von 20 mg/kg.

Die Bleigehalte dagegen lagen mit nur einer Ausnahme (K-1-004) oberhalb des Kennzeichnungswertes von 40 mg/kg. Gegenüber der Vorgängerstudie [7] hat sich die Bleibelastung der Zink-Luft-Zellen praktisch nicht verändert. Nur gut die Hälfte der untersuchten Zink-Luft-Zellen trägt das entsprechende Kennzeichen für erhöhten Pb-Gehalt.

Die Hg-Gehalte lagen bis auf eine Ausnahme (K-1-031) unterhalb des Grenzwertes von 20 g/kg. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit $U = 1,0$ g/kg kann eine signifikante Überschreitung des Grenzwertes für K-1-031 allerdings nicht belegt werden. Ein signifikanter Unterschied zwischen als quecksilberhaltig gekennzeichneten und nicht gekennzeichneten Zellen konnte nicht festgestellt werden. Die festgestellten Hg-Gehalte lagen in etwa dort, wo sie auch schon in der Vorgängerstudie [7] gefunden wurden. In Produkten des damals auffälligen Herstellers wurden diesmal keine Gehalte oberhalb des Grenzwertes gefunden. Allerdings lagen die Gehalte auch nicht niedriger als die in anderen Produkten, obwohl dessen Produkte explizit als quecksilberfrei deklariert waren. Zwei andere Zellen (K-1-001 und K-1-004) waren mit „0 % Hg“ gekennzeichnet, in diesen Zellen liegt der Hg-Gehalt erheblich (mind. um den Faktor 100) niedriger als in den anderen Zellen, so dass diese Zellen den Hinweis „0 % Hg“ zu recht tragen.

Tabelle 4: Schwermetallgehalte in Zink-Luft-Knopfzellen

		Einwaage	Gehalt Hg in g/kg	Gehalt Cd in mg/kg	Gehalt Pb in mg/kg	Kennzeichnung "Hg"	Kennzeichnung "Pb"	Hersteller- angabe
Grenzwerte			20	20	40			
K-1-001	I	0,49562	≤ 0,004	2,5	227	nein	ja	0% Hg
K-1-001	II	0,49356	≤ 0,004	1,8	233	nein	ja	0% Hg
K-1-002	I	2,81530	7,1	1,1	145	nein	nein	Hg-free
K-1-002	II	2,72226	7,3	1,2	143	nein	nein	Hg-free
K-1-004	I	0,52631	≤ 0,004	4,1	14	nein	nein	Hg-free
K-1-004	II	0,52676	≤ 0,004	1,5	20	nein	nein	Hg-free
K-1-005	I	0,51509	22,0	1,1	160	nein	nein	Hg-free
K-1-005	II	0,51151	14,3	1,2	176	nein	nein	Hg-free
K-1-006	I	1,84099	3,9	0,8	48	nein	nein	Hg-free
K-1-006	II	1,82679	5,8	0,7	49	nein	nein	Hg-free
K-1-007	I	0,80059	13,9	0,5	212	nein	nein	
K-1-007	II	0,79675	12,6	2,3	208	nein	nein	
K-1-008	I	0,52637	5,5	0,9	213	ja	ja	
K-1-008	II	0,52918	5,8	0,6	203	ja	ja	
K-1-009	I	0,82089	13,3	1,9	181	ja	nein	
K-1-009	II	0,82333	13,5	1,7	176	ja	nein	
K-1-010	I	0,28142	12,7	1,8	141	ja	nein	
K-1-010	II	0,28164	13,3	1,7	253	ja	nein	
K-1-011	I	0,30108	6,3	2,8	244	ja	ja	
K-1-011	II	0,30154	6,5	0,8	263	ja	ja	
K-1-012	I	0,29817	6,6	0,7	234	ja	ja	
K-1-012	II	0,29694	6,8	0,9	251	ja	ja	
K-1-013	I	1,66364	12,6	1,5	206	ja	ja	
K-1-013	II	1,65446	15,5	1,4	212	ja	ja	
K-1-014	I	0,79120	13,6	1,6	222	ja	ja	
K-1-014	II	0,78734	14,1	1,7	454	ja	ja	
K-1-015	I	0,79239	14,5	0,6	215	ja	nein	
K-1-015	II	0,79991	14,6	0,5	201	ja	nein	
K-1-016	I	0,53075	6,3	0,8	213	ja	ja	
K-1-016	II	0,52930	6,4	0,9	215	ja	ja	
K-1-017	I	0,78822	13,6	2,5	419	ja	ja	
K-1-017	II	0,80128	13,8	2,5	423	ja	ja	
K-1-018	I	0,47418	13,2	1,2	237	ja	nein	
K-1-018	II	0,47566	13,4	1,1	234	ja	nein	
K-1-019	I	0,79046	13,3	5,9	239	ja	ja	
K-1-019	II	0,79297	13,8	6,0	239	ja	ja	
K-1-020	I	0,50430	11,9	0,6	223	ja	ja	
K-1-020	II	0,50360	12,3	0,8	218	ja	ja	
K-1-021	I	0,78680	14,0	2,5	407	ja	ja	
K-1-021	II	0,79061	13,7	2,6	401	ja	ja	

Anm.: K-1-002 wurde in zwei Teilen untersucht (Pressring und Zelle). Angegeben ist der summarische Gehalt.

Tabelle 4: Schwermetallgehalte in Zink-Luft-Knopfzellen (Fortsetzung)

		Einwaage	Gehalt Hg in g/kg	Gehalt Cd in mg/kg	Gehalt Pb in mg/kg	Kennzeichnung "Hg"	Kennzeichnung "Pb"	Hersteller- angabe
Grenzwerte			20	20	40			
K-1-022	I	0,78707	14,5	1,1	421	ja	nein	
K-1-022	II	0,80057	14,4	1,3	434	ja	nein	
K-1-023	I	0,78429	13,7	3,8	216	ja	ja	
K-1-023	II	0,77534	13,9	3,8	218	ja	ja	
K-1-024	I	0,49950	11,0	1,1	247	ja	ja	
K-1-024	II	0,50520	11,2	0,6	226	ja	ja	
K-1-025	I	0,76907	11,7	0,4	230	ja	ja	
K-1-025	II	0,77102	11,8	0,4	236	ja	ja	
K-1-026	I	0,50197	11,8	0,5	227	ja	ja	
K-1-026	II	0,50232	11,6	1,8	224	ja	ja	
K-1-027	I	0,79828	15,4	0,5	209	nein	nein	
K-1-027	II	0,79579	15,2	0,5	212	nein	nein	
K-1-028	I	0,28104	12,9	1,7	237	ja	ja	
K-1-028	II	0,28462	12,8	1,9	239	ja	ja	
K-1-029	I	0,29535	12,8	4,9	177	nein	nein	
K-1-029	II	0,29366	13,4	1,1	198	nein	nein	
K-1-030	I	0,52723	11,7	2,1	237	nein	nein	
K-1-030	II	0,53156	12,3	1,8	257	nein	nein	
K-1-031	I	0,30449	20,8	4,6	316	nein	nein	
K-1-031	II	0,30441	21,3		509	nein	nein	

4.3 Ergebnisse der Analysen der Alkali-Mangan-Knopfzellen

Aus der folgenden Tabelle 5 ist ersichtlich, dass sich für die einzelnen Schwermetalle ein sehr unterschiedliches Bild ergibt. So lagen die Cadmiumgehalte aller Alkali-Mangan-Knopfzellen unterhalb des im BattG festgelegten Grenzwertes von 20 mg/kg.

Die Bleigehalte dagegen lagen überwiegend oberhalb des Kennzeichnungswertes von 40 mg/kg. Gegenüber der Vorgängerstudie [7] hat sich die Bleibelastung der Alkali-Mangan-Knopfzellen praktisch nicht verändert. Nur ein Bruchteil der untersuchten Alkali-Mangan-Zellen trägt das entsprechende Kennzeichen für erhöhten Pb-Gehalt. Eine Zelle war explizit als Pb-frei gekennzeichnet, lag aber trotzdem oberhalb des Kennzeichnungsschwellenwertes.

Die Hg-Gehalte lagen alle deutlich unterhalb des Grenzwertes von 20 g/kg. Ein signifikanter Unterschied zwischen als quecksilberhaltig gekennzeichneten und nicht gekennzeichneten Zellen konnte nicht festgestellt werden. Die festgestellten Hg-Gehalte lagen in etwa dort, wo sie auch schon in der Vorgängerstudie [7] gefunden wurden.

Tabelle 5: Schwermetallgehalte in Alkali-Mangan-Knopfzellen

		Einwaage	Gehalt Hg in g/kg	Gehalt Cd in mg/kg	Gehalt Pb in mg/kg	Kennzeichnung "Hg"	Kennzeichnung "Pb"	Herstellerangabe
Grenzwerte								
K-3-001	I	1,84884	2,1	2,3	85	nein	nein	
K-3-001	II	1,91255	2,1	9,4	197	nein	nein	
K-3-002	I	1,96732	9,2	1,3	36	nein	nein	
K-3-002	II	1,94018	9,3		125	nein	nein	
K-3-003	I	0,63103	0,004	0,6	6	nein	nein	
K-3-003	II	0,63873	0,002	0,7	10	nein	nein	
K-3-004	I	1,83191	3,5	0,3	65	nein	nein	
K-3-004	II	1,83618	3,5	0,3	66	nein	nein	
K-3-005	I	0,62120	2,8	1,0	74	nein	nein	
K-3-005	II	0,59350	3	1,1	78	nein	nein	
K-3-006	I	1,11999	2,7	0,4	26	nein	nein	
K-3-006	II	1,12141	2,8	0,3	25	nein	nein	
K-3-007	I	1,98097	4,5	0,4	80	ja	ja	
K-3-007	II	1,98404	4,3	0,3	82	ja	ja	
K-3-008	I	1,96914	3,3	1,3	75	nein	nein	
K-3-008	II	1,94975	3,2	1,2	77	nein	nein	
K-3-009	I	0,58120	3,2	7,3	188	nein	nein	
K-3-009	II	0,59007	3,1	7,4	486	nein	nein	
K-3-010	I	1,14920	4,7	0,8	39	ja	ja	
K-3-010	II	1,15550	4,9	2,8	45	ja	ja	
K-3-011	I	1,92977	4,4	2,6	214	ja	nein	
K-3-011	II	1,91457	4,5	0,4	87	ja	nein	
K-3-012	I	1,88697	8,8	6,8	149	nein	nein	
K-3-012	II	1,90207	8,1	0,4	36	nein	nein	
K-3-013	I	1,47084	3,9	0,4	31	ja	nein	
K-3-013	II	1,45544	3,8	0,4	30	ja	nein	
K-3-014	I	1,36902	2,4	0,6	48	ja	ja	
K-3-014	II	1,36119	2,4	0,8	55	ja	ja	
K-3-015	I	0,28541	9,9	2,2	103	nein	nein	
K-3-015	II	0,29299	10,1	2,0	103	nein	nein	
K-3-016	I	0,28034	3,4	0,8	61	nein	nein	
K-3-016	II	0,28384	3,5	2,2	77	nein	nein	
K-3-017	I	0,22338	3,6	0,5	52	nein	nein	
K-3-017	II	0,22669	4	0,5	49	nein	nein	
K-3-018	I	0,28216	4,3	0,8	52	nein	nein	0% Cd, 0% Pb
K-3-018	II	0,30010	4,3	0,5	63	nein	nein	0% Cd, 0% Pb
K-3-019	I	0,61200	0,006			nein	nein	
K-3-019	II	0,60998	0,004	2,2	12	nein	nein	
K-3-020	I	0,62616	4,1	0,7	42	nein	nein	
K-3-020	II	0,62456	4,4	0,8	53	nein	nein	
K-3-021	I	1,17564	6,4	4,0	78	nein	nein	
K-3-021	II	1,15486	6,1	0,5	58	nein	nein	
K-3-022	I	0,86384	6,2	1,2	79	nein	nein	
K-3-022	II	0,87710	6,3	1,2	79	nein	nein	
K-3-023	I	1,19444	6,9	1,3	12	nein	nein	
K-3-023	II	1,20276	6,3	1,3	6	nein	nein	
K-3-024	I	1,11179	2,7	0,8	56	nein	nein	
K-3-024	II	1,12903	2,7	0,8	55	nein	nein	

Anm.: Für K-3-002 II liegt kein Messwert für Cd, für K-3-019 I keine für Cd und Pb vor.

4.4 Ergebnisse der Analysen der Silberoxid-Knopfzellen

Aus der folgenden Tabelle 6 ist ersichtlich, dass sich für die einzelnen Schwermetalle ein sehr einheitliches Bild ergibt. So lagen die Cadmiumgehalte aller Silberoxid-Zellen unterhalb des im BattG festgelegten Grenzwertes von 20 mg/kg.

Tabelle 6: Schwermetallgehalte in Silberoxid-Knopfzellen

		Einwaage	Gehalt Hg in g/kg	Gehalt Cd in mg/kg	Gehalt Pb in mg/kg	Kennzeichnung "Hg"	Kennzeichnung "Pb"
Grenzwerte			20	20	40		
K-2-009	I	0,33170	0,1	5,3	32	nein	ja
K-2-009	II	0,32930	2,8	10,3	25	nein	ja
K-2-010	I	0,29376	2,9	6,1	36	ja	ja
K-2-010	II	0,29005	5,8	< 0,1	38	ja	ja
K-2-011	I	0,38738	5,7	< 0,1	44	ja	nein
K-2-011	II	0,38413	5,4	< 0,1	41	ja	nein
K-2-012	I	0,57082	5,4	< 0,1	25	nein	nein
K-2-012	II	0,56780	5,0	0,7	11	nein	nein
K-2-013	I	0,33701	5,5	< 0,1	28	ja	nein
K-2-013	II	0,38310	5,0	0,6	11	ja	nein
K-2-014	I	0,27184	4,7	< 0,1	20	ja	nein
K-2-014	II	0,27171	4,7	< 0,1	14	ja	nein
K-2-015	I	0,61525	2,7	< 0,1	13	ja	nein
K-2-015	II	0,62325	2,7	< 0,1	11	ja	nein
K-2-016	I	0,37932	5,2	< 0,1	12	ja	nein
K-2-016	II	0,37486	4,9	< 0,1	11	ja	nein
K-2-017	I	0,37308	5,2	2,0	< 1	nein	nein
K-2-017	II	0,36613	5,0	1,1	< 1	nein	nein
K-2-018	I	0,57748	7,4	0,6	20	ja	nein
K-2-018	II	0,57775	7,4	0,6	26	ja	nein
K-2-019	I	0,27036	2,3	< 0,1	27	ja	ja
K-2-019	II	0,27054	2,4	1,0	39	ja	ja
K-2-020	I	0,92883	2,6	0,4	16	nein	nein
K-2-020	II	0,93070	2,7	0,2	25	nein	nein
K-2-021	I	0,92883	2,9	< 0,1	26	nein	nein
K-2-021	II	0,93070	2,8	< 0,1	27	nein	nein
K-2-022	I	0,31633	1,8			ja	nein
K-2-022	II	0,31501	1,9			ja	nein
K-2-023	I	0,61790		< 0,1	11	nein	nein
K-2-023	II	0,62368		< 0,1	11	nein	nein

Anm.: Für K-2-022 liegen keine Messwerte für Cd und Pb, für K-2-023 keine für Hg vor.

Auch die Bleigehalte lagen mit nur einer Ausnahme (K-2-011) unterhalb des Kennzeichnungsschwellenwertes von 40 mg/kg. Gegenüber der Vorgängerstudie [7] hat

sich die Bleibelastung der Silberoxid-Zellen verringert, damals lag ein erheblicher Teil der Zellen oberhalb des verschärften Kennzeichnungs-schwellenwertes. Die Zelle K-2-011 liegt nur leicht oberhalb von 40 mg/kg, eine signifikante Überschreitung dieses Wertes kann im Rahmen der Messunsicherheit nicht festgestellt werden.

Die Hg-Gehalte lagen alle unterhalb des Grenzwertes von 20 g/kg. Ein signifikanter Unterschied zwischen als blei- bzw. quecksilberhaltig gekennzeichneten und nicht gekennzeichneten Zellen konnte nicht festgestellt werden. Die festgestellten Hg-Gehalte lagen in etwa dort, wo sie auch schon in der Vorgängerstudie [7] gefunden wurden.

4.5 Ergebnisse der Analysen der Alkali-Mangan-Rundzellen

Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen in den untersuchten Alkali-Mangan-Rundzellen. Es ist ersichtlich, dass sich für die einzelnen Schwermetalle ein sehr einheitliches Bild ergibt. So lagen die Cadmiumgehalte in allen Alkali-Mangan-Rundzellen unterhalb des im BattG festgelegten Grenzwertes von 20 mg/kg. Die gefundenen Cd-Gehalte entsprechen in etwa denen, die schon in der Vorgängerstudie [7] festgestellt wurden.

Die Bleigehalte lagen für alle untersuchten Alkali-Mangan-Rundzellen unterhalb des Kennzeichnungsschwellenwertes von 40 mg/kg. Die gefundenen Pb-Gehalte lagen auch unterhalb der Gehalte, die in der Vorgängerstudie [7] festgestellt wurden. Die damals gefundenen Gehalte hätten teilweise oberhalb des verschärften Schwellenwertes gelegen, so dass festgestellt werden kann, dass die Bleibelastung der Alkali-Mangan-Rundzellen gegenüber 2006 abgenommen haben.

Auch hinsichtlich des Quecksilbergehaltes gab es keine Überschreitungen, die gefundenen Hg-Gehalte lagen in allen Alkali-Mangan-Rundzellen deutlich unterhalb des Grenzwertes von 5 mg/kg. Dies war auch schon in der Vorgängerstudie [7] der Fall.

Tabelle 7: Schwermetallgehalte in Alkali-Mangan-Rundzellen

		Einwaage (gesamt)	Durchschnitts- gehalt Hg in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Cd in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Pb in mg/kg	Herstellerangabe
Grenzwerte			5	20	40	
R-1-001	I	24,0626	0,2	0,4	3,6	
R-1-001	II	24,0245	0,2	0,4	3,4	
R-1-002	I	11,8185	0,4	1,0	6,1	0% Hg, 0% Cd
R-1-002	II	11,8548	0,4	1,0	6,3	0% Hg, 0% Cd
R-1-003	I	11,4044	0,4	0,4	2,5	0% Hg, 0% Cd
R-1-003	II	11,4368	0,4	0,4	2,3	0% Hg, 0% Cd
R-1-004	I	64,7013	0,3	1,2	4,2	
R-1-004	II	65,9458	0,3	1,0	3,6	
R-1-005	I	23,4619	0,2	0,2	1,8	0% Hg, 0% Cd
R-1-005	II	23,4682	0,2	0,3	2,6	0% Hg, 0% Cd
R-1-006	I	72,4761	0,2	0,2	1,9	0% Hg, 0% Cd
R-1-006	II	70,7323	0,3	0,3	2,5	0% Hg, 0% Cd
R-1-007	I	10,8503	0,3	0,2	4,4	
R-1-007	II	10,8273	0,3	0,1	4,3	
R-1-008	I	11,4399	0,3	0,3	3,5	0% Hg, 0% Cd
R-1-008	II	11,3919	0,3	0,3	3,5	0% Hg, 0% Cd
R-1-009	I	138,7730	0,3	0,1	2,5	
R-1-009	II	139,1788	0,3	0,1	2,9	
R-1-010	I	144,1316	0,2	0,4	3,1	
R-1-010	II	144,8383	0,3	0,4	3,4	
R-1-011	I	23,8691	0,2	0,3	1,3	0% Hg, 0% Cd
R-1-011	II	23,5081	0,4	0,3	1,3	0% Hg, 0% Cd
R-1-012	I	10,1356	0,2	0,3	2,0	0% Hg, 0% Cd, 0% Pb
R-1-012	II	10,0360	0,2	0,2	1,7	0% Hg, 0% Cd, 0% Pb
R-1-013	I	24,2722	0,2	1,0	6,4	
R-1-013	II	24,2892	0,2	1,0	4,0	
R-1-014	I	23,2965	0,5	0,7	3,5	
R-1-014	II	23,2697	0,4	0,6	2,5	
R-1-016	I	23,5605	0,2	0,5	3,2	
R-1-016	II	23,6015	0,3	0,5	3,2	
R-1-017	I	65,9924	0,5	0,8	7,6	0% Hg, 0% Cd
R-1-017	II	66,8718	0,4	0,7	12,8	0% Hg, 0% Cd
R-1-018	I	137,2069	0,4	0,4	3,9	
R-1-018	II	136,6486	0,2	0,3		

Anm.: Für R-1-018 II liegt kein Messwert für Pb vor.

4.6 Ergebnisse der Analysen der Zink-Kohle-Rundzellen

Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen in den untersuchten Zink-Kohle-Rundzellen. Es ist ersichtlich, dass sich für die einzelnen Schwermetalle ein sehr unterschiedliches Bild ergibt. So lagen die Cadmiumgehalte von ca. einem Drittel aller Zink-Kohle-Rundzellen oberhalb des im BattG festgelegten Grenzwertes von 20 mg/kg. Die gefundenen Cd-Gehalte entsprechen in etwa denen, die schon in der Vorgängerstudie [7] festgestellt wurden. Allerdings lag zum damaligen Zeitpunkt der Kennzeichnungsschwellenwert bei 250 mg/kg. Dieser alte Grenzwert wurde damals nicht überschritten und auch diesmal hätte es keine Überschreitungen gegeben. Der erhöhte Cd-Eintrag kommt in allen Fällen aus dem Zinkbecher. Erstaunlich ist, dass sich die Situation der Zink-Kohle-Rundzellen von denen der 9V-Zink-Kohle-Blöcke unterscheidet, ist der Aufbau doch prinzipiell ähnlich. Einen Unterschied zwischen Zellen, die vom Hersteller als Cd-frei gekennzeichnet waren, und solchen ohne Kennzeichnung gab es nicht. Die Bleigehalte lagen für alle untersuchten Zink-Kohle-Rundzellen deutlich oberhalb des Kennzeichnungsschwellenwertes von 40 mg/kg, wobei als Hauptbleiquelle der Zink-Mantel in den Zellen identifiziert wurde. Hinsichtlich des Bleigehaltes unterscheiden sich die Zink-Kohle-Rundzellen nicht von den 9V-Zink-Kohle-Blöcken. Die gefundenen Pb-Gehalte entsprechen in etwa denen, die schon in der Vorgängerstudie [7] festgestellt wurden. Allerdings lag zum damaligen Zeitpunkt der Kennzeichnungsschwellenwert bei 4000 mg/kg. Dieser alte Grenzwert wurde damals nicht überschritten und auch diesmal hätte es keine Überschreitungen gegeben.

Von den 25 untersuchten Zellen trugen 14 das entsprechende Kennzeichen für erhöhten Pb-Gehalt.

Tabelle 8: Schwermetallgehalte in Zink-Kohle-Rundzellen

		Einwaage (gesamt)	Durchschnitts- gehalt Hg in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Cd in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Pb in mg/kg	Kenn- zeichnung "Pb"	Hersteller- angabe
Grenzwerte			5	20	40		
R-2-001	I	16,96948	1	2	420	ja	
R-2-001	II	16,96262	0,4	1	450	ja	
R-2-002	I	46,61078	0,6	3	289	ja	
R-2-002	II	46,48512	0,6	3	354	ja	
R-2-003	I	84,32322	0,9	11	1039	ja	
R-2-003	II	84,41865	0,8	13	982	ja	
R-2-004	I	97,29896	0,6	3	293	ja	no Hg added
R-2-004	II	97,16901	0,6	3	276	ja	no Hg added
R-2-005	I	43,98213	1,6	7	621	ja	0% Hg
R-2-005	II	43,62186	1,3	6	577	ja	0% Hg
R-2-006	I	95,70574	0,2	2	613	ja	0% Hg
R-2-006	II	97,56276	0,2	2	533	ja	0% Hg
R-2-007	I	14,36259	0,3	5	488	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-007	II	14,15930	0,2	7	436	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-008	I	5,89769	0,3	130	1599	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-008	II	5,82544	0,4	119	1605	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-009	I	7,46321	0,7	1	325	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-009	II	7,66725	0,4	1	276	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-010	I	14,82523	0,4	29	286	nein	no Hg added
R-2-010	II	14,88988	0,4	29	290	nein	no Hg added
R-2-011	I	7,74807	0,4	8	688	ja	
R-2-011	II	7,68964	0,4	7	702	ja	
R-2-012	I	49,13130	1,1	1	918	ja	
R-2-012	II	48,78677	0,9	0,5	893	ja	
R-2-013	I	85,00747	2,0	71	837	nein	Hg free
R-2-013	II	85,24097	2,2	73	858	nein	Hg free
R-2-014	I	8,68987	0,3	7	421	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-014	II	8,77502	0,4	1	178	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-015	I	5,28235	20,3	42	1045	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-015	II	5,71036	19,0	75	912	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-016	I	6,32798	41,4	140	1958	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-016	II	6,29265	40,0	143	1661	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-019	I	5,10019	31,2	83	1177	nein	
R-2-019	II	5,08021	25,4	77	1133	nein	
R-2-020	I	13,96903	0,5	50	771	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-020	II	14,24439	0,5	69	821	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-022	I	8,72088	2,4	4	337	ja	
R-2-022	II	8,70242	1,1	3	402	ja	
R-2-023	I	7,31047	0,4	8	263	nein	
R-2-023	II	7,39814	0,3	6	253	nein	
R-2-024	I	13,56977	0,9	37	467	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-024	II	13,40162	0,4	40	478	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-025	I	6,51537	0,4	170	1222	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-025	II	6,51373	0,4	137	1364	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-026	I	7,22047	0,5	41	1041	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-026	II	7,23415	0,3	38	984	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-028	I	6,87876	0,4	35	550	nein	
R-2-028	II	6,93489	0,4	34	631	nein	
R-2-033	I	7,86492	29,8	92	994	nein	
R-2-033	II	7,79956	33,3	132	1327	nein	

4.7 Ergebnisse der Analysen der Zinkchlorid-Rundzellen

Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen in den untersuchten Zinkchlorid-Rundzellen. Es ist ersichtlich, dass sich für die einzelnen Schwermetalle ein sehr unterschiedliches Bild ergibt. So lagen die Cadmiumgehalte von zwei der acht untersuchten Zinkchlorid-Rundzellen oberhalb des im BattG festgelegten Grenzwertes von 20 mg/kg. Diese beiden Batterien waren als Cd-frei gekennzeichnet. Als Untergruppe der Zink-Kohle-Rundzellen wurden die Zinkchlorid-Rundzellen in der Vorgängerstudie [7] nicht als eigene Gruppe von Batterien untersucht. Die damals in den Zink-Kohle-Rundzellen gefundenen Cd-Gehalte lagen teilweise oberhalb des heute gültigen Grenzwertes, dies hat sich im Hinblick auf die untersuchten Zinkchlorid-Rundzellen nicht geändert. Der damals gültige Kennzeichnungsschwellenwert von 250 mg/kg wird von allen Zinkchlorid-Rundzellen deutlich unterschritten. Der erhöhte Cd-Eintrag kommt in allen Fällen aus dem Zinkbecher.

Tabelle 9: Schwermetallgehalte in Zinkchlorid-Rundzellen

		Einwaage (gesamt)	Durchschnitts- gehalt Hg in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Cd in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Pb in mg/kg	Kenn- zeichnung "Pb"	Hersteller- angabe
Grenzwerte			5	20	40		
R-2-017	I	13,79993	0,3	26	726	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-017	II	13,78559	0,3	33	752	ja	0% Hg, 0% Cd
R-2-018	I	8,98375	0,6	6	820	nein	
R-2-018	II	8,93124	0,6	4	623	nein	
R-2-021	I	6,94284	1,3	92	1362	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-021	II	6,86453	0,7	89	1402	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-027	I	8,70666	0,5	2	749	ja	
R-2-027	II	8,67830	0,5	2	770	ja	
R-2-029	I	16,93834	0,3	11	723	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-029	II	16,88843	0,3	11	509	nein	0% Hg, 0% Cd
R-2-030	I	16,99224	0,5	1	421	ja	0% Hg
R-2-030	II	16,88565	0,4	1	412	ja	0% Hg
R-2-031	I	17,47339	3,2	1	721	ja	0% Hg
R-2-031	II	17,68235	2,3	1	636	ja	0% Hg
R-2-032	I	8,82663	0,7	4	940	ja	0% Hg
R-2-032	II	8,68967	0,6	3	865	ja	0% Hg

Die Bleigehalte lagen für alle untersuchten Zink-Kohle-Rundzellen deutlich oberhalb des Kennzeichnungsschwellenwertes von 40 mg/kg, wobei als Hauptbleiquelle der Zink-Mantel in den Zellen identifiziert wurde. Hinsichtlich des Bleigehaltes unterscheiden sich die

Zinkchlorid-Rundzellen nicht von den Zink-Kohle-Rundzellen. Bei drei der acht untersuchten Zellen fehlte die entsprechende Kennzeichnung, dass Blei enthalten ist. Hinsichtlich des Hg-Gehaltes lagen alle Zinkchlorid-Rundzellen unterhalb des Grenzwertes von 5 mg/kg.

4.8 Ergebnisse der Analysen der 9V-Zink-Kohle-Blöcke

Bei der Auswertung der 11 Batteriepaare ist zu berücksichtigen, dass es sich bei der Probe 9V-ZnC-002b um dasselbe Fabrikat handelte wie 9V-ZnC-002. Dies war bei der Bestellung von 9V-ZnC-002b nicht ersichtlich. Untersucht wurden zwar alle 11 Batteriepaare, aber im Prinzip nur zehn verschiedene Fabrikate.

Tabelle 10: Schwermetallgehalte in 9V-Zink-Kohle-Blöcken

		Einwaage (gesamt) in g	Durchschnitts- gehalt Hg in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Cd in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Pb in mg/kg	Kennzeichnung "Pb"	Hersteller- angabe
Grenzwerte			5	20	40		
9V-ZnC-001	I	35,72340	6,7	2,3	581	ja	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-001	II	35,17910	3,5	2,3	535	ja	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-002	I	35,54311	1,8	2,9	725	ja	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-002	II	35,80777	1,4	4,0	672	ja	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-003	I	35,58461	1,3	2,5	914	ja	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-003	II	35,35308	2,4	2,7	1005	ja	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-004	I	35,27684	1,2	4,3	912	ja	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-004	II	36,01488	1,2	3,2	1103	ja	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-005	I	36,23825	0,3	1,9	697	nein	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-005	II	35,65322	2,1	1,6	707	nein	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-006	I	35,99629	5,8	2,5	790	ja	
9V-ZnC-006	II	35,83026	8,8	2,0	756	ja	
9V-ZnC-007	I	35,93848	4,4	3,5	785	nein	
9V-ZnC-007	II	35,52187	2,4	3,9	945	nein	
9V-ZnC-008	I	34,86148	1,2	3,9	649	nein	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-008	II	35,21537	2,7	4,0	654	nein	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-009	I	35,56882	0,8	2,0	608	ja	
9V-ZnC-009	II	35,68346	0,3	2,0	596	ja	
9V-ZnC-010	I	35,83710	0,4	3,4	926	ja	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-010	II	35,59174	0,4	3,4	954	ja	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-002b	I	35,71179	0,7	2,9	860	ja	0% Hg, 0% Cd
9V-ZnC-002b	II	35,30644	0,4	3,6	752	ja	0% Hg, 0% Cd

Aus Tabelle 10 ist ersichtlich, dass sich für die einzelnen Schwermetalle in den 9V-Zink-Kohle-Blöcken ein sehr unterschiedliches Bild ergibt. So lagen die Cadmiumgehalte aller 9V-Zink-Kohle-Blöcke deutlich unterhalb des im BattG festgelegten Grenzwertes von 20 mg/kg. Sieben der elf untersuchten Zellen waren auch als Cd-frei (0 % Cd) gekennzeichnet. Die Bleigehalte dagegen lagen alle deutlich oberhalb des Kennzeichnungswertes von 40 mg/kg, wobei als Hauptbleiquelle die Zink-Platten in den Zellen identifiziert wurden. In der Vorgängerstudie [7] wurden 9V-Zink-Kohle-Blöcke nicht untersucht, deshalb können keine Angaben über Veränderungen nach Inkrafttreten des BattG gemacht werden. Von den elf untersuchten Zellen trugen acht das entsprechende Kennzeichen für erhöhten Pb-Gehalt. Die Batterie 9V-ZnC-007 wurde über Ebay bezogen und direkt aus Hongkong verschickt. Alle anderen Anbieter hatten Ihren Sitz in Deutschland. Dies könnte die fehlende Kennzeichnung zum Pb-Gehalt erklären.

Die Quecksilbergehalte der meisten 9V-Zink-Kohle-Blöcke lagen unterhalb des im BattG festgelegten Grenzwertes von 5 mg/kg. Acht der elf untersuchten Zellen waren als Hg-frei (0 % Hg) gekennzeichnet. Im Fall der Batterie 9V-ZnC-001 lag eine der beiden untersuchten Zellen knapp oberhalb des Grenzwertes, die andere dagegen unterhalb. Nur im Fall der Zelle 9V-ZnC-006 lagen beide Zellen oberhalb des Grenzwertes. Diese Zelle war nicht als Hg-frei deklariert.

4.9 Ergebnisse der Analysen der Lithium-Primärzellen

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen in den untersuchten Lithium-Primärzellen aufgelistet. Die 8 untersuchten Batterien bzw. Batteriepaare lassen sich drei chemischen Subsystemen zuordnen:

- 1 Lithium-Mangandioxid-Batterie (LiMnO_2),
- 4 Lithium-Eisendisulfid-Batterien (LiFeS_2),
- 3 Lithium-Thionylchlorid-Batterien (LiSOCl_2).

Es ist ersichtlich, dass sich für die einzelnen Schwermetalle ein sehr unterschiedliches Bild ergibt.

So lagen die Cadmium- und Quecksilbergehalte alle deutlich unterhalb der im BattG festgelegten Grenzwerte von 20 mg/kg für Cd und 5 mg/kg für Hg. Die gefundenen Gehalte der beiden Schwermetalle waren schon bei den in der Vorgängerstudie [7] untersuchten Lithium-Knopfzellen (Li-Rundzellen wurden seinerzeit nicht untersucht) unproblematisch.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich für Blei. Hier wurden in zwei der acht untersuchten Batterien (jeweils vom Typ Lithium-Eisendisulfid) Werte oberhalb des Kennzeichnungsschwellenwertes gefunden. Als Pb-haltig gekennzeichnet war keine der untersuchten Lithium-Primärzellen.

Tabelle 11: Schwermetallgehalte in Lithium-Primärzellen

		chem. System	Einwaage (gesamt)	Durchschnitts- gehalt Hg in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Cd in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Pb in mg/kg	Hersteller- angabe
Grenzwerte				5	20	40	
Li-001	I	LiMnO ₂	16,32037	0,1	2,3	0,8	
Li-001	II	LiMnO ₃	16,31400	0,1	2,3	0,5	
Li-002	I	LiFeS ₂	7,56234	0,5	0,7	47,4	
Li-002	II	LiFeS ₂	7,65319	0,5	0,7	44,1	
Li-003	I	LiFeS ₂	7,26493	0,1	0,2	40,5	
Li-003	II	LiFeS ₂	7,25617	0,1	0,2	32,5	
Li-005	I	LiFeS ₂	7,33162	0,3	1,9	96,0	0% Hg, 0% Cd
Li-005	II	LiFeS ₂	7,37183	0,2	1,7	84,2	0% Hg, 0% Cd
Li-007	I	LiFeS ₂	16,00696	0,4	1,9	0,9	
Li-007	II	LiFeS ₂	16,01920	0,3	1,9	1,6	
Li-004	I	LiSOCl ₂	16,39716	0,2	1,1	9,8	
Li-004	II	LiSOCl ₂	16,70543	0,1	1,2	6,2	
Li-006	I	LiSOCl ₂	18,09304	0,2	1,2	3,2	
Li-006	II	LiSOCl ₂	18,35925	0,1	0,9	6,4	
Li-008	I	LiSOCl ₂	17,67625	0,1	0,4	2,5	
Li-008	II	LiSOCl ₂	17,90299	0,1	0,4	2,2	

4.10 Ergebnisse der Analysen der Lithium-Ionen-Akkus

Die zerlegten Lithium-Ionen-Akkus wurden in sechs Einzelfraktionen zerlegt, deren Schwermetallgehalte bestimmt wurden. So lagen die Cadmiumgehalte von allen Einzelfraktionen unterhalb von 1 mg/kg und damit auch insgesamt deutlich unterhalb des im BattG festgelegten Grenzwertes von 20 mg/kg.

Die Bleigehalte lagen für alle untersuchten Einzelfraktionen unterhalb des Kennzeichnungsschwellenwertes von 40 mg/kg. In den untersuchten Kontakten konnte nur relativ grob der Bleigehalt ermittelt werden, da diese teilweise mit bleihaltigem Lötzinn kontaminiert wurden, als die Akkus aus Sicherheitsgründen vor dem Öffnen mit Hilfe eines angelöteten Stromverbrauchers entladen wurden. Für unkontaminierte Kontakte wurden

Gehalte unterhalb von 10 mg/kg festgestellt, diese lagen unterhalb des Kennzeichnungsschwellenwertes. Eingerechnet wurde in allen Fällen ein Pb-Massenanteil von 5 mg/kg. Da die Kontakte mit nur ca. 1-2 % zum Gesamtgewicht der Akkus betragen, war der Beitrag zum Gesamtgehalt an Blei nur klein, die Bleigehalte der acht untersuchten Akkus lagen somit ebenfalls alle unterhalb des Kennzeichnungsschwellenwertes. Tabelle 12 gibt die berechneten Gesamtgehalte für Cd, Pb und Hg wieder.

Die Gehalte an Quecksilber lagen in allen Fällen unterhalb des Grenzwertes von 5 mg/kg.

Tabelle 12: Schwermetallgehalte in Li-Ionen-Akkus

		Einwaage (gesamt)	Durchschnitts- gehalt Hg in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Cd in mg/kg	Durchschnitts- gehalt Pb in mg/kg
Grenzwerte			5	20	40
LiAkku-001	I	18,37179	0,2	0,4	3,0
LiAkku-001	II	18,39105	0,1	0,4	2,9
LiAkku-002	I	16,49335	0,5	0,3	2,3
LiAkku-002	II	16,62804	0,4	0,3	2,2
LiAkku-003	I	18,77721	0,2	0,4	2,1
LiAkku-003	II	18,89431	0,2	0,4	1,3
LiAkku-004	I	13,53738	0,1	0,5	1,0
LiAkku-004	II	13,52247	0,1	0,5	1,4
LiAkku-005	I	19,92837	0,1	0,4	1,9
LiAkku-005	II	18,45394	0,1	0,5	3,6
LiAkku-006	I	16,08089	0,2	0,4	3,7
LiAkku-006	II	16,13964	0,1	0,4	1,9
LiAkku-007	I	20,85828	0,7	0,3	3,7
LiAkku-007	II	20,29158	0,1	0,3	5,3
LiAkku-008	I	16,03898	0,6	0,4	2,1
LiAkku-008	II	15,93285	0,1	0,4	7,6

5 Bewertung und Zusammenfassung

Ziel des Projekts „Überprüfung der Quecksilber-, Cadmium- und Blei-Gehalte in Batterien. Analyse von Proben handelsüblicher Batterien und in Geräten verkaufter Batterien. Erstellung eines Probenahmeplans, Probenbeschaffung und Analytik“ war es, über eine gut ausgewählte Stichprobe eine qualitative Situationsbeschreibung bezüglich der potenziellen Belastung des Hausmülls und der Batterie-Verwertungsverfahren durch schwermetallhaltige Batterien zu erhalten. In diesem Zusammenhang wurden die ermittelten Schwermetallgehalte der Batterien mit den Grenzwerten und Kennzeichnungsschwellenwerten des BattG verglichen.

Dazu wurden Rundzellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle, Zinkchlorid), Knopfzellen (Zink-Luft, Silberoxid, Alkali-Mangan), Lithium-Primärzellen, Li-Ionen-Akkus für Mobiltelefone und 9V-Zink-Kohle-Blöcke von unterschiedlichen Herstellern auf ihren Gehalt an Cadmium, Blei und Quecksilber untersucht. Von jeder Batterie wurden zwei Exemplare, insgesamt 292 Proben analysiert. Anhand eines Probenahmeplans wurden Batterien im Einzelhandel, bei Straßenhändlern sowie auf Flohmärkten sowie im Versandhandel käuflich erworben.

Für Rundzellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle, Zinkchlorid) sowie Knopfzellen (Zink-Luft, Silberoxid, Alkali-Mangan) wurden die in einer Vorgängerstudie [7] entwickelten Analysenstrategien übernommen, für Lithium-Primärzellen, Li-Ionen-Akkus und 9V-Zink-Kohle-Blöcke neue entwickelt. So wurden die Knopfzellen soweit möglich komplett gelöst und analysiert, bei den größeren Batterien kam nur eine mechanische Zerlegung mit anschließender Analyse von Teilproben in Frage. Die Knopfzellen sowie die Teilproben der Rundzellen wurden mit Hilfe eines Säureaufschlusses mit Mikrowelle gelöst, zur Bestimmung der Elemente wurden abhängig vom Gehalt ICP-MS, AAS sowie ein automatischer Quecksilberanalysator verwendet, einzelne unlösliche Graphitteile wurden mit direkter Feststoff-ICP OES analysiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Batteriepaare wurden dann als Überschreitungen gezählt, wenn der Messwert beider Exemplare den Grenz-/Schwellenwert überschritt. Eventuelle Messunsicherheiten (siehe Kapitel 4.1) wurden hierbei nicht berücksichtigt.

Als Ergebnis der Studie wurde erhalten, dass der Kennzeichnungsschwellenwert für Blei im Fall der Alkali-Mangan-Rundzellen und der Li-Ionen-Akkus in keinem Fall überschritten wurde. Für die anderen Batterietypen wurden Überschreitungen festgestellt.

Der Grenzwert für Cadmium wurde im Fall der Zink-Kohle- und Zinkchlorid-Rundzellen in einigen Fällen überschritten. Für alle anderen Batterietypen gab es keine Überschreitungen.

Der Grenzwert für Quecksilber wurde im Fall der Zink-Kohle-Rundzellen, der 9V-Zink-Kohle-Blöcke und der Zink-Luft-Knopfzellen in einem bzw. einigen Fällen überschritten. Für alle anderen Batterietypen gab es keine Überschreitungen.

Tab. 13: Schwermetallgehalte in 146 Geräteträger-Paaren. Spannweiten der Messergebnisse. Vergleich mit den Grenz-/ Schwellenwerten des BattG

		Hg – Quecksilber				Cd – Cadmium		Pb – Blei		
Grenzwert BattG ¹⁾		0,0005 Gew.-% (5 mg/kg) bzw. Knopfzellen: 2 Gew.-% (20 000 mg/kg)				0,002 Gew.-% (20 mg/kg) ²⁾		-		
Kennzeichnungsschwellenw. BattG ¹⁾		0,0005 Gew.-% (5 mg/kg) ³⁾				0,002 Gew.-% (20 mg/kg) ³⁾		0,004 Gew.-% (40 mg/kg)		
Ergebnisse	Analysierte Batteriepaare	Hg-Gehalt Spannweite	Überschreitungen		davon ohne Kennz.	Cd-Gehalt Spannweite	Überschreit. Grenzwert	Pb-Gehalt Spannweite	Überschreit. Kennzeich.	davon ohne Kennz.
Batterietyp	Anz.	mg/kg	Anz.	Anz.	Anz.	mg/kg	Anz.	mg/kg	Anz.	Anz.
Knopfzellen										
Zink-Luft-Knopfzellen	30	< 4 – 22 000	1	28	8	0,4 - 6,0	-	14 - 509	29	13
Alkali-Mangan-Knopfz.	24	2 – 10 100	-	22	17	0,3 – 9,4	-	6 - 486	16	14
Silberoxid-Knopfzellen	15	100 – 7 400	-	14 ⁴⁾	6	< 0,1 – 10,3	-	< 1 - 44	1	1
Rundzellen										
Alkali-Mangan-Rundzell.	17	0,2 – 0,5	-	3)		0,1 – 1,2	-	1,3 – 12,8	-	-
Zink-Kohle-Rundzellen	25	0,2 – 41,4	4			0,5 - 170	12	178 - 1958	25	11
Zinkchlorid-Rundzellen	8	0,3 – 3,2	-			1 - 92	2	412 - 1402	8	3
Weitere Batterietypen										
9V-Zink-Kohle-Blöcke	11	0,3 – 8,8	1			1,6 – 4,0	-	535 - 1103	11	3
Lithium-Primärzellen	8	0,1 – 0,5	-			0,2 – 2,3	-	0,5 - 96	2	2
Lithium-Ionen-Akkus	8	0,1 – 0,7	-			0,3 – 0,5	-	1,0 – 7,6	-	-
Summe	146		6		31		14			47

- 1) In dieser Tabelle wurden Batteriepaare als Überschreitungen gezählt, wenn der Messwert beider Exemplare den Grenz-/Schwellenwert überschritt. Eventuelle Messunsicherheiten (siehe Kapitel 4.1) wurden hierbei nicht berücksichtigt.
- 2) Der Grenzwert für Cadmium gilt für Geräteträger. Von dem Verbot ausgenommen sind Geräteträger, die für Not- oder Alarmsysteme einschließlich Notbeleuchtung, medizinische Ausrüstung oder schnurlose Elektrowerkzeuge bestimmt sind.
- 3) Der Kennzeichnungsschwellenwert für Cadmium entspricht dem Cadmium-Grenzwert für Geräteträger (20 mg/kg). Gleichermaßen trifft auf Quecksilber im Falle von Batterien, die keine Knopfzellen sind, zu (5 mg/kg). Eine gesonderte Ausweisung der Überschreitung des Kennzeichnungsschwellenwertes ist daher nicht erforderlich.
- 4) Nur für 14 Batteriepaare liegt ein Messwert für Hg vor.

6 Literatur

- [1] Batteriegesetz (BattG) vom 25. Juni 2009 (BGBl. I S. 1582)
- [2] Interne UBA-Studie 1996
- [3] F.J. Wetsteyn, interne Niederländische Studie 1999 (Distributienummer 17254/186)
- [4] L. Kammermann, Praktikumsbericht, Gesundheitsdepartement des Kantons Aargau, Kantonales Labor, 2004
- [5] Positiv und Negativ, Batterietest der Stiftung Warentest, „test“-Heft 2/2006
- [6] Eine strotzt vor Energie, Batterietest der Stiftung Warentest, „test“-Heft 1/2010
- [7] S. Recknagel, A. Richter
Überprüfung der Schwermetallgehalte von Batterien – Analyse von repräsentativen Proben handelsüblicher Batterien und in Geräten verkaufter Batterien – Erstellung eines Probenahmeplans, Probenbeschaffung und Analytik (Hg, Pb, Cd)
UBA-Forschungsbericht 205 35 312 (2007), siehe
<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-I/3350.pdf>
- [8] A. Richter, S. Richter, S. Recknagel
Investigation on the heavy-metal content of zinc-air button cells,
Waste Management (2008) 28:1493–1497
- [9] S. Recknagel, A. Richter, S. Richter
Investigation on the heavy metal content of zinc-carbon and alkaline manganese dry cells Waste Management (2009) 29:1213–1217

Anhang 1 Probenahmeplan (braun markiert: Änderungen gegenüber ursprünglicher Planung)

Tabelle A1-1: Übersicht Knopfzellen

	Quelle	Größe	Chem. System	Hersteller*	Bemerkung	Anzahl	Zink-Luft	Silberoxid	Alkali-Mangan
K-1-001	Einzelhandel/Versand	Größe 1	1	2	mögl. Label Hg-frei	2			
K-1-002	Einzelhandel	Größe 2	1	4***	mögl. Label Hg-frei	2			
K-1-003	Einzelhandel/Versand	Größe 1	4		+ mögl. Label Hg-frei	2			
K-1-004	Einzelhandel/Versand	Größe 1	1	3	mögl. Label Hg-frei	2			
K-1-005	Einzelhandel	Größe 3	1	4***	mögl. Label Hg-frei	2			
K-1-006	Einzelhandel	Größe 4	1	4***	mögl. Label Hg-frei	2	10		
K-1-007	Versand		1	NoName 1		2			
K-1-008	Versand		1	NoName 2		2			
K-1-009	Versand		1	NoName 3		2			
K-1-010	Versand		1	NoName 4		2			
K-1-011	Versand		1	NoName 5		2			
K-1-012	Versand		1	NoName 6		2			
K-1-013	Versand		1	NoName 7		2			
K-1-014	Versand		1	NoName 8		2			
K-1-015	Versand		1	NoName 9		2			
K-1-016	Versand		1	NoName 10		2			
K-1-017	Versand		1	NoName 11		2			
K-1-018	Versand		1	NoName 12		2			
K-1-019	Versand		1	NoName 13		2			
K-1-020	Versand		1	2		2	28		
K-1-021	Einzelhandel		1	NoName 15		2			
K-1-022	Einzelhandel		1	NoName 16		2			
K-1-023	Einzelhandel		1	NoName 17		2			
K-1-024	Einzelhandel		1	NoName 18		2			
K-1-025	Einzelhandel		1	NoName 19		2			
K-1-026	Einzelhandel		1	NoName 20		2			
K-1-027	Versand		1	NoName 21		2			
K-1-028	Versand		1	NoName 22		2	16		
K-1-029	Versand		1	NoName 23		2			
K-1-030	Versand/Straßenhandel/Einzelhandel		1	NoName 24		2			
K-1-031	Versand/Straßenhandel/Einzelhandel		1	NoName 25		2			
K-1-032	Straßenhandel**	4		NoName 26		2			
K-1-033	Straßenhandel	4		NoName 27		2			
K-1-034	Straßenhandel	4		NoName 28		2	6		

Tabelle A1-1: Übersicht Knopfzellen (Fortsetzung)

	Quelle	Größe	Chem. System	Hersteller*	Bemerkung	Anzahl	Zink-Luft	Silberoxid	Alkali-Mangan
K-3-001	Versand/Straßenhandel**		3	NoName 1	Einbauerät	2			
K-3-002	Versand/Straßenhandel		3	NoName 2	Einbauerät	2			
K-3-003	Versand/Straßenhandel		3	NoName 3	Einbauerät	2			
K-3-004	Versand/Straßenhandel/ Einzelhandel		3	NoName 4	Einbauerät	2			
K-3-005	Versand/Straßenhandel		3	NoName 5	Einbauerät	2			
K-3-006	Versand/Straßenhandel/ Einzelhandel		3	NoName 6	Einbauerät	2			
K-3-007	Versand/Straßenhandel		3	NoName 7	Einbauerät	2			
K-3-008	Versand/Straßenhandel		3	NoName 8	Einbauerät	2			
K-3-023	Versand/Straßenhandel/ Einzelhandel	3	NoName 9	Einbauerät	2				
K-3-024	Versand/Straßenhandel/ Einzelhandel	3	NoName 10	Einbauerät	2				20
K-2-001	Versand/Straßenhandel**	2	NoName 1	Einbauerät	2				
K-2-002	Versand/Straßenhandel	2	NoName 2	Einbauerät	2				
K-2-003	Versand/Straßenhandel	2	NoName 3	Einbauerät	2				
K-2-004	Versand/Straßenhandel	2	NoName 4	Einbauerät	2				
K-2-005	Versand/Straßenhandel	2	NoName 5	Einbauerät	2				
K-2-006	Versand/Straßenhandel	2	NoName 6	Einbauerät	2				
K-2-007	Versand/Straßenhandel	2	NoName 7	Einbauerät	2				
K-2-008	Versand/Straßenhandel	2	NoName 8	Einbauerät	2				0
K-3-009	Einzelhandel		3	1	mögl. Label Hg-frei	2			
K-3-010	Einzelhandel		3	5	mögl. Label Hg-frei	2			4
K-2-009	Einzelhandel	2	1	mögl. Label Hg-frei	2				
K-2-010	Einzelhandel	2	6	mögl. Label Hg-frei	2				
K-2-011	Einzelhandel	2	3	mögl. Label Hg-frei	2				6
K-2-012	Versand	2	NoName 1			2			
K-2-013	Versand	2	NoName 2			2			
K-2-014	Versand	2	NoName 3			2			
K-2-015	Versand	2	NoName 4			2			
K-2-016	Versand	2	NoName 5			2			10
K-3-011	Versand	3	NoName 11			2			
K-3-012	Versand	3	NoName 12			2			
K-3-013	Versand	3	NoName 13			2			
K-3-014	Versand	3	NoName 14			2			
K-3-015	Versand	3	NoName 15			2			10

Tabelle A1-1: Übersicht Knopfzellen (Fortsetzung)

Tabelle A1-2: Übersicht Rundzellen

	Quelle	Größe	Chem. System	Hersteller*		Bemerkung		Anzahl	Zn-Chlorid	ZnC	AlkaliMn
R-1-001	Einzelhandel	AA	1	Marke 2		mögl. Label 0% Cd, 0% Hg		2			
R-1-002	Versand	AAA	1	Marke 5		mögl. Label 0% Cd, 0% Hg		2			6
R-1-018	Versand	D	1	Marke 1				2			
R-2-001	Einzelhandel	AA	2	Marke 1		mögl. Label 0% Cd, 0% Hg		2			
R-2-002	Versand	C	2	Marke 4		mögl. Label 0% Cd, 0% Hg		2			
R-2-003	Einzelhandel	D	2	NoName 9		mögl. Label 0% Cd, 0% Hg		2			
R-2-004	Einzelhandel/Versand	AAA	2	Marke 3		mögl. Label 0% Cd, 0% Hg		2		8	
R-1-003	Versand	AAA	1	NoName 1		mögl. Label 0% Cd, 0% Hg		2			
R-1-004	Versand	C	1	NoName 2		mögl. Label 0% Cd, 0% Hg		2			
R-1-005	Versand	AA	1	NoName 3		mögl. Label 0% Cd, 0% Hg		2			
R-1-006	Einzelhandel/Versand	C	1	NoName 4		mögl. Label 0% Cd, 0% Hg		2			8
R-2-005	Versand	C	2	NoName 1					2		
R-2-006	Versand	D	2	NoName 2					2		
R-2-007	Versand	AA	2	NoName 3					2		
R-2-008	Versand	AAA	2	NoName 4					2		
R-2-009	Versand	AAA	2	NoName 5					2		10
R-2-010	Einzelhandel	AA	2	NoName 5					2		
R-2-011	Einzelhandel	AAA	2	NoName 6					2		
R-2-012	Einzelhandel	C	2	NoName 7					2		
R-2-013	Einzelhandel	D	2	NoName 8					2		8
R-1-007	Einzelhandel	AAA	1	NoName 5					2		
R-1-008	Einzelhandel	AAA	1	NoName 6					2		
R-1-009	Einzelhandel	D	1	NoName 7					2		
R-1-010	Einzelhandel	D	1	NoName 8					2		8
R-1-011	Einzelhandel	AA	1	Einbauerät	ggf. andere Größe			2			2
R-2-014	Versand	AAA	2	Einbauerät	ggf. andere Größe			2			2
R-2-015	Versand	AAA	2	Einbauerät	ggf. andere Größe			2			
R-2-016	Versand	AAA	2	Einbauerät	ggf. andere Größe			2			
R-2-017	Versand	AAA	3	Einbauerät	Zinkchlorid			2			
R-2-018	Versand	AAA	3	Einbauerät	Zinkchlorid			2			
R-2-019	Einzelhandel	AAA	2	Einbauerät	ggf. andere Größe			2	4	8	
R-1-013	Einzelhandel	AA	1	Einbauerät	ggf. andere Größe			2			
R-1-014	Einzelhandel	AA	1	Einbauerät	ggf. andere Größe			2			
R-1-015	Einzelhandel	AAA	4	Einbauerät	ggf. andere Größe			2			4
R-2-020	Einzelhandel	AA	2	Einbauerät	ggf. andere Größe			2			
R-2-021	Einzelhandel	AAA	3	Einbauerät	Zinkchlorid			2			
R-2-022	Einzelhandel	AA	2	Einbauerät	ggf. andere Größe			2			
R-2-023	Einzelhandel	AA	2	Einbauerät	ggf. andere Größe			2	2	6	

Tabelle A1-2: Übersicht Rundzellen (Fortsetzung)

Tabelle A1-3: Übersicht 9V-Blöcke (Zink-Kohle)

	Quelle	chem. System	Hersteller*	Bemerkung	Anzahl
9V-ZnC-001	Einzelhandel/Versand	Zink-Kohle	1	mögl. Label Cd/Hg-frei	2
9V-ZnC-002	Einzelhandel/Versand	Zink-Kohle	2	mögl. Label Cd/Hg-frei	2
9V-ZnC-003	Einzelhandel/Versand	Zink-Kohle	NoName 1		2
9V-ZnC-004	Einzelhandel/Versand	Zink-Kohle	NoName 2		2
9V-ZnC-005	Einzelhandel/Versand	Zink-Kohle	NoName 3		2
9V-ZnC-006	Einzelhandel/Versand	Zink-Kohle	NoName 4		2
9V-ZnC-007	Versand/Straßenhandel**	Zink-Kohle	NoName	Einbauerät	2
9V-ZnC-008	Versand/Straßenhandel	Zink-Kohle	NoName	Einbauerät	2
9V-ZnC-009	Einzelhandel/Straßenhandel	Zink-Kohle	NoName	Einbauerät	2
9V-ZnC-010	Einzelhandel/Straßenhandel	Zink-Kohle	NoName	Einbauerät	2
				Summe:	20
				**Flohmarkt/Weihnachtsmarkt etc.	
	*bei NoName-Produkten (hier auch Handelsmarken) ist der Hersteller nicht immer bekannt, so dass Vertreiber unterschieden werden.				

Tabelle A1-4: Übersicht Li-Primärbatterien

Tabelle A1-5: Übersicht Li-Ionen-Akkus

Li-Ionen-Akkus für Mobiltelefone				
	Quelle	Hersteller*	Bemerkung	Anzahl
LiAkku-001	Einzelhandel/Versand	Marke 1	mögl. Label Cd/Hg-frei	2
LiAkku-002	Einzelhandel/Versand	NoName 1		2
LiAkku-003	Einzelhandel/Versand	NoName 2		2
LiAkku-004	Einzelhandel/Versand	NoName 3		2
LiAkku-005	Einzelhandel/Versand	NoName 4		2
LiAkku-006	Einzelhandel/Versand	NoName 6		2
LiAkku-007	Einzelhandel/Versand	NoName 7		2
LiAkku-008	Einzelhandel/Versand	NoName 8		2
			Summe:	16
*bei NoName-Produkten (hier auch Handelsmarken) ist der Hersteller nicht immer bekannt, so dass Vertreiber unterschieden werden.				

Anhang 2 (vertraulich) Übersicht der analysierten Batterien

Anhang 3 Vorschriften zur Probenvorbereitung

Vorschrift 1:

Aufschluss von und Elementbestimmung in Zink-Luft-, Silberoxid- und Alkali-Mangan-Knopfzellen

Grundlage: Die zu untersuchende Knopfzelle wird – bei Zink-Luft-Knopfzellen nach Entfernung des Klebestreifens, der den Lufteintritt verhindert, – gewogen und komplett mit Königswasser im Mikrowellenofen aufgeschlossen. Die Bestimmung der Schwermetalle Pb, Cd und Hg erfolgt mit Hilfe der ICP-OES, ICP-MS bzw. AAS.

Anwendungsbereich: Knopfzellen mit einem Gewicht bis 2 g.

1 Reagenzien

- 1.1 Salpetersäure, HNO_3 (65 %; 1,4 g/ml), mind. p.a.
- 1.2 Salzsäure, HCl (37 %; 1,19 g/ml), mind. p.a.

2 Geräte

- 2.1 Mikrowellenaufschlussgerät (z.B. Multiwave 3000, Fa. Anton Paar)
- 2.2 ICP-OES - Spektrometer
- 2.3 AAS - Spektrometer mit Kaldampftechnik
- 2.4 ETV-ICP-OES - Spektrometer

3 Ausführung

3.1 Analyse

Die zu analysierende Knopfzelle – bei Zink-Luft-Zellen nach Entfernen des Klebestreifens, der den Lufteintritt verhindert - wird gewogen und in ein Aufschlussgefäß (Quarzglas) überführt. Nacheinander werden 2 ml HNO_3 (1.1) und 6 ml HCl (1.2) (Silberoxid: 2.5 ml HNO_3 (1.1) und 7,5 ml HCl (1.2)) zugegeben. Nach halbstündigem Warten, in welchem die Zellen abreagierten, werden die Aufschlussgefäße verschlossen und in das Mikrowellenaufschlussgerät eingebracht. Je nach Belegung des Probenhalters (4 oder 8 Probengefäße) werden die in Tabelle 1 bzw. Tabelle 2 angegebenen Temperaturprogramme durchgeführt. Dabei ist die Bedienungsanleitung des Mikrowellenaufschlussgeräts zu beachten.

Tabelle 1: Temperaturprogramm Mikrowelle für 8 Gefäße (Multiwave 3000)

	Zeit	Leistung (in Watt)	Gebläse	Bemerkung
1	5 min	200 - 900	Stufe 1	Rampe
2	25 min	900	Stufe 1	$T_{max} = 200 \text{ } ^\circ\text{C}$
3	15 min	0	Stufe 3	Abkühlen

Tabelle 2: Temperaturprogramm Mikrowelle für 4 Gefäße (Multiwave 3000)

	Zeit	Leistung (in Watt)	Gebläse	Bemerkung
1	5 min	100 - 600	Stufe 1	Rampe
2	25 min	600	Stufe 1	$T_{max} = 200 \text{ } ^\circ\text{C}$
3	15 min	0	Stufe 3	Abkühlen

Je nach Zelltyp (chem. System) können nach dem Aufschluss Rückstände verbleiben. Diese werden z.B. über ein 8-µm-Zelluloseacetatfilter abfiltriert und nach Möglichkeit mit einer Feststoffmethode (z.B. ETV-ICP-OES) auf die Schwermetalle Cd, Pb und Hg untersucht. Die so behandelten Proben werden auf definiertes Volumen (50 ml oder 100 ml) aufgefüllt und können anschließend nach Verdünnung und ggf. Zusatz eines internen Standards mittels ICP-MS auf Blei, Cadmium und Quecksilber untersucht werden. Aufgrund der relativ hohen Hg-Gehalte kann es bei ICP-MS-Messungen zu Memory-Effekten kommen. Deshalb kann die Elementbestimmung auch mit ICP-OES oder AAS (Kaltdampf) erfolgen.

Vorschrift 2:

Aufschluss von und Elementbestimmung in Rundzellen

Grundlage: Die zu untersuchende Rundzelle (Alkali-Mangan, Zink-Kohle oder Zinkchlorid) wird mechanisch zerlegt, die einzelnen Bestandteile separiert und gewogen. Anschließend werden die Einzelbestandteile aufgeschlossen bzw. mit Hilfe einer Feststofftechnik direkt analysiert. Wird aufgeschlossen, so kann die Bestimmung der Schwermetalle Pb, Cd und Hg in den Probelösungen mit Hilfe der ICP-MS erfolgen.

Anwendungsbereich: Rundzellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle oder Zinkchlorid)

1 Reagenzien

- 1.1 Salpetersäure, HNO_3 (65 %; 1,4 g/ml), mind. p.a.
- 1.2 Salzsäure, HCl (37 %; 1,19 g/ml), mind. p.a.
- 1.3 Schwefelsäure, H_2SO_4 (96 %, 1,86 g/ml), mind. p.a.

2 Geräte

- 2.1 ICP-MS - Spektrometer
- 2.2 AAS - Spektrometer mit Kaldampftechnik
- 2.3 Quecksilberanalysator (z.B. Leco AMA-254)
- 2.4 ETV-ICP-OES - Spektrometer

3 Ausführung

3.1 Mechanisches Zerlegen

Alkali-Mangan:

Zunächst wird das Batteriegewicht bestimmt, anschließend erfolgt die Abtrennung der Plastikhülle. Nun den Deckel des Minuspols durch Abhebeln mit einem Schraubendreher entfernen. Anschließend den Stahlmantel an der Seite und am Pluspol aufsägen, so dass der Mantel mit Hilfe von Schraubendreher und Zange aufgeklappt werden kann. Davor noch einmal die komplette Batterie mit den schon abgenommenen Teilen zusammen wiegen, um den Verlust durch das Sägen zu ermitteln. Anschließend den Zinkteil, welcher im Separator eingewickelt ist, entfernen. Alle Komponenten wiegen. Dann kann der Anteil an Zinkgel als Rest berechnet werden.

Zink-Kohle, Zinkchlorid:

Zunächst wird die Batterie gewogen und das Gewicht notiert. Anschließend das Schutzpapier oder den aus Metall bestehenden Schutzmantel mit Hilfe von geeignetem Werkzeug entfernen. Danach den Zinkmantel mit Hilfe einer Säge öffnen. Dabei ist darauf zu

achten, dass kein Mangandioxid austritt. Nachdem der Zinkmantel geöffnet ist, die Batterie und die zuvor abgetrennten Metall oder Plastikteile nochmals wiegen, um den Verlust an Batteriematerial durch das Sägen zu ermitteln (der Sägeverlust muss dem Gewicht des Zinkmantels zuaddiert werden). Anschließend den dünnen Spalt in der Batterie, welcher durch das Aufsägen entstanden ist, durch Aufhebeln mit einem Schraubenzieher vergrößern, so dass man mit Hilfe einer Zange den Zinkmantel aufspreizen kann. Anschließend das Mangandioxid in ein geeignetes Auffanggefäß überführen und alle übrigen Metallteile von noch anhaftendem Mangandioxid befreien. Den Graphitstab ebenfalls von Mangandioxid befreien und wiegen. Der Anteil an Mangandioxid wird als Rest berechnet.

3.2 Analyse

Nach dem mechanischen Öffnen und Zerlegen der Rundzelle und dem Wiegen der einzelnen Komponenten wird je nach Einzelkomponente der Aufschluss unterschiedlich vorgenommen.

3.2.1 Alkali-Mangan

Je nach vorhandener Menge an Einzelkomponente werden bis zu ca. 0,5 g vom Mantel in einem Gemisch aus 6 ml HCl und 2 ml HNO₃ (1.1) gelöst und mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Zink (aus Zinkgel) und beide Pole werden jeweils in 6 ml HNO₃ (1.1) gelöst und mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

0,4 – 0,5 g des MnO₂ wird mit 8 ml HCl (1.2) versetzt und auf der Heizplatte kurz erhitzt. Anschließend wird z.B. über ein 8-µm-Zelluloseacetatfilter filtriert und Filter plus Rückstand mit 3 ml H₂SO₄ (1.3) gekocht, anschließend mit 3 ml HNO₃ (1.1) versetzt und bis zum Rauchen erhitzt. Ggf. wird die Zugabe von Schwefelsäure und das Abrauchen wiederholt, bis kein Rückstand mehr vorhanden ist. Dann wird mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Bei dieser Art des Aufschlusses verflüchtigt sich evtl. vorhandenes Quecksilber. Deshalb muss dieses Element im Feststoff separat, z. B. mit ETV-ICP-OES oder mit dem Quecksilberanalysator bestimmt werden.

3.2.2 Zink-Kohle

Je nach vorhandener Menge an Einzelkomponente werden bis zu ca. 0,5 g von Mantel, Zink (Zink-Becher) und beiden Polen in jeweils 8 ml HNO₃ (1.1) gelöst und mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Ca. 0,5 g des MnO₂ in 8 ml HCl (1.2) kurz aufkochen, dann z.B. über ein 8-µm-Zelluloseacetatfilter abfiltrieren. Anschließend den Filter samt Rückstand in 3 ml H₂SO₄ (1.3) bis zum Rauchen erhitzen. Nach kurzem Abkühlen 1 ml HNO₃ (1.1) zugeben und wieder bis zum Rauchen erhitzen – den Vorgang bis zum möglichst vollständigen Lösen des

Rückstandes wiederholen (ca. 4-5 mal). Die beiden Lösungen vereinigen, mit dest. Wasser auf 50 ml auffüllen und z.B. mit der ICP-MS messen. Bei dieser Art des Aufschlusses verflüchtigt sich evtl. vorhandenes Quecksilber. Deshalb muss dieses Element separat, z. B. mit dem Quecksilberanalysator bestimmt werden.

Da der Aufschluss von Graphit (aus dem Graphitstab) in Säure sehr schwierig ist, sollte auf einen nasschemischen Aufschluss verzichtet und die Cd-, Hg- und Pb-Konzentration direkt im Feststoff bestimmt werden. Dafür werden die Graphitstäbe zunächst gewogen und anschließend zu feinem Pulver gemörser.

Zur Bestimmung der Elementkonzentration im Graphit kann die ETV-ICP OES verwendet werden.

Vorschrift 3:

Aufschluss von und Elementbestimmung in 9V-Zink-Kohle-Batterien

Grundlage: Die zu untersuchende Zink-Kohle-Batterie wird mechanisch zerlegt, die einzelnen Bestandteile separiert und gewogen. Anschließend werden die Einzelbestandteile aufgeschlossen bzw. mit Hilfe einer Feststofftechnik direkt analysiert. Die Bestimmung der Schwermetalle Pb, Cd und Hg in den Probelösungen erfolgt mit Hilfe der ICP-MS.

Anwendungsbereich: 9V-Zink-Kohle-Batterien.

1 Reagenzien

- 1.1 Salpetersäure, HNO_3 (65 %; 1,4 g/ml), mind. p.a.
- 1.2 Salzsäure, HCl (37 %; 1,19 g/ml), mind. p.a.
- 1.3 Schwefelsäure, H_2SO_4 (96 %, 1,86 g/ml), mind. p.a.

2 Geräte

- 2.1 Mikrowellenaufschlussgerät (z.B. Multiwave 3000, Fa. Anton Paar)
- 2.2 ICP-MS - Spektrometer
- 2.3 AAS - Spektrometer mit Kaltdampftechnik
- 2.4 ETV-ICP-OES - Spektrometer

3 Ausführung

3.1 Mechanisches Zerlegen

Schritt 1:

Ermitteln des Gesamtgewichtes der Batterie mit Hilfe einer Analysenwaage

Schritt 2:

Aufhebeln der Falz mit Hilfe einer Zange

Herausziehen des Packs mit 6 Einzelzellen



Schritt 3:

Trennen von Papier und Messing-Leiter mittels Schraubenzieher, teilweise einfach vorsichtig abziehen



Schritt 4:

Öffnen und abtrennen der Kunststoffhülle des Packs mithilfe von Pinzette

Trennen der einzelnen Zellen

Trennen des Klebstoffes von den Zellen

Trennen der Kunststoffhülle der Zellen mithilfe kleiner Schere/Pinzette,

Trennen der Zinkplatten vom Kunststoff meist durch vorsichtiges Abziehen

Trennen von Papier und Aktivkohle

Waschen von Papier und Kunststoff mit dest. Wasser und trocknen im Trockenschrank

(<50°C),



Schritt 5:

Ermitteln der Gewichte von:

Papier, Zinkplatten, Mantel/Blechplatten, Kontakte/Leiter, Kunststoff, Aktivkohle als Differenz zum Gesamtgewicht,



3.2 Analyse

Je nach Einzelkomponente wird der Aufschluss unterschiedlich vorgenommen. Teilproben der Pole und Zinkplatten (je ca. 0,5 g) werden mit jeweils 8 ml HNO₃ (1.1) direkt gelöst. Nach dem vollständigen Lösen wird auf 50 ml mit dest. Wasser aufgefüllt.

Eine Teilprobe (ca. 0,5 g) des Mantels incl. Beschriftung wird nach dem Einwiegen in einen Aufschlussgefäß (Quarzglas) überführt. und mit 2 ml HNO₃ (1.1) und 6 ml HCl (1.2) versetzt. Teilproben der Kunststoffkomponenten (ca. 0,5 g) werden entsprechend behandelt, nur wird 2,5 ml HNO₃ (1.1) und 7,5 ml HCl (1.2) zugegeben. Nach halbstündiger Wartezeit werden die Aufschlussgefäße verschlossen und in das Mikrowellenaufschlussgerät eingebracht. Je nach Belegung des Probenhalters (4 oder 8 Probengefäße) werden die in Tabelle 1 bzw. Tabelle 2 angegebenen Temperaturprogramme durchgeführt. Dabei ist die Bedienungsanleitung des Mikrowellenaufschlussgeräts zu beachten.

Tabelle 1: Temperaturprogramm Mikrowelle für 8 Gefäße (Multiwave 3000)

	Zeit	Leistung (in Watt)	Gebläse	Bemerkung
1	5 min	200 - 900	Stufe 1	Rampe
2	25 min	900	Stufe 1	$T_{max} = 200 \text{ } ^\circ\text{C}$
3	15 min	0	Stufe 3	Abkühlen

Tabelle 2: Temperaturprogramm Mikrowelle für 4 Gefäße (Multiwave 3000)

	Zeit	Leistung (in Watt)	Gebläse	Bemerkung
1	5 min	100 - 600	Stufe 1	Rampe
2	25 min	600	Stufe 1	$T_{max} = 200 \text{ } ^\circ\text{C}$
3	15 min	0	Stufe 3	Abkühlen

Die so behandelten Proben werden auf definiertes Volumen (50 ml oder 100 ml) aufgefüllt und können anschließend nach Verdünnung und ggf. Zusatz eines internen Standards mittels ICP-MS auf Blei, Cadmium und mit der ICP-MS oder der Kaltdampf-AAS auf Quecksilber untersucht werden.

Die Papierfraktion wird nach dem Einwiegen mit 3 ml H_2SO_4 (1.3) versetzt und bis zum Rauchen erhitzt. Anschließend wird mit 3 ml HNO_3 (1.1) aufgenommen und erneut erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Die Aktivkohle wird mit Hilfe der ETV-ICP-OES ohne vorhergehenden Aufschluss direkt vermessen.

Vorschrift 4:

Aufschluss von und Elementbestimmung in Li-Primärzellen

Grundlage: Die zu untersuchende Lithium-Primärzelle wird entladen, mechanisch zerlegt, die einzelnen Bestandteile separiert und gewogen. Anschließend werden die Einzelbestandteile aufgeschlossen bzw. mit Hilfe einer Feststofftechnik direkt analysiert. Wird aufgeschlossen, so kann die Bestimmung der Schwermetalle Pb, Cd und Hg in den Probelösungen mit Hilfe der ICP-MS erfolgen.

Anwendungsbereich: Lithium-Primärzellen

1 Reagenzien

- 1.1 Salpetersäure, HNO_3 (65 %; 1,4 g/ml), mind. p.a.
- 1.2 Salzsäure, HCl (37 %; 1,19 g/ml), mind. p.a.
- 1.3 Schwefelsäure, H_2SO_4 (96 %, 1,86 g/ml), mind. p.a.

2 Geräte

- 2.1 ICP-MS – Spektrometer
- 2.2 ETV-ICP-OES - Spektrometer
- 2.3 AAS - Spektrometer mit Kaltdampftechnik

3 Ausführung

3.1 Mechanisches Zerlegen

Je nach chemischem System ist die Vorgehensweise unterschiedlich.

3.1.1 FeS_2 und MnO_2

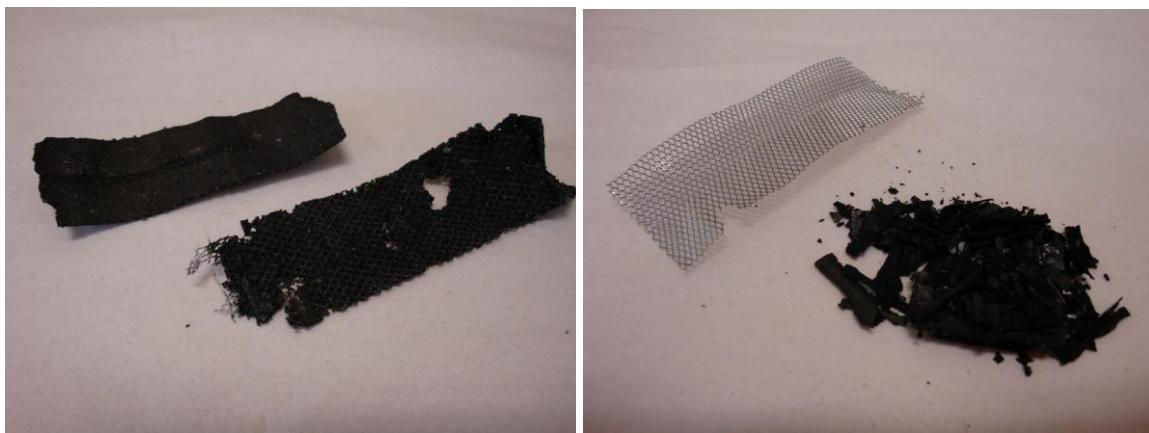
Zunächst wird die Batterie gewogen und das Gewicht notiert. Anschließend die Zelle über einen Stromverbraucher entladen und unter dem Abzug mit einer Zange vorsichtig öffnen.



Die Wickelzelle aus dem Stahlbecher entnehmen und vorsichtig entrollen.



Separatormembran, Metallträger (Netz oder Folie) inkl. Kathodenmaterial und Lithium voneinander trennen. Das Kathodenmaterial vom Träger abschaben, Reste mit Wasser entfernen. Die einzelnen Bestandteile wiegen, die Gewichtsermittlung des Kathodenmaterials erfolgt durch Differenzwägung.



3.1.2 SOCl_2

Die zu untersuchende Batterie über einen Stromverbraucher entladen, dann vorsichtig unter dem Abzug kurz unter dem Pluspol aufsägen, dabei darauf achten, dass der Behälter unter Druck steht. Das SOCl_2 entweicht, es ist auf ausreichenden Spritzschutz zu achten. Der Verlust an SOCl_2 wird über Differenzwägung erfasst.

Anschließend alle Komponenten aus dem Stahlbecher nehmen und voneinander trennen (in Papier gewickeltes und mit SOCl_2 getränktes Graphit, Kollektor). Die einzelnen Komponenten wiegen.

3.2 Analyse

3.2.1 FeS_2 und MnO_2

Jeweils ca. 0,5 g vom Stahlbecher und Metallträger einwiegen, 2 ml HNO_3 (1.1) und 6 ml HCl (1.2) zugeben, lösen und mit dest. Wasser auf 50 ml auffüllen.

Das enthaltene Lithium in 50 ml ca. 5%iger HNO_3 lösen, dabei Hitzebildung möglichst vermeiden (z.B. Kühlen im Wasserbad).

Ca. 0,5 g des Kathodenmaterials in 8 ml HCl (1.2) kurz aufkochen, dann z.B. über ein 8-µm-Zelluloseacetatfilter abfiltrieren. Anschließend den Filter samt Rückstand in 3 ml H₂SO₄ (1.3) bis zum Rauchen erhitzen. Nach kurzem Abkühlen 1 ml HNO₃ (1.1) zugeben und wieder bis zum Rauchen erhitzen – den Vorgang bis zum möglichst vollständigen Lösen des Rückstandes wiederholen (4 - 5 mal). Die beiden Lösungen vereinigen und mit dest. Wasser auf 50 ml auffüllen.

3.2.2 SOCl₂

Je ca. 0,5 g von Stahlbecher, Pol und Kollektor einwiegen, 2 ml HNO₃ (1.1) und 6 ml HCl (1.2) zugeben, lösen und mit dest. Wasser auf 50 ml auffüllen.

Das Graphit incl. SOCl₂ wird in 50 ml ca. 5%iger HNO₃ 24 Stunden stehen gelassen, danach z.B. über ein 8-µm-Zelluloseacetatfilter abfiltriert und der Rückstand getrocknet und gewogen (Trockenschrank, ca. 80 °C). SOCl₂ wird als Differenz ermittelt.

Das in den Stahlbecher gepresste Lithium wird, nach vorherigem Wiegen, aus dem Becher mit 100 ml ca. 5%iger HNO₃ herausgelöst. Nach Trocknen des Bechers und erneutem Wiegen wird Li als Differenz ermittelt.

Da der Aufschluss von Graphit in Säure sehr schwierig ist, sollte auf einen nasschemischen Aufschluss verzichtet und die Cd-, Hg- und Pb-Konzentration direkt im Feststoff bestimmt werden, z.B. mit Hilfe der ETV-ICP-OES.

Vorschrift 5:

Aufschluss von und Elementbestimmung in Li-Ionen-Akkus

Grundlage: Der zu untersuchende Lithium-Akku (Handy-Akku) wird entladen, mechanisch zerlegt, die einzelnen Bestandteile separiert und gewogen. Anschließend werden die Einzelbestandteile aufgeschlossen bzw. mit Hilfe einer Feststofftechnik direkt analysiert. Wird aufgeschlossen, so kann die Bestimmung der Schwermetalle Pb, Cd und Hg in den Probelösungen mit Hilfe der ICP-MS erfolgen.

Anwendungsbereich: Lithium-Akkus (Handy-Akkus)

1 Reagenzien

- 1.1 Salpetersäure, HNO_3 (65 %; 1,4 g/ml), mind. p.a.
- 1.2 Salzsäure, HCl (37 %; 1,19 g/ml), mind. p.a.
- 1.3 Schwefelsäure, H_2SO_4 (96 %, 1,86 g/ml), mind. p.a.

2 Geräte

- 2.1 ICP-MS - Spektrometer
- 2.2 Quecksilberanalysator (z.B. Leco AMA-254)
- 2.3 ETV-ICP-OES - Spektrometer

3 Ausführung

3.1 Mechanisches Zerlegen

Zunächst wird der Akku gewogen und das Gewicht notiert. Anschließend über einen Stromverbraucher entladen, die Beschriftungsfolie abtrennen und mit Hilfe eines Gravurwerkzeugs den Mantel ringsherum an der schmalen Seite des Akkus aufsägen,



möglichst ohne die innenliegende Wickelzelle zu beschädigen. Die Wickelzelle entfernen, ihre Einzelteile separieren und wiegen. Die Alufolie mit dem Anodenmaterial sowie die

Kupferfolie mit Kathodenmaterial komplett wiegen und anschließend mit Hilfe eines Spatels von ihrer Beschichtung trennen, die Gewichtsermittlung des reinen Metalls erfolgt durch Differenzwägung.



3.2 Analyse

Nach dem mechanischen Öffnen und Zerlegen des Akkus und dem Wiegen der einzelnen Komponenten wird je nach Einzelkomponente der Aufschluss unterschiedlich vorgenommen. Das Anodenmaterial/MnO₂ sowie das Kathodenmaterial/Graphit werden zunächst fein zermörsert. Ca. 0,5 g des Anodenmaterial/MnO₂ in 8 ml HCl (1.2) kurz aufkochen, dann z.B. über ein 8-µm-Zelluloseacetatfilter abfiltrieren. Anschließend den Filter samt Rückstand in 3 ml H₂SO₄ (1.3) bis zum Rauchen erhitzen. Nach kurzem Abkühlen 1 ml HNO₃ (1.1) zugeben und wieder bis zum Rauchen erhitzen – den Vorgang bis zum möglichst vollständigen Lösen des Rückstandes wiederholen (ca. 4-5 mal). Die beiden Lösungen vereinigen, mit dest. Wasser auf 50 ml auffüllen und z.B. mit der ICP-MS messen. Da sich Hg bei dieser Art des Aufschlusses verflüchtigt, muss dieses Element separat, möglichst mit Hilfe einer Feststofftechnik (z.B. ETV-ICP-OES oder mit dem Quecksilberanalysator) bestimmt werden.

Da der Aufschluss von Graphit in Säure sehr schwierig ist, sollte auf einen nasschemischen Aufschluss verzichtet und die Cd-, Hg- und Pb-Konzentration direkt im Feststoff bestimmt werden. Dafür wird das Graphit zunächst gewogen und anschließend zu feinem Pulver gemörsert. Zur Bestimmung der Elementkonzentration im Graphit kann die ETV-ICP OES verwendet werden.

Vom Mantel ca. 0,5 g abtrennen und wiegen. 2 ml HNO₃ (1.1) und 6 ml HCl (1.2) zugeben, lösen und mit dest. Wasser auf 50 ml auffüllen. Die Kontakte werden genauso wie der Mantel behandelt.

Von der gereinigten Alufolie ca. 0,5 g einwiegen, in 6 ml HCl (1.2) lösen und mit dest. Wasser auf 50 ml auffüllen.

Von der gereinigten Kupferfolie ca. 0,5 g einwiegen, in 6 ml HNO₃ (1.1) lösen und mit dest. Wasser auf 50 ml auffüllen. Alle Lösungen werden z.B. mit Hilfe der ICP-MS gemessen.