



Publikationen des
Umweltbundesamtes

**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)**

Forschungsprojekt im Auftrag des
Umweltbundesamtes
FuE-Vorhaben
Förderkennzeichen 205 35 312

**Umwelt
Bundes
Amt** 
Für Mensch und Umwelt

**Dr. Sebastian Recknagel
Andrea Richter**

Februar 2007

Umweltforschungsplan
des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Umweltverträgliche Technik-
Verfahren und Produkte

Förderkennzeichen (UFOPLAN) 205 35 312

**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)**

von

Dr. Sebastian Recknagel und Dipl.-Ing. Andrea Richter

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)
AG I.11 „Metallanalytik, Metallreferenzmaterialien“

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

Februar 2007

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	
4. Titel des Berichts		
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)		
5. Autor(en); Name(n), Vorname(n) Recknagel Sebastian, Richter Andrea		8. Abschlussdatum Februar 2007
		9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Zweiggelände Adlershof Richard-Willstätter-Str. 11, D-12489 Berlin		10. UFOPLAN–Nr. 205 35 312
		11. Seitenzahl 71
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau		12. Literaturangaben 9
		13. Tabellen u. Diagramme 31
		14. Abbildungen 6
15. Zusätzliche Angaben		
16. Zusammenfassung Ziel des Projekts war es, über eine gut ausgewählte Stichprobe eine qualitative Situationsbeschreibung bezüglich der Einhaltung der Schwermetallverbote der Batterieverordnung zu erhalten. Nach geltenden Vorschriften dürfen die Gehalte folgende Grenzwerte nicht überschreiten: 5 ppm Quecksilber (Hg; Knopfzellen: 20000 ppm Hg), 250 ppm Cadmium (Cd) und 4000 ppm Blei (Pb). Dazu wurden Mignon-Zellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle), Monozellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle), Knopfzellen verschiedener chemischer Systeme (Alkali-Mangan, Zink-Luft, Lithium, Silberoxid), eingebaute Batterien (herausnehmbar und fest eingebaut) von unterschiedlichen Herstellern aus unterschiedlichen Orten sowie Bezugsquellen auf ihren Gehalt an Cadmium, Blei und Quecksilber untersucht. Von jedem Batterietyp wurden zwei Exemplare, insgesamt 310 Proben analysiert. Anhand eines Probenahmeplans wurden Batterien in vier Regionen Deutschlands im Einzelhandel, bei Straßenhändlern sowie auf Flohmärkten und im Versandhandel käuflich erworben. Für Rundzellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle) sowie Knopfzellen (Zink-Luft, Lithium, Silberoxid, Alkali-Mangan) wurden unterschiedliche Analysenstrategien entwickelt. So wurden die Knopfzellen nach Möglichkeit komplett gelöst und analysiert, bei den Rundzellen 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, ICP OES sowie ein automatischer Quecksilberanalysator verwendet, einzelne unlösliche Graphitteile aus Zink-Kohle Batterien wurden mit direkter Feststoff-ICP OES analysiert. Als Ergebnis der Studie wurde erhalten, dass nur in zwei von 155 untersuchten Batterietypen der Gehalt an Quecksilber leicht oberhalb des Grenzwertes von 2 % lag, für Blei und Cadmium wurden keine Grenzwertüberschreitungen festgestellt. Bei den beiden Batterien, bei denen eine Grenzwertüberschreitung vorlag, handelte es sich um Zink-Luft-Knopfzellen, die vom Hersteller als Hg-frei deklariert waren. Unterschiede nach Bezugsort von Batterien desselben Typs und Herstellers bzw. nach verschiedenen Größen von Batterien desselben chemischen Systems eines Herstellers konnten nicht gefunden werden.		
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 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)		
5. Author(s); Family Name(s), First Name(s) Recknagel Sebastian, Richter Andrea		8. Report Date February 2007
		9. Publication Date
6. Performing Organisation (Name, Address) Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Branch Adlershof Richard-Willstätter-Str. 11, D-12489 Berlin		10. UFOPLAN–Ref. No. 205 35 312
		11. No. of Pages 71
7. Funding Agency (Name, Address) Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency) Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau		12. No. of References 9
		13. No. of Tables, Diagrams 31
		14. No. of Figures 6
15. Supplementary Notes		
16. Abstract The aim of the project was to describe the situation concerning the compliance of the existing limits for heavy metal content in commercially available batteries in Germany on the basis of a representative sample. The limits which must not be exceeded are: 5 ppm of mercury (Hg; button cells: 20000 ppm Hg), 250 ppm of cadmium (Cd) and 4000 ppm of lead (Pb). Several batteries of different types such as „AA“ batteries (alkaline/manganese, zinc/carbon), „D“ batteries (alkaline/manganese, zinc/carbon) and button cells of different chemical systems (zinc-air; lithium; alkaline/manganese, silver oxide) were analysed for cadmium, lead and mercury. The test batteries came from different producers and were bought on different places in Germany. From each battery type two batteries were investigated, in total 310 samples. Following a sampling plan the batteries were purchased in four regions in Germany by retail, by mail order or on flea markets. Different strategies for the analysis of „AA“ and „D“ batteries (alkaline/manganese, zinc/carbon) and for button cells (alkaline/manganese, zinc-air, lithium, silver oxide) were developed. Button cells were dissolved in total whenever possible. From the bigger types only subspecimens after mechanical destruction were analysed. Button cells and the subspecimens of the bigger batteries were decomposed with acid in a microwave oven. For the analysis of the heavy metals ICP-MS, ICP OES and an automatic mercury analyser were used depending on the content of the interesting element. Some graphite parts from zinc/carbon batteries were analysed using solid sampling ICP OES. The result of the study was that only two of 155 button cells had Hg-contents slightly higher than the limit of 2 %. Pb- and Cd-contents were below the limits for all batteries investigated. The two batteries with higher Hg-contents were both zinc-air button cells declared by the manufacturer to be mercury-free. Differences between batteries of the same type purchased at different places or between batteries of different size but same producer and same chemical system could not be detected.		
17. Keywords Zinc-air, lithium, silver oxide, alkaline/manganese, zinc/carbon, button cell, battery, determination of heavy metals, cadmium, lead, mercury		
18. Price	19.	20.

Inhalt

Inhalt	4
Erläuterungen der Abkürzungen, Maßeinheiten und Symbole	6
Liste der verwendeten Chemikalien.....	7
1 Einleitung	8
1.1 Ziele und Aufgabe des Projekts	8
1.2 Rechtslage	8
1.3 Erkenntnisstand	8
2 Probenbeschaffung.....	9
3 Analytik	13
3.1 Literaturverfahren.....	13
3.2 Vorversuche zur Probenvorbereitung	14
3.2.1 Rundzelle Zink-Kohle (Bsp.: TIP NoName Batterie AA)	14
3.2.2 Rundzelle Alkali-Mangan (Bsp.: Duracell Procell Batterie AA)	16
3.2.3 Knopfzellen	17
3.3 Probenvorbereitung und Elementbestimmung von Rund- und Knopfzellen ..20	
3.3.1 Rundzellen	20
3.3.2 Alkaline-Knopfzellen.....	24
3.3.3 Lithium-Knopfzellen.....	25
3.3.4 Silberoxid-Knopfzellen	26
3.3.5 Zink-Luft-Knopfzellen	28
3.4 Instrumentelle Bestimmung der Schwermetallgehalte; Qualitätssicherung ..28	
3.4.1 ICP OES.....	28
3.4.2 ICP-MS.....	29
3.4.3 Atomabsorption	30
3.4.4 ETV-ICP OES	31
3.4.5 Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM)	31
3.4.6 Qualitätskontrolle	32

4	Ergebnisse	33
4.1	Ergebnisse der Analysen der Zink-Luft-Knopfzellen	34
4.2	Ergebnisse der Analysen der Alkali-Mangan-Knopfzellen	36
4.3	Ergebnisse der Analysen der Silberoxid-Knopfzellen	38
4.4	Ergebnisse der Analysen der Lithium-Knopfzellen	40
4.5	Ergebnisse der Analysen der Alkali-Mangan- und Zink-Kohle-Rundzellen...	42
5	Zusammenfassung	45
6	Literatur	46
	Anhang 1 Probenahmeplan	47
	Anhang 2 Übersicht der analysierten Batterien.....	51

Erläuterungen der Abkürzungen, Maßeinheiten und Symbole

ICP OES	Optische Emissionspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
mg/kg	Milligramm pro Kilogramm
AMA	Bestimmungssystem für Quecksilber, Atomabsorption nach Amalgamierung (Automatic Mercury Analyser)
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
g	Gramm
kg	Kilogramm
ml	Milliliter
AA	Größenbezeichnung für Rundzellen (Mignon)
D	Größenbezeichnung für Rundzellen (Mono)
ETV-ICP OES	Optische Emissionspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung und elektrothermischer Probenverdampfung
LR	Kennzeichen für chem. System: Alkali-Mangan
CR	Kennzeichen für chem. System: Lithium
SR	Kennzeichen für chem. System: Silberoxid
ZA	Kennzeichen für chem. System: Zink-Luft
PR	Kennzeichen für chem. System: Zink-Luft
AG	Kennzeichen für chem. System: Silberoxid
R	Kennzeichen für chem. System: Zink-Kohle
Bxx	Batterie aus Berlin
Kxx	Batterie aus Konstanz
Gxx	Batterie aus Guben
Rxx	Batterie aus dem Ruhrgebiet
Vxx	Batterie aus dem Versandhandel
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
BG	Bestimmungsgrenze (berechnet als 9 x s des Blindwertes)
ZRM	Zertifiziertes Referenzmaterial

Liste der verwendeten Chemikalien

Vorversuche:

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

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

Perchlorsäure (HClO_4) konzentriert, Reinheit p.a. (Fa. Merck)

Wasserstoffperoxid (30 %, p.a., Fa. Merck)

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

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

Durchführung:

Salpetersäure (HNO_3) konzentriert, Reinheit suprapur (Fa. Merck)

Salzsäure (HCl) konzentriert, Reinheit suprapur (Fa. Merck)

Perchlorsäure (HClO_4) konzentriert, Reinheit suprapur (Fa. Merck)

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

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)

1 Einleitung

1.1 Ziele und Aufgabe des Projekts

Ziel des Projekts war es, über eine gut ausgewählte Stichprobe eine qualitative Situationsbeschreibung bezüglich der Einhaltung der Schwermetallverbote der Batterieverordnung zu erhalten, um eingreifen zu können, falls sich Probleme abzeichnen. Hintergrund dieser Fragestellung ist der Wunsch der Bundesregierung von 2003, die Schwermetallbelastung des Hausmülls zu verringern. Schwermetallhaltige Batterien stellen im Hausmüll eine Hauptquelle für Schwermetalle dar, obwohl ein flächendeckendes Rücknahmesystem für Altbatterien in der Bundesrepublik existiert [1].

1.2 Rechtslage

Laut Batterieverordnung (BattV) sowie den EU-Direktiven 91/157/EEC und 98/101/EC [2] gelten folgende Regelungen für den Schwermetallgehalt von Batterien:

- 1) Batterien dürfen max. 5 ppm Quecksilber (Hg) enthalten,
- 2) Knopfzellen dürfen abweichend davon bis zu 20000 ppm (2 %) Hg enthalten.
- 3) Batterien, die mehr als 5 ppm Hg, mehr als 250 ppm Cadmium (Cd) und mehr als 4000 ppm Blei (Pb) enthalten, gelten als „schadstoffhaltig“, müssen als solche gekennzeichnet sein und dürfen nicht fest in Geräte eingebaut werden.

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 [3].

Im Rahmen einer Niederländische 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 [4].

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 [5]. 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, $\text{MnO}_2/\text{Graphit}$) (AA) untersucht [6]. 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 zulässig.

2 Probenbeschaffung

Ausgehend von den Vorgaben der Leistungsbeschreibung, nach der Mignon-Zellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle), Monozellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle), Knopfzellen verschiedener chemischer Systeme), eingebaute Batterien (herausnehmbar und fest eingebaut) von unterschiedlichen Herstellern aus unterschiedlichen Orten sowie Bezugsquellen untersucht werden sollten, wurde folgende Grobplanung zur Probenbeschaffung und zum Untersuchungsumfang erstellt:

- | | |
|--|---------------|
| 1) Mignon Zellen | 15 St. |
| a) Alkali-Mangan | |
| b) Zink-Kohle | |
| 2) Monozellen | 10 St. |
| a) Alkali-Mangan | |
| b) Zink-Kohle | |
| 3) Knopfzellen (nicht nach Typ spezifiziert) | 100 St. |
| Folgende Typen existieren: | |
| a) Alkali-Mangan | c) Silberoxid |
| b) Zink-Luft | d) Lithium |

- | | | |
|------------------------------|--------------------|--------|
| 4) Eingebaute Batterien | (Entnahme möglich) | 15 St. |
| a) Uhren | (bis EUR 15,--) | |
| b) Taschenrechner | (bis EUR 5,--) | |
| 5) Fest eingebaute Batterien | | 15 St. |
| a) Schuhe (Blinklichter) | | |
| b) Spielzeug | | |
| c) Grußkarten | | |

Da von jeder Batteriesorte 2 Stück untersucht werden sollten, ergab sich eine Gesamtzahl von 310 Batterien.

Wie erwähnt sollte die Beschaffung über verschiedene Bezugsquellen und in verschiedenen Regionen Deutschlands erfolgen:

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

- 2) Bezugsregionen:
 - a) Berlin (Stadt, Ballungsraum, Nordostdeutschland)
 - b) Konstanz (Mittelstadt, Süddeutschland, grenznaher Raum, alte Bundesländer)
 - c) Guben an der poln. Grenze (neue Bundesländer, Ostdeutschland, grenznaher Raum, ländliches Gebiet)
 - d) Duisburg/Essen (Ballungsgebiet, Westdeutschland) (Ersatzkäufe Kleve)

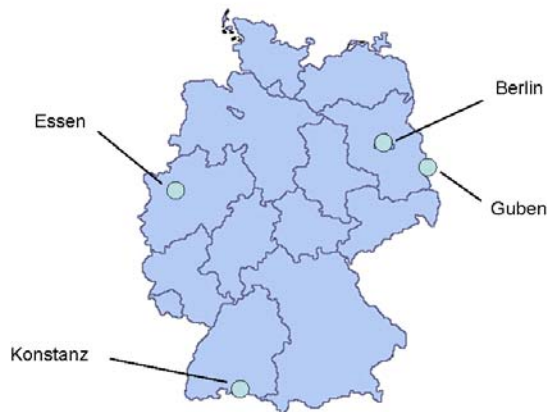


Abb. 1: Bezugsregionen

Um festzustellen, ob regionale Unterschiede in der Zusammensetzung der Batterien eines Herstellers existieren wurden Batterien desselben Typs und Herstellers an unterschiedlichen Orten beschafft.

Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob Batterien desselben Herstellers und Typs (z. B. Alkali-Mangan), aber unterschiedlicher Größe (Mignon-Mono) bei gleicher Bezugsregion Unterschiede aufweisen. Dies ist hinsichtlich der Herkunft der Rohstoffe für die Herstellung bei einem Hersteller nicht zu erwarten.

Es wurden sowohl Marken- als auch No-Name-Produkte untersucht.

Der anhand dieser Vorgaben erstellte Probenahmeplan, der allerdings im Verlauf des Projektes noch modifiziert werden musste, ist im Anhang 1 zu finden. Die Modifizierungen betrafen Batterien, die im Handel nicht erhältlich waren und teilweise durch andere Typen ersetzt wurden. Eine detaillierte Übersicht über die letztendlich untersuchten Batterien befindet sich im Anhang 2.

Aufgrund von Schwierigkeiten, einzelne Typen zu erwerben, weicht die Anzahl der tatsächlich untersuchten Batterien etwas ab, sie belief sich auf 294 Stück und verteilte sich wie folgt auf chem. Systeme, Ort des Erwerbs etc.:

Batterien aus	Menge an Batterien	Gesamtanzahl
Berlin	39	78
Konstanz	24	48
Guben	17	34
Essen	20	40
Versandhandel	47	94
Summe	147	294

Rundzellen aus	Menge	davon Alkali-Mangan	davon Zink-Kohle	Gesamtanzahl
Berlin	6	4	2	12
Konstanz	4	3	1	8
Guben	2	1	1	4
Essen	4	2	2	8
Versandhandel	9	3	6	18
Summe	25	13	12	50

Eingebaute Batterien aus	Menge an Batterien	Gesamtanzahl
Berlin	8	16
Konstanz	4	8
Guben	5	10
Essen	5	10
Versandhandel	7	14
Summe	29	58

Zink-Luft-Zellen	Menge an Batterien	Gesamtanzahl
Berlin	7	14
Konstanz	4	8
Guben	2	4
Essen		
Versandhandel	5	10
Summe	18	36

Lithium-Zellen	Menge an Batterien	Gesamtanzahl
Berlin	7	14
Konstanz	5	10
Guben	3	6
Essen	4	8
Versandhandel	9	18
Summe	28	56

Alkali-Mangan-Zellen	Menge an Batterien	Gesamtanzahl
Berlin	6	12
Konstanz	4	8
Guben	3	6
Essen	4	8
Versandhandel	9	18
Summe	26	52

Silberoxid-Zellen	Menge an Batterien	Gesamtanzahl
Berlin	5	10
Konstanz	3	6
Guben	2	4
Essen	3	6
Versandhandel	8	16
Summe	21	42

3 Analytik

3.1 Literaturverfahren

Hinsichtlich der Bestimmung von Schwermetallen in Batterien existiert nur relativ wenig Literatur. In der bereits erwähnten Schweizer Studie werden die untersuchten Batterien mechanisch geöffnet und die Zinkfraktion separiert. Nur von dieser Fraktion wird ein Teil in HNO_3 gelöst, Rückstände werden abfiltriert und verworfen. Es wird angenommen, dass nur in der löslichen Zinkfraktion nennenswerte Mengen an Schwermetallen enthalten sind. Die Bestimmung der Schwermetalle Cd, Pb und Hg erfolgt mit Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) [5]. Rastogi hat Cd und Hg in

verschiedenen Batterietypen nach Aufschluss mit HCl/HNO₃ (2:1 v/v) bestimmt. Die Analyse der filtrierten Lösungen erfolgte mit AAS [7].

Von den Industrieverbänden "European Portable Battery Association (EPBA)", "Battery Association of Japan (BAJ)" und "National Electrical Manufacturers Association (NEMA)" existiert eine Verfahrensvorschrift zur Bestimmung von Hg, Cd und Pb in Alkali-Mangan-Batterien. Danach werden die Batterien mechanisch geöffnet und anschließen in HNO₃/H₂O₂ gelöst und filtriert. Pb und Cd werden mit Hilfe der Flammen-AAS bestimmt, Hg mit der Kaltdampf-AAS [8]. Diese Vorschrift wurde von Guo und O'Hara modifiziert für die Bestimmung von Hg in Hg-freien Zink-Luft-Knopfzellen. Nach mechanischem Öffnen der Zellen werden die verschiedenen Komponenten in HNO₃/H₂O₂ gelöst. Die Gelschicht wird abzentrifugiert und anschließend mit HNO₃/H₂O₂ im Mikrowellenofen gelöst. Die Elementbestimmung erfolgt mit Kaltdampf-AAS [9].

3.2 Vorversuche zur Probenvorbereitung

Anhand von Proben aus dem Aufkommen von Altbatterien wurden zunächst Vorversuche zur Probenzerkleinerung und Auflösung der Batterien durchgeführt. Je nach Batterietyp wurde dabei unterschiedlich vorgegangen:

3.2.1 Rundzelle Zink-Kohle (Bsp.: TIP NoName Batterie AA)

Vorgehen beim Öffnen: Zunächst wurde das Batteriegewicht ermittelt. Mittels einer Kneifzange wurde der Metallmantel abgetrennt, dabei fällt der Minus-Pol ab. Anschließend wurde der Plastikfilm entfernt, welcher um den Zinkmantel geklebt ist. Es folgte das Entfernen des Plastik- bzw. Bitumentails vom Plus-Pol der Batterie. Dabei bleibt der Plus-Pol an diesem hängen und muss separat abgenommen werden. Der Mantel wurde dann an der Seite und anschließend am Boden aufgesägt. Zur Ermittlung des Verlustes an Material durch die mechanische Bearbeitung wurde erneut gewogen. Mit Hilfe eines Schraubendrehers wurde der durch das Sägen entstandene Spalt vergrößert, so dass mit Zangen der Zinkmantel aufgeklappt werden konnte.

Anschließend wurde der Separator, welcher das Mangandioxid (MnO₂) umschließt, vorsichtig vom Zinkmantel und dann das MnO₂ vom Separator gelöst. Der Graphitstift konnte nun herausgezogen und von anhaftendem MnO₂ befreit werden. Alle voneinander getrennten und von MnO₂ gereinigten Teile wurden separat gewogen und das Gewicht notiert (siehe Tabelle 1, Abbildung 2).

Lösen von Komponenten: Vom ausgewogenen Zinkmantel wurde ein Stück abgetrennt und in Salpetersäure gelöst. Wurde konzentrierte Salpetersäure eingesetzt, so kam es zu starker Wärme- und Gasentwicklung (nitrose Gase). Wenn zunächst Wasser vorgelegt und anschließend nach und nach Salpetersäure zugegeben wurde, so war die Reaktion weniger heftig und es entstanden weniger nitrose Gase.

Plus- und Minus-Pol wurden ebenfalls gewogen und anschließend entweder nur in Salpetersäure oder in Königswasser gelöst. Erwärmen, z.B. durch Mikrowelle war nicht erforderlich. Salpetersäure hatte gegenüber Königswasser den Vorteil, dass beim vorgesehenen Analysenverfahren ICP-MS mit weniger Interferenzen zu rechnen ist als bei der Verwendung von Salzsäure enthaltendem Königswasser.

Tabelle 1: Zusammensetzung der TIP NoName Batterie Zink-Kohle AA (*kursiv: Bestandteile, die für den Schwermetallgehalt der Batterie wahrscheinlich irrelevant sind*)

	Gewicht
Metallmantel	3,07 g
Plastikhülle um Zinkmantel	0,15 g
Zinkmantel	3,79 g
+ Pol (aus Metall)	0,24 g
- Pol (aus Metall)	0,26 g
<i>Bitumen oder Plastik am Plus-Pol</i>	0,33 g
Graphitstift	1,6 g
<i>Separator aus Papier</i>	0,39 g
<i>Pappscheiben (2)</i>	0,11 g
(Mangandioxid	7,31 g)*
Gesamtmasse	17,25 g

*Masse Mangandioxid berechnet als Rest (Gesamtgewicht Batterie abzüglich alle Einzelteile)

Der Mantel der Batterie wurde ebenfalls ausgewogen, anschließend ein Stück von etwa 0,5 g abgetrennt und dieses, nach genauer Gewichtsbestimmung, in

Königswasser gelöst. Das Metall löste sich dabei komplett. Die Beschriftung, welche aus einer Art Kunststoff besteht blieb dabei zurück. Durch Mikrowellenaufschluss konnte dieser Rückstand minimiert werden.

Vom Mangandioxid wurden etwa 0,5 g eingewogen und in Salzsäure gelöst, mit Mikrowelle (Aufschlussbedingungen siehe Tab. 3, Abschnitt 3.3) behandelt und dann durch Filter in einen 100 ml Kolben übergeführt. Der Rückstand musste anschließend gewogen und weiterbehandelt (siehe Abschnitt 3.3.1) werden.

Für die Analyse der Zink-Kohle Rundzellen waren demnach vier verschiedene Lösungen zu analysieren:

- Zinklösung
- Lösung von Plus-Pol und Minus-Pol
- Mantellösung
- Mangandioxidlösung.

3.2.2 Rundzelle Alkali-Mangan (Bsp.: Duracell Procell Batterie AA)

Vorgehen beim Öffnen: Zunächst wurde das Batteriegewicht bestimmt, anschließend erfolgte die Abtrennung der Plastikhülle. Danach konnte der Deckel des Minus-Pols durch Abhebeln mit einem Schraubendreher entfernt werden. Anschließend wurde der Stahlmantel an der Seite und am Pluspol aufgesägt, so dass der Mantel mit Hilfe von Schraubendreher und Zange aufgeklappt werden konnte. Davor wurde noch einmal die komplette Batterie mit den schon abgenommenen Teilen zusammen gewogen, um den Verlust durch die mechanische Bearbeitung zu ermitteln. Anschließend konnte der Zinkteil, welcher im Separator eingewickelt ist, entfernt werden. Alle Komponenten wurden gewogen, der Anteil an Mangandioxid wurde durch Differenzbildung ermittelt.

Lösen der Komponenten: Das Zinkpulver wurde in Salpetersäure gelöst. Um übermäßige Wärmeentwicklung zu vermeiden, wurden 2 ml Wasser vorgelegt und dann schrittweise Salpetersäure zugegeben.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Duracell Procell Alkali-Mangan Batterie AA (*kursiv: Bestandteile, die für den Schwermetallgehalt der Batterie wahrscheinlich irrelevant sind*)

	Gewicht
<i>Plastikhülle</i>	0,23 g
Stahlmantel	3,84 g
- Pol Abdeckung	0,22 g
<i>Pappscheibe</i>	0,01 g
- Pol, Nagel	1,3 g
(Mangandioxid	12,23 g)*
<i>Separator</i>	0,65 g
Zinkgel	5,73 g
Gesamtmasse	24,21 g

*Masse Mangandioxid berechnet als Rest (Gesamtgewicht Batterie abzüglich alle Einzelteile)

Nagel, Minus-Pol und Minus-Pol-Abdeckung lösten sich sehr gut in Salpetersäure. Dabei blieb jedoch die Plastikkomponente zurück. Um diese ebenfalls zu lösen, wurde die Salpetersäure in einen Messkolben überführt, zum Plastikteil wurde Königswasser zugegeben, in der Mikrowelle aufgeschlossen und danach beide Lösungen vereinigt.

Der Stahlmantel wurde in Königswasser, das MnO_2 in Salzsäure gelöst.

Für die Analyse der Alkali-Mangan Rundzellen waren demnach vier verschiedene Lösungen zu analysieren:

- Zinklösung
- Mantellösung
- Lösung von Nagel, Minus-Pol und Minus-Pol-Abdeckung
- Mangandioxidlösung.

3.2.3 Knopfzellen

Für die Bestimmung der Knopfzellen war vorgesehen, diese komplett in Säure zu lösen. Dazu wurden für alle Systeme (Alkali-Mangan, Lithium, Silberoxid, Zink-Luft) zunächst Lösungsversuche unternommen. Dazu wurden verschiedene Batterien in unterschiedlichen Säuregemischen gelöst. Lithiumzellen wurden aufgrund ihrer Abmessungen (relativ großer Durchmesser) teilweise geviertelt. Nicht alle Batterien eines chemischen Systems verhielten sich dabei gleich (Abb. 3 und Abb. 4).

Es ist erkennbar, dass abhängig vom Säuregemisch zum Teil relativ große Mengen an unlöslichem Rückstand verbleiben. In anderen Studien [5, 6] wurde dieses Problem offenbar dadurch gelöst, dass der unlösliche Rückstand verworfen wurde und per definitionem keine Schwermetalle enthielt. Die kann zu falsch negativen Aussagen (Schwermetallgehalte unterhalb der Grenzwerte), nicht aber zu falsch positiven Aussagen (Schwermetallgehalte oberhalb der Grenzwerte) führen.

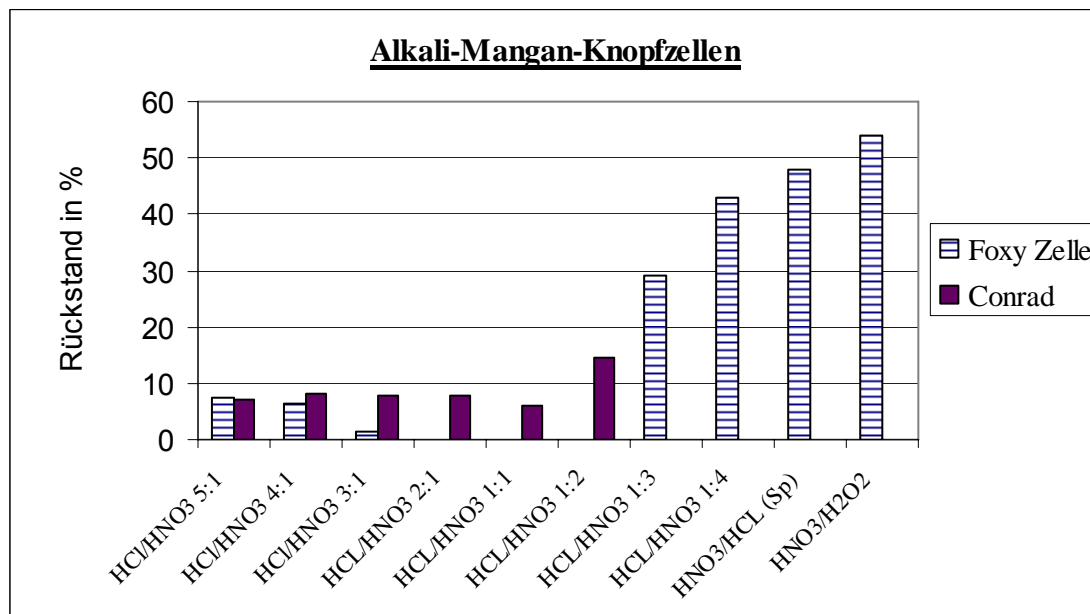


Abb. 2: Variation der Säuregemische zum Auflösen von Alkali-Mangan-Knopfzellen am Beispiel von zwei Batterietypen verschiedener Hersteller

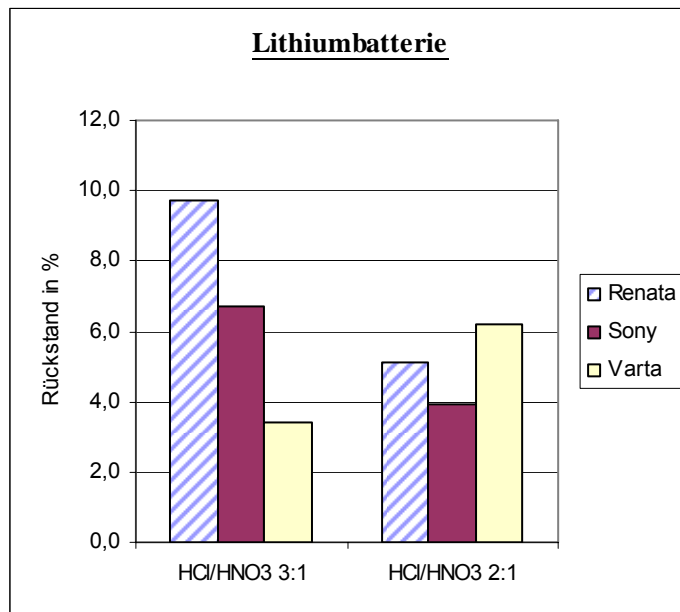


Abb. 3: Variation der Säuregemische zum Auflösen von Lithium-Knopfzellen am Beispiel von drei Batterietypen verschiedener Hersteller

Zusammenfassend ergab sich für Knopfzellen zunächst folgendes Bild:

- 1) Relativ unproblematisch im Löseverhalten waren Zink-Luft-Batterien. Bei Verwendung von Königswasser traten praktisch keine Rückstände auf.
- 2) Für Alkali-Mangan-Knopfzellen eignet sich Königswasser in Verbindung mit der Mikrowelle am besten. Hier musste abhängig vom Salzsäure/Salpetersäureverhältnis mit Rückständen zwischen 1 % und 10 % gerechnet werden. Andere Säuregemische (HNO₃/H₂O₂, H₂SO₄/HCl) waren ungeeignet.
- 3) Lithium-Knopfzellen lösten sich ebenfalls nicht vollständig, die besten Ergebnisse wurden mit Salzsäure/Salpetersäure-Gemischen erzielt, wobei die optimalen Mengenverhältnisse teilweise von Hersteller zu Hersteller variierten (Abb. 2).
- 4) Bei Silberoxid-Knopfzellen wurde der Stahlmantel am besten mit Königswasser gelöst, allerdings erhielt man dann einen Silberchlorid-Niederschlag. Eine Möglichkeit, dies zu umgehen ist eine mechanische Trennung von Mantel und Kern der Knopfzelle, die dann unterschiedlich gelöst werden könnten (Mantel: Königswasser; Kern: Salpetersäure).

3.3 Probenvorbereitung und Elementbestimmung von Rund- und Knopfzellen

Die Knopfzellen zeigten abhängig vom chemischen System stark unterschiedliches Löseverhalten. Daher wurden die verschiedenen Systeme teilweise mit unterschiedlichen Säuremischungen gelöst.

Die Rundzellen mussten auf Grund ihres völlig anderen Aufbaus komplett anders gelöst werden als die Knopfzellen. Die fertigen Aufschlusslösungen konnten dann mittels ICP-MS, ICP OES sowie AMA-Quecksilberanalysator auf Blei, Cadmium und Quecksilber untersucht werden.

Häufig wurden Teile der Proben durch Mikrowellenaufschluss in Lösung gebracht. Dazu wurde ein Labor-Mikrowellenofen Multiwave (Fa. PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Inc., Wellesley, MA, USA) verwendet. Tab. 3 zeigt das in allen Fällen verwendete Aufschlussprogramm.

Tab. 3: Aufschlussprogramm für das Mikrowellenaufschlussgerät (verwendet für alle Batterietypen)

Schritt	Leistung in W von	Leistung in W* bis	Zeit min:s	Gebläsestufe
1	200	900	5:00	1 (25%)
2	900	900	25:00	1 (25%)
3	0	0	15:00	3 (100%)

*max. 75 bar/250°C

3.3.1 Rundzellen

Die Rundzellen besitzen, je nach Typ, ein vergleichsweise hohes Gewicht. So wiegen Mignonzellen (AA) zwischen 11 g und 24 g und Monozellen (D) zwischen 82 g und 146 g. Ein Komplettaufschluss in Säure kam daher nicht in Frage, denn es wäre zu viel Säure erforderlich gewesen, um die Batterien zu lösen. Außerdem müsste der Löseprozess aufgrund der diversen Komponenten durch Mikrowellenbehandlung unterstützt werden. Mit der Mikrowelle, die für die Untersuchungen zur Verfügung

stand, konnte jedoch nur eine Einwaage von maximal einem Gramm aufgeschlossen werden.

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 Einzelteilen untersucht.

3.3.1.1 Zinkteil

Um den Elementgehalt im Zinkgel der Alkalinezellen sowie im Zinkbecher der Zink-Kohle-Zellen bestimmen zu können, wurde zunächst das Gesamtgewicht an Zink ermittelt. Von den nun ausgewogenen Zinkteilen wurden Proben von etwa 0,5 g entnommen, ausgewogen und mit konzentrierter Salpetersäure aufgeschlossen. Um das Aufschlussergebnis zu verbessern, erfolgte nach Abreagieren der Mischung eine Mikrowellenbehandlung. Die Aufschlusslösungen wurden anschließend auf ein definiertes Volumen gebracht und die Elementkonzentrationen mittels ICP-MS bestimmt. Zudem wurde stichprobenartig der Hg-Gehalt mittels AMA-Quecksilberanalysator direkt im Feststoff untersucht.

3.3.1.2 Stahlmantel

Für die Analyse wurde zunächst das Gewicht des Stahlmantels, soweit vorhanden, ermittelt. Von den ausgewogenen Stahlmänteln wurden Proben von etwa 0,5 g mittels Kneifzange abgetrennt, das genaue Gewicht bestimmt und anschließend in Aufschlusskolben mit 8 ml Königswasser versetzt. Nach Abklingen der Reaktion erfolgte ein Mikrowellenaufschluss, um das Aufschlussergebnis zu verbessern. Danach dem Aufschluss ein geringer Rückstand im Aufschlusskolben verblieb, erfolgte anschließend ein Filtrationsschritt (Zelluloseacetat 8 µm, Fa. Sartorius), wonach die Proben auf definiertes Volumen gebracht wurden.

Die Bestimmung des Cd, Pb und Hg- Gehaltes erfolgte mittels ICP-MS.

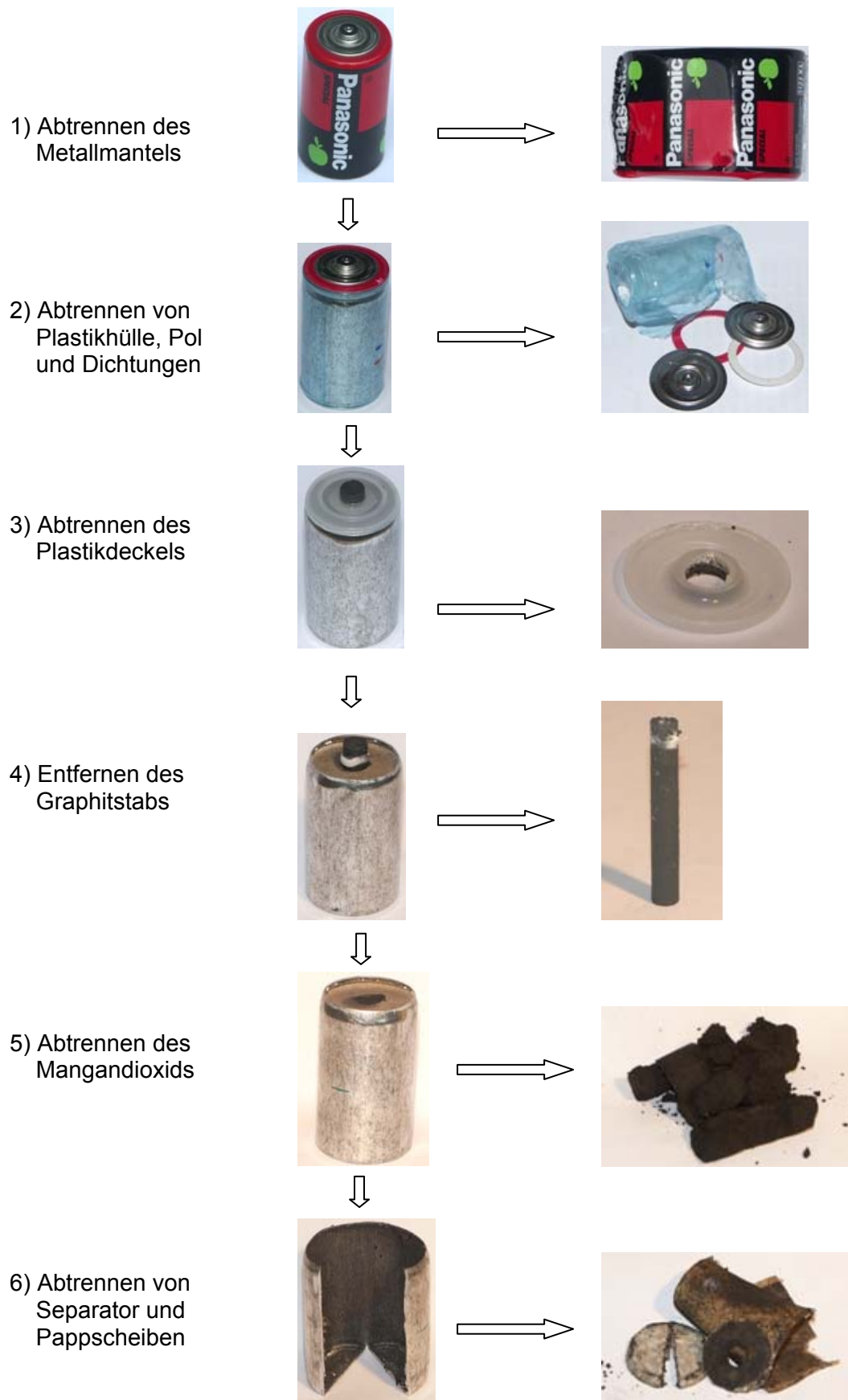


Abb. 4: Mechanisches Zerlegen von Rundzellen (Zink-Kohle)

3.3.1.3 Mangandioxid

Für die Bestimmung der Schwermetallgehalte wurde das Gesamtgewicht an MnO_2 benötigt. Beim Öffnen der Batterie ging jedoch etwas MnO_2 verloren. Daher erfolgte die Gewichtsbestimmung des MnO_2 , indem alle Komponenten (außer MnO_2) separat gewogen, die Massen addiert und vom Gesamtgewicht der Batterie abgezogen wurden.

Vom Mangandioxid der verschiedenen Batterien wurden Proben von etwa 0,5 g genommen, das genaue Gewicht bestimmt und anschließend in 50-ml-Erlenmeyerkolben mit 8 ml Salzsäure versetzt. Die Mischung wurde auf der Heizplatte kurz erhitzt und anschließend filtriert.

Der Filter samt Rückstand wurde anschließend im Erlenmeyerkolben mit 3 ml Schwefelsäure versetzt und bis zum Rauchen erhitzt. Nach kurzem Abkühlen der Mischung wurde 1 ml Salpetersäure zugegeben und wiederum bis zum Rauchen erhitzt. Dies wurde so lange wiederholt (meist 2-4 mal), bis der Rückstand komplett gelöst war.

Die Lösung wurde anschließend zum Filtrat zugegeben, auf definiertes Volumen gebracht und nach Verdünnung mittels ICP-MS auf Cd und Pb analysiert.

Durch dieses Vorgehen konnte der Rückstand bei den Zink-Kohle-Zellen teilweise vollständig gelöst werden. Bei einigen Proben blieben allerdings geringe Mengen an weißem Rückstand zurück, wobei es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Siliciumdioxid handelte.

Mit den Alkalinezellen wurde ebenso verfahren, jedoch konnte bei diesen der schwarze Rückstand nicht gelöst werden. Der zunächst sehr feine Rest flockte bei der Zugabe von Salpetersäure aus und löste sich auch bei weiterer Zugabe nicht auf.

Aus diesem Grund war bei den Alkalinezellen nach dem 2. Aufschluss ein Filtrationsschritt erforderlich.

Der Aufschluss von MnO_2 erfolgte im Gegensatz zu allen anderen Aufschlüssen nicht in geschlossenen Aufschlusskolben. Der Grund dafür war, dass Quecksilber mittels AMA-Quecksilberanalysator bereits im Feststoff bestimmt wurde und somit Quecksilberverluste während des offenen Aufschlusses nicht relevant waren.

3.3.1.4 Graphitstab

Der Aufschluss von Graphit in Säure ist sehr schwierig. Aus diesem Grund wurde auf einen nasschemischen Aufschluss verzichtet und die Cd-, Hg- und Pb-Konzentration direkt im Feststoff bestimmt.

Dafür wurden die Graphitstäbe zunächst gewogen. Anschließend wurden die Stäbe der Mignonzellen mechanisch grob zerkleinert und dann zu feinem Pulver gemörsert.

Aus den Stäben der Monozellen wurde mittels Bohrer feines Pulver hergestellt. Zur Bestimmung der Elementkonzentration wurde die ETV-ICP OES genutzt.

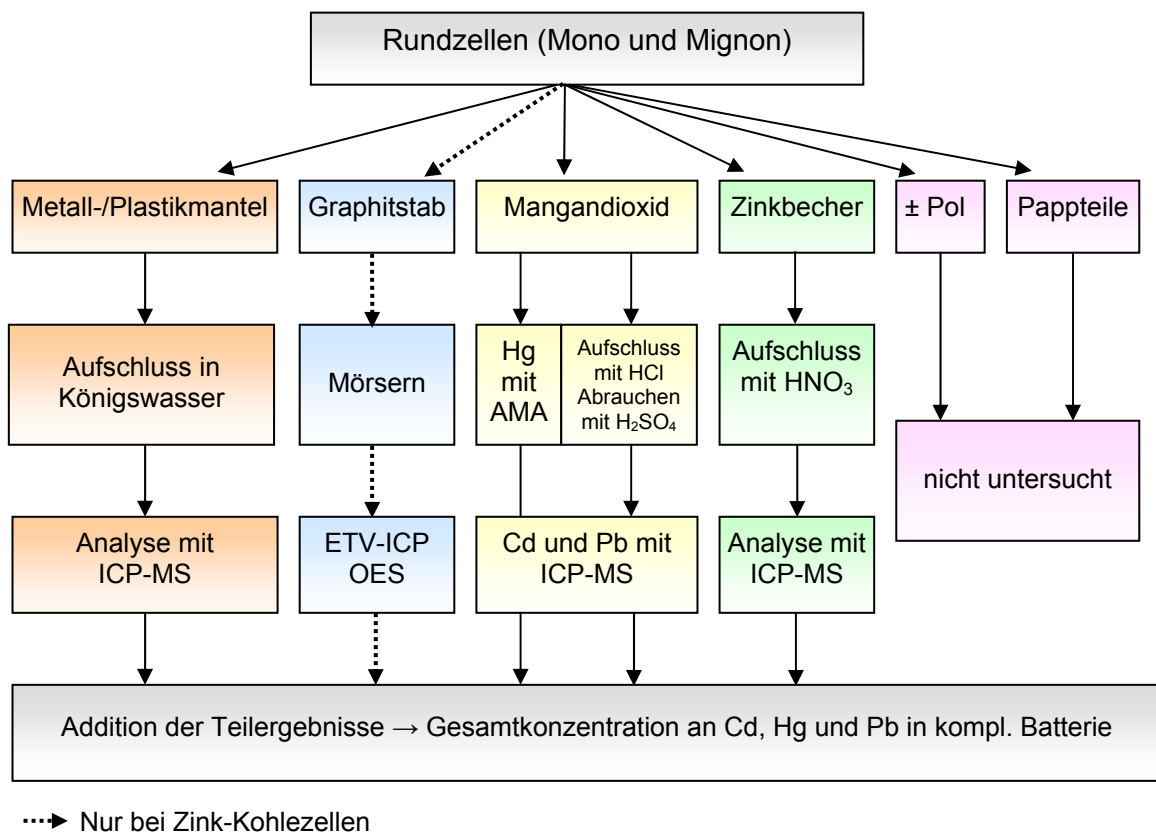


Abb. 5 Schematische Vorgehensweise bei der Analyse von Rundzellen

3.3.2 Alkaline-Knopfzellen

Zum Lösen wurden die Zellen zunächst gewogen, in Aufschlusskolben überführt und mit 8 ml Königswasser versetzt. Nachdem die Reaktion abgeschlossen war, erfolgte die Mikrowellenbehandlung. Durch diese wurden die Rückstände auf ein Minimum

reduziert. So lagen die Rückstandsmengen zwischen 1,3 % und 7,7 %. Hierbei handelte es sich um Graphit, welches durch die Mikrowelle nicht in Lösung gebracht werden konnte. Das Graphit wurde anschließend abfiltriert und die Lösung auf definiertes Volumen gebracht.

Um sicher zu stellen, dass im Rückstand kein Analyt zurückbleibt, wurden Rückstände stichprobenartig mittels AMA-254 auf Quecksilber und mittels ESEM auf Blei und Cadmium untersucht. Es zeigte sich, dass geringe Mengen Quecksilber im Rückstand verblieben. Die ermittelten Gehalte waren jedoch verglichen mit den Gehalten der Lösungen so gering, dass sie auf den Gesamtschwermetallgehalt der Knopfzellen keinen signifikanten Einfluss hatten.

Die Bleikonzentration im Rückstand lag an der Bestimmungsgrenze der ESEM und war daher vernachlässigbar. Cadmium konnte mittels ESEM gar nicht nachgewiesen werden.

3.3.3 Lithium-Knopfzellen

Lithium-Knopfzellen existieren in diversen Größen. Die bei diesen Untersuchungen größten Lithiumzellen waren Zellen vom Typ CR2032 mit einem Gewicht von etwa 2,9 g. Diese konnten nicht komplett mit Säure aufgeschlossen werden, da sie ein zu hohes Gewicht für den erforderlichen Mikrowellenaufschluss besaßen und zudem auch von den Abmessungen nicht in die verwendeten Aufschlussgefäße passten.

Es wurden alle Lithiumzellen mit einem Gewicht über 2 g mit Hilfe von Bolzenschneider und Kneifzange geteilt und jeweils nur eine Hälfte zur Analyse verwendet. Lithiumzellen mit einem Gewicht unterhalb dieses Wertes wurden komplett gelöst.

Die Proben wurden eingewogen, in die Aufschlusskolben überführt und mit 6 ml Salzsäure sowie 3 ml Salpetersäure versetzt. Nach halbstündigem Abreagieren wurde der Deckel des Aufschlussgefäßes nochmals mit 1 ml Salzsäure und 0,5 ml Salpetersäure gespült, da durch die teilweise sehr heftige Reaktion während des Lösens Probenpartikel an diesem hafteten.

Danach erfolgte der Mikrowellenaufschluss, wodurch ein Großteil der Probe in Lösung gebracht werden konnte. Jedoch konnten die Proben nicht komplett gelöst werden, wodurch ein Filtrationsschritt erforderlich wurde. Die filtrierten Proben wurden anschließend auf definiertes Volumen gebracht.

Zur Analyse von Pb, Cd und Hg mittels ICP-MS mussten die Proben verdünnt und mit internen Standards versetzt werden. Die Verdünnung erfolgte so, dass die Matrixkonzentration bei etwa 0,1 g/l lag. Als interne Standards wurden Rhodium, Indium, Bismuth und Platin verwendet.

3.3.4 Silberoxid-Knopfzellen

Der Aufschluss von Silberoxidzellen war im Vergleich zu den anderen Knopfzelltypen verhältnismäßig schwierig. Der Grund hierfür ist, dass dieser Knopfzelltyp als Kathodenmaterial Silberoxid enthält. Dieses kann nicht mit Königswasser gelöst werden, da die in Königswasser enthaltenen Chloridionen sofort mit Silberionen zu Silberchlorid reagieren, welches sich als weißer Niederschlag absetzt. Somit würde vergleichsweise viel Rückstand beim Aufschluss zurück bleiben.

Wird dagegen nur Salpetersäure als Aufschlussreagenz verwendet, so löst sich zwar das Silberoxid, aber der Stahlmantel kann nicht vollständig gelöst werden, woraus wiederum große Rückstandsmengen nach dem Aufschluss resultieren.

Es ergibt sich das Problem, dass die eine Komponente der Knopfzelle - der Stahlteil - nur mit Königswasser gut gelöst werden kann, die andere Komponente - das Silberoxid - nur in Salpetersäure löslich ist. Das Zink, welches ebenfalls enthalten ist, verhält sich eher unproblematisch, da es sich sowohl in Salpetersäure als auch in Königswasser sehr gut löst.

Um ein gutes Aufschlussergebnis zu erhalten, wurden die Silberoxidzellen durch mehrere Schritte in Lösung gebracht. Dafür wurden die Zellen vorsichtig geöffnet und das Silberoxid vom Rest der Batterie separiert. Das Kathodenmaterial wurde gewogen, in Aufschlussgefäße überführt, mit 5 ml Salpetersäure versetzt und mit Mikrowellenunterstützung aufgeschlossen. Da es sich bei diesem Material nicht um reines Silberoxid handelte, konnte es nicht komplett in Lösung gebracht werden, sondern musste nach Aufschluss filtriert werden. Anschließend erfolgte das Auffüllen auf definiertes Volumen.

Der verbleibende Rest der Batterie (Stahlmantel, Dichtungsmaterial und Zinkgel) wurde ebenfalls gewogen, in Aufschlusskolben überführt und mit 10 ml Königswasser in der Mikrowelle aufgeschlossen. Dabei konnte das Probenmaterial fast vollständig in Lösung gebracht werden. Geringe Rückstandsmengen wurden über ein 8 µm

Zelluloseacetatfilter abfiltriert und die Probelösung anschließend auf definiertes Volumen aufgefüllt.

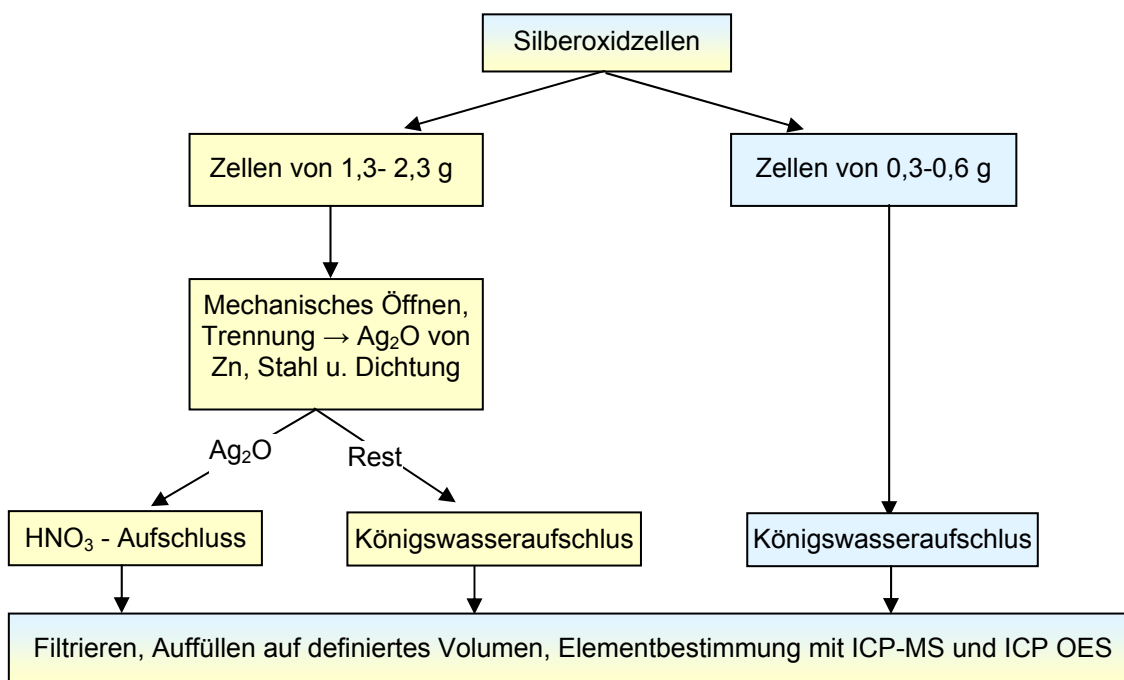


Abb. 6 Schematische Vorgehensweise bei der Analyse von Silberoxid-Knopfzellen

Durch dieses Vorgehen konnten die Silberoxidzellen vergleichsweise gut gelöst werden und der Rückstand war mit 2-9 % noch in akzeptablen Bereichen. Jedoch wurden nicht alle Zellen nach dieser Vorschrift behandelt. Einige Silberoxidzellen waren so klein, dass ein mechanisches Öffnen nicht möglich war. Diese Zellen wurden nicht geöffnet, sondern im Ganzen gewogen, in Aufschlusskolben mit 10 ml Königswasser versetzt und durch Mikrowellenunterstützung aufgeschlossen. Anschließend erfolgten Filtrieren und Auffüllen auf definiertes Volumen. Bei diesen Proben war das Aufschlussergebnis mit bis zu 30 % Rückstand sehr schlecht. Aus den Ergebnissen der fast vollständig aufgeschlossenen Zellen konnte jedoch geschlossen werden, dass die Hauptmengen an Schwermetall nicht im Silberoxid, sondern in den anderen (gelösten) Bestandteilen enthalten waren.

3.3.5 Zink-Luft-Knopfzellen

Der Aufschluss der Zink-Luft-Knopfzellen war unproblematisch, denn diese Zellen, bestehend aus einem Stahlmantel, Zinkgel und Dichtungsmaterial, konnten mit Hilfe von Königswasser fast rückstandsfrei gelöst werden.

Um die Zellen aufzuschließen, wurden sie zunächst gewogen, in Aufschlusskolben überführt und mit 8 ml Königswasser versetzt. Nach halbstündigem Warten, in welchem die Zellen abreagierten, wurden diese durch Mikrowellenaufschluss fast vollständig in Lösung gebracht. Zurück blieb nur ein Teflonblättchen, in dem keine Schwermetalle zu erwarten waren und welches aus diesem Grund unberücksichtigt blieb.

Die so behandelten Proben wurden auf definiertes Volumen aufgefüllt und konnten anschließend nach Verdünnung und Standardzusatz mittels ICP-MS auf Blei und Cadmium untersucht werden.

Der Quecksilbergehalt dagegen wurde mittels ICP OES und teilweise mit dem AMA-Quecksilberanalysator bestimmt.

3.4 Instrumentelle Bestimmung der Schwermetallgehalte; Qualitätssicherung

3.4.1 ICP OES

Für die Bestimmung von Hg in Knopfzellen wurde ein ICP OESpektrometer Jobin Yvon Ultima 2CHR (Fa. HORIBA Jobin Yvon SAS, Longjumeau Frankreich) verwendet. Es wurde jeweils auf Wellenlängen 184,890 nm, 194,227 nm und 194,163 nm im Sequenzteil des Gerätes gemessen. Die instrumentellen Parameter zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4: ICP OES, instrumentelle Parameter

RF-Generator Leistung	1000 W
Plasmagas, Flussrate	12 l/min
Hilfsgas, Flussrate	0 l/min
Hüllgas, Flussrate	0,2 l/min
Zerstäubergas, Flussrate	0,02 l/min
Zerstäubergasdruck	3,4 bar
Probenflussrate	1 ml/min
Zerstäubertyp	V-Spalt
Zerstäuberkammer	Cyclon
Argon Befeuchtung	keine
Injektorrohr Durchmesser	3,0 mm

3.4.2 ICP-MS

Für die Bestimmung von Pb und Cd in allen Batterien sowie von Hg in Rundzellen 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 Kalibrierkurven mit angepassten und nichtangepassten Standards zeigte. Angepasste Standards hatten darüber hinaus den Nachteil höherer Blindwerte, resultierend aus den Blindwerten der zur Matrixanpassung verwendeten Chemikalien. Alle Probelösungen wurden vor der endgültigen Verdünnung mit Rh, In, Pt und Bi als interne Standards versetzt. Folgende Isotope wurden zur Bestimmung der untersuchten Schwermetalle gemessen:

- ^{111}Cd , ^{113}Cd
- ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb
- ^{199}Hg , ^{202}Hg .

Alle Messungen wurde unter Einhaltung der in Tabelle 5 angegebenen instrumentellen Parameter durchgeführt.

Tabelle 5: ICP-MS instrumentelle Parameter

Instrument Parameter	Standard mode
RF-Generator Leistung	1500 W
Trärgas	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

3.4.3 Atomabsorption

Zusätzlich zur Bestimmung von Hg mit ICP OES 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.

3.4.4 ETV-ICP OES

Für die Bestimmung der Schwermetalle Cd, Pb und Hg in den Graphitstäben aus Zink-Kohle-Rundzellen, die sich nicht aufschließen ließen, wurde die ETV-ICP OES als Bestimmungsmethode verwendet. Hierbei werden 2 – 4 mg Substanz, entweder Bohrspäne oder fein gemörsertes Pulver, 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 als Reaktionsgas FREON R12 zugemischt, um eine vollständige Freisetzung der Analyten zu erreichen. Zur Kalibrierung wurden 2,5 g hochreines Spektralkohlepulver mit Kalibrierlösung dotiert, getrocknet und anschließend in einer Mühle homogenisiert. Tab. 6 gibt einen Überblick über die Analysenbedingungen.

Tab. 6: Analysenbedingungen ETV-ICP OES

Element	Wellenlänge	Vorbehandlungstemperatur/Zeit	Atomisierungstemperatur/Zeit	Kalibrierbereich in mg/kg
Cd	214,438 nm	400 °C / 20 s	2200 °C / 40 s	0 – 25
Pb	220,353 nm	400 °C / 20 s	2200 °C / 40 s	0 – 400
Hg	184,950 nm	100 °C / 20 s	1200 °C / 20 s	0 – 0,5

Nur für Blei wurden in einigen Fällen Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens (BG = 15 mg/kg) ermittelt, für Cd (BG = 11 mg/kg) und Hg (BG = 0,6 mg/kg) lagen alle Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

3.4.5 Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM)

Diese Methode ist eine Art der Rasterelektronenmikroskopie und ermöglicht die Analyse von Proben unter höherem Druck als im Normalfall. Die Methode wurde verwendet, um Rückstände des Aufschlusses von Alkali-Mangan-Knopfzellen halbquantitativ zu untersuchen und sicher zu stellen, dass nicht ein erheblicher Anteil der gesuchten Schwermetalle im Rückstand verbleiben und dadurch nicht erfasst wurden. Wie unter 3.3.2 erwähnt, war dies nicht der Fall.

3.4.6 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 BCR-325 Reinzink (IRMM Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgien) mitanalysiert. Hier waren allerdings nur die Massenanteile an Pb und an Cd zertifiziert, nicht aber für Hg. Es wurden gefunden für Cd $93,5 \pm 1,6$ mg/kg ($n = 9$, zert. Wert: $94,7 \pm 2,5$ mg/kg) und für Pb 142 ± 3 mg/kg ($n = 9$, zert. Wert: 142 ± 9 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 $24,3 \pm 2,7$ mg/kg ($n = 18$, zert. Wert: $23,9 \pm 0,6$ mg/kg).

Zur Kontrolle der Analyse des Mangandioxidanteils aus den Rundzellen wurde in Ermanglung eines geeigneten Referenzmaterials Pb und Cd zu einigen Proben zudotiert und damit die Wiederfindung ermittelt. Die Wiederfindungsraten lagen im Allgemeinen > 98 %.

Als weitere Kontrollmaßnahme wurden bei den ICP-MS Messungen in regelmäßigen Abständen neben den Proben die Standards der Kalibrierreihe mitgemessen. 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. Für alle untersuchten Alkali-Mangan-Rundzellen wurde der Zinkgel-Anteil mit beiden Methoden untersucht. Dabei traten in keinem Fall Widersprüche auf, allerdings konnten für Batterien, die auch mit der AMA-Technik

analysiert wurden, kleinere Gehalte, unterhalb derer die Hg-Gehalte lagen, angegeben werden. Da aber auch mit Hilfe der ICP-MS eindeutig entschieden werden konnte, ob der Grenzwert für Quecksilber unterschritten wurde, war eine Anwendung des aufwändigeren, aber empfindlicheren Verfahrens im Allgemeinen nicht notwendig. Die in Tab. 11 (siehe Kap. 4.6) angegebenen Maximalgehalte sind die mit ICP-MS ermittelten, die wahren Hg-Gehalte in den untersuchten Batterien dürften deutlich unterhalb der angegebenen Werte liegen. Zu Überprüfung der Hg-Bestimmung mit der AMA-Technik wurde BCR 143, ein Klärschlamm-Referenzmaterial mit einem zertifizierten Massenanteil von $1,10 \pm 0,07$ 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. Die gefundenen Massenanteile lagen in allen Fällen innerhalb des angegebenen Bereichs.

4 Ergebnisse

In den Kapiteln 4.1 bis 4.5 sind die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen nach chemischem System sortiert wiedergegeben. In den Tabellen 7 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. So 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 detaillierten Homogenitätsuntersuchungen z.B. einer Rundzelle vom Typ D 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 max. 2 % relativ der gemessenen Gehalte von den zertifizierten Gehalten zur Gesamtunsicherheit beitragen.

Die Unsicherheit der Einwaagen 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 $< 0,5$ %). 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:

$$u_c = \sqrt{0,02^2 + 0,005^2 + 0,01^2 + 0,02^2} = 0,03$$

Mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ erhält man auf eine erweiterte Messunsicherheit von 6 % relativ.

b) für niedrige Gehalte:

$$u_c = \sqrt{0,02^2 + 0,005^2 + 0,01^2 + 0,12^2} = 0,103$$

Mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ erhält man auf eine erweiterte Messunsicherheit von 20 % relativ.

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.

4.1 Ergebnisse der Analysen der Zink-Luft-Knopfzellen

Aus der folgenden Tabelle 7 ist ersichtlich, dass mit einer Ausnahme die Grenzwerte für Pb, Cd und Hg eingehalten werden. Angegeben sind die Schwermetallgehalte umgerechnet auf 1 kg Batterie.

Die Cadmiumgehalte in den untersuchten Batterien liegen in allen Fällen unterhalb der Bestimmungsgrenze der ICP-MS (2,5 mg/kg), die ca. um den Faktor 100 kleiner ist als der Grenzwert für Cadmium. Blei ist in allen Zink-Luft-Knopfzellen bestimmbar, allerdings liegen die Massenanteile mit ca. 200 mg/kg (Messunsicherheit ca. 15 mg/kg) ca. um den Faktor 20 unterhalb des Grenzwertes. Ein etwas anderes Bild ergibt sich für Hg, hier liegen die gefundenen Gehalte zwischen 8 mg/kg ($U = 0,5$ mg/kg) und 15 mg/kg ($U = 1$ mg/kg), für zwei Batterietypen eines Herstellers (Weincell MRB400

und MRB675) allerdings im Bereich des Grenzwertes. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit kann eine signifikante Überschreitung des Grenzwertes allerdings nicht belegt werden. Quecksilber wurden im Gegensatz zu Cd und Pb (ICP-MS) mit der ICP OES bestimmt. Der Hg-Gehalt in einem Paar der oben genannten Batterien wurde mit Hilfe der Atomabsorption (Leco AMA) überprüft, um die Richtigkeit dieses hohen Wertes abzusichern. Zu bemerken ist, dass der Hersteller dieser Batterie sein Produkt auf der Verpackung als quecksilberfrei deklariert hatte.

Tabelle 7: Cd-, Pb- und Hg-Massenanteile in Zink-Luft-Knopfzellen, jeweils bezogen auf 1 kg Batterie

Int.Nr.	Marke	Größe	Gewicht Batterie in g	Cadmium		Blei		Quecksilber	
				Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in g/kg	Grenzwert in g/kg
B17a	Duracell	10	0,273	<BG	250	197,24	4000	12,10	20
B17b	Duracell	10	0,275	<BG	250	200,02	4000	12,10	20
B18a	Horning	10	0,294	<BG	250	192,02	4000	11,33	20
B18a	Horning	10	0,296	<BG	250	193,68	4000	12,11	20
B19a	Rayovac	10	0,298	<BG	250	195,19	4000	8,75	20
B19b	Rayovac	10	0,301	<BG	250	202,53	4000	9,61	20
B20a	Conrad Energy	ZA675	1,617	<BG	250	225,08	4000	10,92	20
B20b	Conrad Energy	ZA675	1,599	<BG	250	221,10	4000	10,96	20
B21a	Renata	ZA675	1,957	<BG	250	192,60	4000	11,53	20
B21b	Renata	ZA675	1,969	<BG	250	158,27	4000	9,68	20
B24a	WeinCell	MRB675	1,825	<BG	250	253,83	4000	19,81	20
B24b	WeinCell	MRB675	1,838	<BG	250	188,21	4000	22,04	20
B25a	WeinCell	MRB400	0,510	<BG	250	170,49	4000	21,96/20,24	20
B25b	WeinCell	MRB400	0,515	<BG	250	173,57	4000	21,75/19,96	20
G9a	Dr. Hähle	312	0,520	<BG	250	200,44	4000	12,28	20
G9a	Dr. Hähle	312	0,516	<BG	250	199,46	4000	12,55	20
G11a	Rayovac	13	0,788	<BG	250	254,35	4000	11,17	20
G11b	Rayovac	13	0,790	<BG	250	253,85	4000	11,15	20
K10a	Rayovac	10	0,297	<BG	250	198,11	4000	8,73	20
K10b	Rayovac	10	0,306	<BG	250	208,54	4000	7,79	20
K11a	Das Ohr	10	0,300	<BG	250	200,81	4000	14,74	20
K11b	Das Ohr	10	0,293	<BG	250	195,56	4000	15,70	20
K12a	Rayovac	13	0,786	<BG	250	235,50	4000	9,99	20
K12b	Rayovac	13	0,792	<BG	250	246,48	4000	10,32	20
K13a	Dynamic Ener.	312	0,513	<BG	250	185,72	4000	10,94	20
K13b	Dynamic Ener.	312	0,522	<BG	250	179,94	4000	11,04	20
V16a	Varta	312	0,520	<BG	250	206,03	4000	13,02	20
V16b	Varta	312	0,518	<BG	250	193,71	4000	12,90	20
V17a	Rayovac	312	0,507	<BG	250	198,70	4000	10,12	20
V17b	Rayovac	312	0,515	<BG	250	206,61	4000	10,15	20
V19a	Energizer	312	0,516	<BG	250	203,53	4000	< 1,9	20
V19b	Energizer	312	0,517	<BG	250	193,93	4000	< 1,9	20
V23a	"Panasonic"	PR2330	1,967	<BG	250	184,79	4000	7,99	20
V23b	"Panasonic"	PR2330	1,980	<BG	250	184,34	4000	7,67	20
V18a	Duracell	312	0,465	<BG	250	216,36	4000	13,05	20
V18b	Duracell	312	0,467	<BG	250	215,46	4000	13,15	20

BG: 2,5 mg/kg

Ein Hinweis auf regionale Unterschiede bei Batterien gleichen Typs, zum einen B19 und K10 (in der 2. Spalte der Tabelle 7 grau unterlegt), zum anderen G11 und K12 (in

der 2. Spalte der Tabelle 7 invertiert dargestellt) konnte nicht gefunden werden. Batterien gleicher Marke, aber unterschiedlicher Größe – hier B24 und B25 – (in der 1. Spalte der Tabelle 7 hellgrau unterlegt) unterscheiden sich nicht signifikant, der Unterschied im Pb-Gehalt ist sogar zwischen den beiden Batterien B24 größer als zwischen den Zellen unterschiedlicher Größe.

4.2 Ergebnisse der Analysen der Alkali-Mangan-Knopfzellen

Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen in den untersuchten Alkali-Mangan-Knopfzellen. Angegeben sind die Schwermetallgehalte umgerechnet auf 1 kg Batterie.

Die Cadmiumgehalte in den untersuchten Batterien liegen in einigen Fällen unterhalb der Bestimmungsgrenze der ICP-MS (0,2 mg/kg), die ca. um den Faktor 1000 kleiner ist als der Grenzwert für Cadmium. In allen anderen Fällen – die Batterie mit dem höchsten Massenanteil an Cd enthielt $9,5 \pm 2$ mg/kg Cd – wird der Grenzwert mindestens um den Faktor 25 unterschritten.

Blei ist in allen Alkali-Mangan-Knopfzellen bestimmbar, allerdings liegen die Gehalte ca. um den Faktor 80 unterhalb des Grenzwertes. Der höchste gemessene Pb-Massenanteil betrug 95 ± 10 mg/kg.

Im Gegensatz zu den Zink-Luft-Knopfzellen liegen bei den Alkali-Mangan-Knopfzellen auch die Quecksilber-Gehalte alle unterhalb des Grenzwertes. In keinem Fall wurden – auch unter Berücksichtigung der Messunsicherheit – Gehalte oberhalb des halben Grenzwertes ermittelt.

Die Bestimmung von Cd und Pb erfolgte mit Hilfe der ICP-MS, Hg wurde mit Hilfe der Atomabsorption (Leco AMA) bestimmt.

Aufgrund einer Undichtigkeit beim Aufschluss konnte die Probe B27a nicht analysiert werden, es liegen deshalb nur Ergebnisse für B27b vor.

Ein Hinweis auf regionale Unterschiede bei Batterien gleichen Typs, zum einen B26 und K15 (in der 2. Spalte der Tabelle 8 hellgrau unterlegt), zum zweiten G14 und K14 (in der 2. Spalte der Tabelle 8 grau unterlegt) und zum dritten G15 und K16 (in der 2. Spalte der Tabelle 8 invertiert dargestellt) konnte nicht gefunden werden. Batterien gleicher Marke, aber unterschiedlicher Größe – hier B39 und B40 – (in der 1. Spalte der Tabelle 8 hellgrau unterlegt) zeigten leicht unterschiedliche Hg-Gehalte.

Tab. 8: Cd-, Pb- und Hg-Massenanteile in Alkali-Mangan-Knopfzellen pro kg Batterie

Int.Nr.	Marke	Größe	Gew. Batterie [g]	Cadmium		Blei		Quecksilber	
				Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in g/kg	Grenzwert in g/kg
B11a	Musikkarte	L1131	1,1534	<BG	250	62,74	4000	5,07	20
B11b	Musikkarte	L1131	1,1610	<BG	250	65,69	4000	5,20	20
B13a	LCD Game	LR44	2,0082	0,680	250	52,44	4000	5,16	20
B13b	LCD Game	LR44	2,0156	0,555	250	54,36	4000	5,86	20
B14a	Spieltel.	LR44	1,9581	<BG	250	51,31	4000	5,74	20
B14b	Spieltel.	LR44	1,9520	<BG	250	49,93	4000	5,31	20
B26a	Duracell	LR44	1,8264	<BG	250	56,84	4000	2,66	20
B26b	Duracell	LR44	1,8379	<BG	250	55,17	4000	2,86	20
B27b	Panasonic	LR44	1,9203	<BG	250	37,15	4000	3,22	20
B28a	No Name	LR44	1,9386	0,763	250	57,49	4000	6,41	20
B28b	No Name	LR44	1,9802	0,663	250	54,49	4000	5,26	20
B29a	Camelion	LR54	1,1258	0,513	250	49,07	4000	5,51	20
B29b	Camelion	LR54	1,1162	<BG	250	49,98	4000	6,10	20
B7a	Otany Rechn.	L1131	1,0720	<BG	250	49,82	4000	2,99	20
B7b	Otany Rechn.	L1131	1,0697	0,308	250	51,47	4000	3,01	20
B39a	Renata	LR43	1,3297	<BG	250	36,47	4000	2,15	20
B39b	Renata	LR43	1,3307	0,580	250	37,90	4000	2,14	20
B40a	Renata	LR44	1,9108	0,230	250	42,52	4000	2,75	20
B40b	Renata	LR44	1,9160	<BG	250	37,74	4000	2,64	20
G14a	Varta	LR44	1,9513	0,671	250	42,07	4000	5,61	20
G14b	Varta	LR44	1,9319	0,623	250	39,34	4000	4,57	20
G15a	Energizer	LR44	1,8984	1,263	250	75,84	4000	3,81	20
G15b	Energizer	LR44	1,9018	1,084	250	71,62	4000	4,02	20
G16a	No Name	LR44	1,9659	<BG	250	52,55	4000	3,58	20
G16b	No Name	LR44	1,9522	<BG	250	52,73	4000	5,82	20
G3a	Scientific Rechner	L1131	1,0860	0,249	250	52,19	4000	3,44	20
G3b	Scientific Rechner	L1131	1,0830	0,598	250	50,11	4000	3,38	20
G5a	Grußkarte	LR41	0,6395	<BG	250	45,86	4000	4,50	20
G5b	Grußkarte	LR41	0,6461	<BG	250	43,81	4000	4,31	20
G6a	Smile Kamera	LR41	0,5966	5,031	250	63,92	4000	3,54	20
G6b	Smile Kamera	LR41	0,6000	5,503	250	62,91	4000	3,19	20
G8a	LED-Lampe	LR41	0,6129	0,490	250	54,55	4000	7,25	20
G8b	LED-Lampe	LR41	0,6088	0,592	250	51,22	4000	6,38	20
K14a	Varta	LR44	1,9403	0,613	250	40,71	4000	5,13	20
K14b	Varta	LR44	1,9438	0,553	250	39,14	4000	5,33	20
K15a	Duracell	LR44	1,8627	<BG	250	55,39	4000	3,07	20
K15b	Duracell	LR44	1,8325	<BG	250	53,76	4000	2,70	20
K16a	Energizer	LR44	1,8885	1,037	250	67,66	4000	3,98	20
K16b	Energizer	LR44	1,8716	0,616	250	68,80	4000	3,90	20
K17a	Panasonic	LR44	1,9283	<BG	250	40,43	4000	4,47	20
K17b	Panasonic	LR44	1,9247	<BG	250	39,37	4000	4,18	20
K5a	Grußkarte	LR41	0,6376	<BG	250	45,62	4000	3,58	20
K5b	Grußkarte	LR41	0,6371	<BG	250	45,39	4000	3,45	20
R13a	NoName	LR41	0,6319	<BG	250	41,28	4000	4,55	20
R13b	NoName	LR41	0,6387	<BG	250	41,37	4000	4,48	20
R14a	NoName	LR44	1,8733	<BG	250	52,05	4000	6,49	20
R14b	NoName	LR44	1,9233	0,52	250	57,04	4000	6,20	20
R15a	NoName	LR754	0,9367	8,007	250	54,94	4000	5,69	20
R15b	NoName	LR754	0,9427	9,547	250	56,73	4000	5,77	20
R16a	NoName	LR754	0,9015	0,610	250	46,85	4000	5,07	20
R16b	NoName	LR754	0,9034	0,498	250	50,82	4000	5,75	20
R5a	network rechner	AG10	1,0295	2,817	250	36,55	4000	1,95	20
R5b	network rechner	AG10	1,0212	0,588	250	34,68	4000	1,89	20
R7a	Grußkarte	LR41	0,6092	0,443	250	56,93	4000	6,41	20
R7b	Grußkarte	LR41	0,6165	0,584	250	52,40	4000	5,97	20
R9a	Weihnachtsmütze	LR44	1,9619	0,510	250	52,63	4000	6,51	20
R9b	Weihnachtsmütze	LR44	1,9507	0,308	250	55,44	4000	6,86	20
V10a	Eurorechner	AG10	1,1275	0,355	250	41,96	4000	4,87	20
V10b	Eurorechner	AG10	1,1139	0,628	250	38,90	4000	4,66	20
V13a	Fußballbär	LR44	1,9267	5,190	250	57,55	4000	4,29	20
V13b	Fußballbär	LR44	1,9052	7,348	250	58,40	4000	4,41	20
V14a	Lambada Modul	LR41	0,6312	0,666	250	40,94	4000	4,68	20
V14b	Lambada Modul	LR41	0,6297	<BG	250	42,97	4000	4,94	20

Tab. 8: Cd-, Pb- und Hg-Massenanteile in Alkali-Mangan-Knopfzellen pro kg Batterie (Fortsetzung)

Int.Nr.	Marke	Größe	Gew. Batterie [g]	Cadmium		Blei		Quecksilber	
				Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in g/kg	Grenzwert in g/kg
V15a	Voice Modul	LR1130	1,1871	<BG	250	94,47	4000	0,05	20
V15b	Voice Modul	LR1130	1,1990	0,751	250	93,91	4000	0,02	20
V24a	Varta	LR43	1,3598	0,552	250	40,06	4000	2,20	20
V24b	Varta	LR43	1,3697	0,515	250	39,67	4000	2,12	20
V25a	Energizer	LR43	1,4985	0,200	250	65,21	4000	3,54	20
V25b	Energizer	LR43	1,4958	5,019	250	70,42	4000	3,90	20
V26a	Panasonic	LR43	1,4863	0,202	250	42,19	4000	5,12	20
V26b	Panasonic	LR43	1,4861	0,303	250	41,81	4000	5,23	20
V27a	Duracell	LR43	1,3650	3,300	250	41,27	4000	2,27	20
V27b	Duracell	LR43	1,3608	1,103	250	40,01	4000	2,15	20
V28a	Vinnic	LR43	1,5010	0,900	250	78,36	4000	4,05	20
V28b	Vinnic	LR43	1,5039	0,255	250	76,95	4000	3,91	20
V29a	Vinnic	LR43	1,4991	<BG	250	69,07	4000	3,80	20
V29b	Vinnic	LR43	1,4998	0,300	250	66,81	4000	3,53	20
V30a	Ansmann	LR43	1,5006	0,600	250	38,26	4000	2,14	20
V30b	Ansmann	LR43	1,4936	2,011	250	41,03	4000	2,04	20
V31a	Chromex	LR44	2,0511	0,293	250	64,80	4000	7,25	20
V31b	Chromex	LR44	2,0232	0,297	250	68,82	4000	8,68	20
V32a	Camelion	LR44	1,9188	0,521	250	50,31	4000	5,76	20
V32b	Camelion	LR44	1,9068	0,734	250	53,30	4000	6,03	20

BG 0,2 mg/kg

4.3 Ergebnisse der Analysen der Silberoxid-Knopfzellen

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen in den untersuchten Silberoxid-Knopfzellen angegeben, jeweils umgerechnet auf 1 kg Batterie.

Die Cadmiumgehalte in den untersuchten Silberoxid-Knopfzellen liegen in allen Fällen mindestens um den Faktor 10 unterhalb des vorgegebenen Grenzwertes. Blei ist in allen Silberoxid-Knopfzellen bestimmbar, allerdings liegen die Gehalte mindestens um den Faktor 50 unterhalb des Grenzwertes. Auch die Quecksilber-Gehalte aller untersuchten Silberoxid-Knopfzellen liegen mindestens um den Faktor 2 unterhalb des Grenzwertes.

Wie bereits in Kapitel 3.3.4 erwähnt, gab es beim Aufschluss sehr kleiner Knopfzellen, bei denen eine mechanische Trennung von Ag_2O -Phase und dem Rest der Zelle nicht möglich war, teilweise erhebliche Mengen an unlöslichem Rückstand. Aus den Ergebnissen der fast vollständig aufgeschlossenen Zellen konnte jedoch geschlossen werden, dass die Mengen an Schwermetall in den meisten Fällen in der Silberoxid-Phase kleiner war als in den anderen (gelösten) Bestandteilen.

Berücksichtigt man den relativ großen Anteil an ungelöstem Rückstand, insbesondere im Fall der Zellen, die nicht mechanisch zerkleinert werden konnten und geht von einer

abgeschätzten Unsicherheit der bestimmten Massenanteile von 50 % aus, so ist immer noch die Aussage möglich, dass alle untersuchten Zellen dieser Größe Massenanteile an Pb, Cd und Hg deutlich unterhalb der Grenzwerte enthielten.

Tabelle 9: Cd-, Pb- und Hg-Massenanteile in Silberoxid-Knopfzellen, jeweils bezogen auf 1 kg Batterie

Int.Nr.	Marke	Größe	Gew. Zink+Stahl [g]	Gew. Ag ₂ O [g]	Cadmium		Blei		Quecksilber	
					Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in g/kg	Grenzwert in g/kg
V49a	noname (Vinnic)	SR43	0,9343	0,5483	19,98	250	81,81	4000	3,44	20
V49b	noname (Vinnic)	SR43	0,9003	0,5874	18,37	250	79,14	4000	4,20	20
V48a	noname (Vinnic)	SR44	1,1681	0,6304	15,91	250	52,48	4000	4,15	20
V48b	noname (Vinnic)	SR44	1,1469	0,6684	18,83	250	59,14	4000	4,05	20
B31a	Duracell	SR43	1,3530	0,5659	12,66	250	35,29	4000	7,94	20
B31b	Duracell	SR43	1,4710	0,6924	12,80	250	37,41	4000	7,18	20
B32a	Energizer	SR44	1,1087	0,7898	5,79	250	56,68	4000	2,28	20
B32b	Energizer	SR44	0,9590	0,6728	6,97	250	74,90	4000	2,78	20
V50a	maxell	SR43	1,0937	0,5233	11,06	250	47,29	4000	2,53	20
V50b	maxell	SR43	1,0750	0,5445	14,25	250	38,57	4000	2,49	20
R17a	Varta	SR44	1,4918	0,6218	2,31	250	43,57	4000	2,62	20
R17b	Varta	SR44	1,4672	0,6322	6,89	250	55,33	4000	2,68	20
B30a	Varta	SR54	0,8201	0,4121	0,50	250	41,12	4000	2,53	20
B30b	Varta	SR54	0,8317	0,4058	0,92	250	39,78	4000	2,49	20
K18a	Duracell	SR44	1,2753	0,7800	21,57	250	49,53	4000	3,32	20
K18b	Duracell	SR44	1,1986	0,7780	22,85	250	55,04	4000	3,29	20
R20a	Panasonic	SR44	1,2872	0,8399	15,82	250	60,31	4000	2,90	20
R20b	Panasonic	SR44	1,3147	0,7763	16,04	250	62,07	4000	2,86	20
R21a	Duracell	SR44	1,2994	0,7246	17,45	250	51,88	4000	3,38	20
R21b	Duracell	SR44	1,2040	0,8678	16,45	250	48,66	4000	3,14	20
K19a	Panasonic	SR1130	0,8634	0,4586	11,38	250	62,96	4000	2,46	20
K19b	Panasonic	SR1130	0,8671	0,4506	12,07	250	54,17	4000	2,42	20
K20a	noname	SR626	0,3352		10,25	250	13,48	4000	2,71	20
K20b	noname	SR626	0,3308		10,40	250	7,45	4000	2,80	20
G22a	maxell	SR626	0,3848		8,80	250	22,26	4000	2,67	20
G22b	maxell	SR626	0,3860		17,27	250	17,36	4000	1,51	20
G21a	maxell	SR621	0,3008		7,60	250	7,63	4000	1,88	20
G21b	maxell	SR621	0,2971		7,81	250	13,92	4000	1,96	20
V34a	Duracell	SR66	0,3967		12,23	250	49,16	4000	2,60	20
V34b	Duracell	SR66	0,3963		13,65	250	43,75	4000	2,72	20
V42a	Varta	SR66	0,3779		0,26	250	42,38	4000	2,47	20
V42b	Varta	SR66	0,3772		1,12	250	43,54	4000	2,47	20
V46a	maxell	SR66	0,3896		12,40	250	35,07	4000	2,77	20
V46b	maxell	SR66	0,3817		10,49	250	34,19	4000	2,60	20
V45a	Panasonic	SR626	0,3853		15,53	250	55,63	4000	2,66	20
V45b	Panasonic	SR626	0,3829		18,47	250	65,46	4000	2,76	20
B42a	renata	SR721	0,4154		13,38	250	36,22	4000	2,18	20
B42b	renata	SR721	0,4132		14,15	250	38,56	4000	2,15	20
V47a	Energizer	SR66	0,3841		1,89	250	32,35	4000	5,05	20
V47b	Energizer	SR66	0,3841		1,99	250	33,15	4000	4,58	20
V11a	Uhrenbatt.		0,3845		9,92	250	31,73	4000	2,49	20
V11b	Uhrenbatt.		0,3863		10,91	250	30,56	4000	2,46	20
B10a	Uhrenbatt. REZ		0,3357		17,56	250	55,34	4000	5,28	20
B10b	Uhrenbatt. REZ		0,3189		14,22	250	44,18	4000	4,59	20
R6a	Uhr SH		0,3395		17,47	250	55,33	4000	5,14	20
R6b	Uhr SH		0,3348		16,38	250	57,95	4000	5,34	20
B41a	renata	SR41	0,6539		14,00	250	36,50	4000	2,39	20
B41b	renata	SR41	0,6573		17,14	250	37,53	4000	2,32	20

Auch bei den Silberoxid-Knopfzellen gab es keinen Hinweis auf regionale Unterschiede bei Batterien gleichen Typs, hier K18 und R21 (in der 2. Spalte der Tabelle 9 grau unterlegt). Batterien gleicher Marke und vom selben Herkunftsort, aber unterschiedlicher Größe – hier G22 und G21 – (in der 1. Spalte der Tabelle 9 hellgrau unterlegt) unterschieden sich nicht stärker voneinander als die jeweiligen Typen untereinander (G21a und G21b bzw. G22a und G22b).

4.4 Ergebnisse der Analysen der Lithium-Knopfzellen

Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen in den untersuchten Lithium-Knopfzellen. Angegeben sind auch hier die Schwermetallgehalte umgerechnet auf 1 kg Batterie.

Die Massenanteile an Cd (höchster gefundener Gehalt: $2,8 \pm 0,6$ mg/kg), Pb (höchster gefundener Gehalt: $12,1 \pm 2,4$ mg/kg) und Hg (höchster gefundener Gehalt: $2,3 \pm 0,5$ mg/kg) lagen in allen untersuchten Zellen deutlich unterhalb der zulässigen Grenzwerte. Die teilweise angegebenen „kleiner als – Werte“, die sich von Zelle zu Zelle unterscheiden, resultieren aus den unterschiedlichen Einwaagen der einzelnen Knopfzellen bei einer konstanten Bestimmungsgrenze des verwendeten analytischen Bestimmungsverfahrens.

Bei den Lithium-Knopfzellen gab es wie schon bei den anderen Batterien keinen Hinweis auf regionale Unterschiede bei Batterien gleichen Typs, hier G25 aus Guben und V41, bezogen über den Versandhandel (in der 2. Spalte der Tabelle 10 grau unterlegt). Batterien gleicher Marke und vom selben Herkunftsort, aber unterschiedlicher Größe – hier B38 und B43 (in der 1. Spalte der Tabelle 10 hellgrau unterlegt) und G25 und G26 (in der 1. Spalte der Tabelle 10 invertiert dargestellt) unterschieden sich nicht stärker voneinander als die jeweiligen Typen untereinander (B38a, B38b sowie B43a und B43b bzw. G25a, G25b sowie G26a und G26b).

Die Proben B44a und B44b wurden im Gegensatz zu allen anderen Proben aus verfahrenstechnischen Gründen mit ICP OES statt mit ICP-MS auf Hg analysiert. Da die Bestimmungsgrenze der ICP OES höher liegt als die der ICP-MS ist ein erheblich höherer Wert angegeben, unterhalb dessen der Hg-Massenanteil lag. Trotzdem lagen die Gehalte deutlich unterhalb des zulässigen Grenzwertes.

Tabelle 10: Cd-, Pb- und Hg-Massenanteile in Lithium-Knopfzellen, jeweils bezogen auf 1 kg Batterie

Int.Nr.	Marke	Größe	Gew. Batterie [g]	Cadmium		Blei		Quecksilber	
				Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in g/kg
B15a	Blinklichtschuh	CR2025	2,8597	1,47	250	< 5,56	4000	< 1,35	20
B15b	Blinklichtschuh	CR2025	2,8351	1,35	250	< 5,54	4000	< 1,35	20
B34a	Varta	CR2025	2,2987	1,70	250	< 6,11	4000	< 1,39	20
B34b	Varta	CR2025	2,2776	1,00	250	< 5,86	4000	< 1,43	20
B35a	Duracell	CR2025	2,2603	0,76	250	< 1,34	4000	< 1,43	20
B35b	Duracell	CR2025	2,2838	1,05	250	1,92	4000	1,45	20
B36a	Energizer	CR2025	2,5386	0,83	250	< 5,62	4000	0,48	20
B36b	Energizer	CR2025	2,5551	0,69	250	< 5,77	4000	< 1,40	20
B37a	Panasonic	CR2025	2,2900	0,71	250	< 5,47	4000	< 1,33	20
B37b	Panasonic	CR2025	2,2899	1,33	250	< 5,63	4000	< 1,37	20
B38a	renata	CR1025	0,5829	0,42	250	< 3,33	4000	< 1,42	20
B38b	renata	CR1025	0,5772	1,68	250	< 3,36	4000	< 1,44	20
B43a	renata	CR2016	1,7788	1,16	250	< 1,84	4000	1,20	20
B43b	renata	CR2016	1,7761	0,95	250	0,26	4000	1,20	20
B44a	Blinklichtschuh	CR2032	2,8339	1,86	250	2,57	4000	< 350	20
B44b	Blinklichtschuh	CR2032	2,8339	0,11	250	4,46	4000	< 300	20
G24a	panasonic	CR2032	2,8302	0,57	250	< 1,86	4000	< 1,62	20
G24b	panasonic	CR2032	2,8067	0,38	250	< 1,95	4000	< 1,70	20
G25a	Camelion	CR2032	2,9461	1,23	250	9,54	4000	0,61	20
G25b	Camelion	CR2032	2,9877	1,04	250	9,48	4000	0,55	20
G26a	Camelion	CR2016	1,4896	1,54	250	< 4,70	4000	1,35	20
G26b	Camelion	CR2016	1,5219	1,11	250	< 6,33	4000	1,58	20
K22a	noname	CR1216	0,6800	1,51	250	12,15	4000	1,42	20
K22b	noname	CR1216	0,6740	1,76	250	2,53	4000	1,44	20
K23a	Kodak	CR2032	2,8656	0,88	250	< 1,43	4000	< 1,66	20
K23b	Kodak	CR2032	2,8208	0,35	250	7,59	4000	< 1,60	20
K24a	noname	CR2032	3,0650	1,33	250	5,76	4000	1,22	20
K24b	noname	CR2032	3,0297	0,41	250	6,09	4000	1,62	20
K25a	Camelion	CR2025	2,4237	1,10	250	3,98	4000	1,23	20
K25b	Camelion	CR2025	2,4764	0,82	250	2,45	4000	1,12	20
K26a	noname	CR2016	1,6583	1,83	250	5,91	4000	0,79	20
K26b	noname	CR2016	1,6641	2,79	250	11,77	4000	0,53	20
R22a	Varta	CR2032	3,1136	0,43	250	4,93	4000	< 1,62	20
R22b	Varta	CR2032	3,1204	0,34	250	3,39	4000	< 1,63	20
R24a	noname	CR1220	0,7748	1,36	250	< 5,88	4000	0,53	20
R24b	noname	CR1220	0,7817	1,39	250	< 5,82	4000	0,92	20
R25a	panasonic	CR1025	0,6521	0,47	250	< 6,11	4000	< 1,49	20
R25b	panasonic	CR1025	0,6534	0,69	250	< 6,10	4000	< 1,48	20
R26a	Duracell	CR1616	1,1133	0,70	250	< 5,62	4000	0,12	20
R26b	Duracell	CR1616	1,0840	1,72	250	< 5,78	4000	0,34	20
V16a	noname	CR927	0,5217	0,72	250	3,63	4000	1,40	20
V16b	noname	CR927	0,5380	1,05	250	6,23	4000	2,27	20
V33a	Energizer	CR1620	1,3185	0,80	250	< 5,61	4000	< 1,36	20
V33b	Energizer	CR1620	1,3197	0,97	250	< 5,61	4000	< 1,36	20
V35a	Varta	CR1620	1,3259	0,25	250	< 5,58	4000	< 1,36	20
V35b	Varta	CR1620	1,3249	0,30	250	< 5,59	4000	< 1,36	20
V36a	panasonic	CR1620	1,3283	0,87	250	< 5,57	4000	< 1,35	20
V36b	panasonic	CR1620	1,3317	0,54	250	< 5,56	4000	< 1,35	20
V37a	Camelion	CR1620	1,2456	1,21	250	< 5,48	4000	0,35	20
V37b	Camelion	CR1620	1,2400	0,03	250	0,10	4000	0,12	20
V38a	Conrad	CR2032	2,9580	0,15	250	0,92	4000	0,83	20
V38b	Conrad	CR2032	2,9619	0,43	250	1,49	4000	1,04	20
V39a	Ansmann	CR1620	1,2651	1,56	250	2,65	4000	< 1,42	20
V39b	Ansmann	CR1620	1,2482	1,74	250	0,74	4000	0,68	20
V40a	Conrad	CR1620	1,2406	1,36	250	1,94	4000	0,26	20
V40b	Conrad	CR1620	1,2299	1,14	250	3,15	4000	< 1,35	20
V41a	Camelion	CR2032	2,8826	0,87	250	1,30	4000	1,97	20
V41b	Camelion	CR2032	2,9050	0,62	250	1,90	4000	0,68	20
V43a	Duracell	CR1620	1,2687	0,97	250	< 5,83	4000	0,61	20
V43b	Duracell	CR1620	1,2552	1,30	250	< 5,90	4000	0,51	20

4.5 Ergebnisse der Analysen der Alkali-Mangan- und Zink-Kohle-Rundzellen

Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen in den untersuchten Alkali-Mangan-Rundzellen, Tabelle 12 die der untersuchten Zink-Kohle-Rundzellen. Angegeben sind jeweils die Schwermetallgehalte umgerechnet auf 1 kg Batterie. Die Gesamtgehalte wurden berechnet durch Summation der absoluten Mengen an Schwermetall in den einzeln untersuchten Teilproben und anschließende Umrechnung mit Hilfe der vorab ermittelten Masse der Rundzelle. In Fällen, in denen nur Werte ermittelt werden konnten, unterhalb denen die absolute Menge an Schwermetall lag, wurde mit dem Maximalwert gerechnet, d.h. eine „worst case“ Abschätzung gemacht.

Tabelle 11: Cd-, Pb- und Hg-Massenanteile in Alkali-Mangan-Rundzellen, jeweils bezogen auf 1 kg Batterie

Int.Nr.	Marke	Größe	Gew. Batterie [g]	Cadmium		Blei		Quecksilber	
				Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg
B1a	NoName (Top Craft)	AA	12,95	< 0,96	250	8,55	4000	< 3,00	5
B1b	NoName (Top Craft)	AA	12,82	< 1,07	250	6,05	4000	< 3,07	5
B2a	NoName (TopCraft)	D	81,37	< 0,58	250	10,90	4000	< 3,07	5
B2b	NoName (TopCraft)	D	81,55	< 0,56	250	8,07	4000	< 3,01	5
B5a	Varta	AA	12,14	1,17	250	5,81	4000	< 3,53	5
B5b	Varta	AA	11,97	< 1,20	250	13,65	4000	< 3,51	5
B6a	Varta	D	77,42	0,10	250	43,36	4000	< 3,11	5
B6b	Varta	D	77,58	0,22	250	42,77	4000	< 3,09	5
G1a	Duracell	D	78,45	< 0,87	250	41,79	4000	< 3,30	5
G1b	Duracell	D	78,73	< 0,49	250	33,63	4000	< 3,19	5
K1a	Varta	AA	12,03	< 0,53	250	14,43	4000	< 3,52	5
K1b	Varta	AA	11,80	< 1,34	250	12,05	4000	< 3,87	5
K2a	Varta	D	77,27	0,48	250	43,09	4000	< 3,33	5
K2b	Varta	D	76,75	0,24	250	42,17	4000	< 3,41	5
K3a	NoName	AA	11,70	1,11	250	3,05	4000	< 3,28	5
K3b	NoName	AA	11,70	1,40	250	10,52	4000	< 3,17	5
K8a	Spielzeug	AA	11,62	1,11	250	73,39	4000	< 3,25	5
K8b	Spielzeug	AA	11,75	1,01	250	15,19	4000	< 3,36	5
R1a	Panasonic	AA	11,72	0,72	250	8,84	4000	< 3,33	5
R1b	Panasonic	AA	11,81	0,59	250	8,48	4000	< 3,21	5
R4a	NoName	D	67,38	1,64	250	14,17	4000	< 3,77	5
R4b	NoName	D	67,56	1,82	250	11,01	4000	< 3,51	5
V12a	Abschleppwagen	AA	11,74	0,49	250	92,82	4000	< 3,29	5
V12b	Abschleppwagen	AA	11,45	1,65	250	97,65	4000	< 3,28	5
V1a	Duracell	AA	12,24	< 1,05	250	10,99	4000	< 3,49	5
V1b	Duracell	AA	12,27	< 1,14	250	10,85	4000	< 3,57	5
V3a	NoName (Camelion)	AA	11,95	1,50	250	5,81	4000	< 3,20	5
V3b	NoName (Camelion)	AA	12,20	2,34	250	7,92	4000	< 3,09	5
V6a	Panasonic	D	75,38	0,58	250	6,53	4000	< 3,34	5
V6b	Panasonic	D	74,16	1,17	250	13,66	4000	< 3,38	5

Die Massenanteile an Cd, Pb und Hg konnten nicht in allen untersuchten Zellen konkret bestimmt werden, in einigen Zellen – für Hg in allen Zellen – lagen die Gehalte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze des verwendeten Analysenverfahrens. Im Fall der Alkali-Mangan-Rundzellen sowie einiger Zink-Kohle-Rundzellen (B3, R3, R8, V5, V7 sowie V9) wurde Hg in Teilen der Batterien (Zinkgel, Stahlmantel) zusätzlich mit einem zweiten, empfindlicheren Verfahren (AMA) analysiert (siehe auch Kap. 3.4). Da aber mit Hilfe der ICP-MS eindeutig entschieden werden konnte, ob der Grenzwert für Quecksilber unterschritten wurde, war eine Anwendung des aufwändigeren, aber empfindlicheren Verfahrens im Allgemeinen nicht notwendig.

Die in Tab. 11 und 12 angegebenen Maximalgehalte sind demnach die mit ICP-MS ermittelten, die wahren Hg-Gehalte in den untersuchten Batterien dürften aber deutlich unterhalb der angegebenen Werte liegen.

Alle Gehalte lagen unterhalb der zulässigen Grenzwerte. Der verglichen mit den Knopfzellen deutlich niedrigere Grenzwert für Quecksilber wurde demnach in allen Fällen eingehalten, allerdings lagen die ermittelten Gehalte in fast allen Fällen oberhalb des halben Grenzwertes.

Auffällig ist, dass die Blei-Gehalte mit bis zu 1900 ± 200 mg/kg in den Zink-Kohle-Rundzellen höher lagen als in allen Knopfzellen sowie in den Alkali-Mangan-Rundzellen, wenn auch die Grenzwerte in keinem Fall überschritten wurden.

Tabelle 12: Cd-, Pb- und Hg-Massenanteile in Zink-Kohle-Rundzellen, jeweils bezogen auf 1 kg Batterie

Int.Nr.	Marke	Größe	Gew. Batterie [g]	Cadmium		Blei		Quecksilber	
				Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg	Massenanteil in mg/kg	Grenzwert in mg/kg
B3a	TIP Allzweckbatterie	D	91,917	< 14,6	250	896	4000	< 1,87	5
B3b	TIP Allzweckbatterie	D	92,497	< 13,5	250	907	4000	< 1,96	5
B4a	TIP Allzweckbatterie	AA	17,456	< 12,4	250	226	4000	< 3,75	5
B4b	TIP Allzweckbatterie	AA	17,391	< 12,0	250	271	4000	< 3,51	5
G2a	Panasonic	D	100,118	< 12,5	250	418	4000	< 2,21	5
G2b	Panasonic	D	100,007	< 12,4	250	401	4000	< 2,19	5
K4a	NoName (Dynamic Energy)	D	82,264	62,4	250	655	4000	< 1,83	5
K4b	NoName (Dynamic Energy)	D	82,196	56,9	250	842	4000	< 1,84	5
K7a	Auto	AA	12,242	81,9	250	1310	4000	< 3,43	5
K7b	Auto	AA	11,904	80,7	250	1277	4000	< 3,43	5
K9a	Lampe mit Batterien	D	100,887	< 15,5	250	1044	4000	< 2,98	5
K9b	Lampe mit Batterien	D	101,984	< 16,3	250	1021	4000	< 3,16	5
R2a	Panasonic	AA	17,445	< 12,1	250	403	4000	< 3,64	5
R2b	Panasonic	AA	17,401	< 12,5	250	611	4000	< 3,59	5
R3a	NoName	AA	14,714	117,6	250	1490	4000	< 3,58	5
R3b	NoName	AA	14,682	137,6	250	1563	4000	< 3,50	5
R8a	Spielzeugauto	AA	19,066	< 12,2	250	943	4000	< 4,60	5
R8b	Spielzeugauto	AA	19,153	< 11,2	250	1032	4000	< 4,24	5
V2a	NoName (Conrad Energy)	AA	15,826	135,1	250	1072	4000	< 3,72	5
V2b	NoName (Conrad Energy)	AA	15,491	134,7	250	1338	4000	< 3,65	5
V4a	NoName (MGZ Premium)	AA	14,910	113,4	250	1715	4000	< 3,62	5
V4b	NoName (MGZ Premium)	AA	14,972	122,4	250	1819	4000	< 3,61	5
V5a	Panasonic	AA	17,845	< 9,3	250	403	4000	< 3,48	5
V5b	Panasonic	AA	17,861	< 12,1	250	472	4000	< 3,70	5
V7a	NoName (Camelion)	D	89,751	116,9	250	1473	4000	< 2,52	5
V7b	NoName (Camelion)	D	89,707	108,3	250	1733	4000	< 2,50	5
V8a	NoName (MNZ Premium)	D	90,168	94,6	250	1906	4000	< 2,41	5
V8b	NoName (MNZ Premium)	D	89,310	88,2	250	1827	4000	< 2,67	5
V9a	NoName (Conrad Energy)	D	90,554	106,2	250	1736	4000	< 2,47	5
V9b	NoName (Conrad Energy)	D	90,705	105,6	250	1808	4000	< 2,62	5

5 Zusammenfassung

Ziel des Projekts „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)“ war es, über eine gut ausgewählte Stichprobe eine qualitative Situationsbeschreibung bezüglich der Einhaltung der Regelungen für den Schwermetallgehalt von Batterien zu erhalten. Diese Regelungen besagen, dass folgende Mengen an Schwermetallen in Batterien enthalten sein dürfen:

5 ppm Hg (Knopfzellen: 20000 ppm Hg), 250 ppm Cadmium (Cd) und 4000 ppm Blei (Pb).

Dazu wurden Mignon-Zellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle), Monozellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle), Knopfzellen verschiedener chemischer Systeme sowie eingebaute Batterien (herausnehmbar und fest eingebaut) von unterschiedlichen Herstellern aus unterschiedlichen Orten sowie Bezugsquellen auf ihren Gehalt an Cadmium, Blei und Quecksilber untersucht. Von jedem Batterietyp wurden zwei Exemplare, insgesamt 310 Proben analysiert. Anhand eines Probenahmeplans wurden Batterien in vier Regionen Deutschlands (Berlin, Guben, Konstanz, Ruhrgebiet (Essen)) im Einzelhandel, bei Straßenhändlern sowie auf Flohmärkten sowie im Versandhandel käuflich erworben.

Für Rundzellen (Alkali-Mangan, Zink-Kohle) sowie Knopfzellen (Zink-Luft, Lithium, Silberoxid, Alkali-Mangan) wurden unterschiedliche Analysenstrategien entwickelt. So wurden die Knopfzellen nach Möglichkeit komplett gelöst und analysiert, bei den Rundzellen 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, ICP OES sowie ein automatischer Quecksilberanalysator verwendet, einzelne unlösliche Graphitteile wurden mit direkter Feststoff-ICP OES analysiert.

Als Ergebnis der Studie wurde erhalten, dass nur in zwei von 155 untersuchten Batterietypen der Gehalt an Quecksilber leicht oberhalb des Grenzwertes von 2 % lag, für Blei und Cadmium wurden keine Grenzwertüberschreitungen festgestellt. Bei den beiden Batterien, bei denen eine Grenzwertüberschreitung vorlag, handelte es sich um Zink-Luft-Knopfzellen, die als Hg-frei deklariert waren. Unterschiede nach Bezugsort von Batterien desselben Typs und Herstellers bzw. verschiedenen Größen von

Batterien desselben chemischen Systems eines Herstellers konnten nicht gefunden werden.

6 Literatur

- [1] Erfolgskontrolle der Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien, März 2005
- [2] 98/101/EC veröffentlicht in Official Journal of the European Communities L1, 42, 5 Januar 1999
- [3] Interne UBA-Studie 1996
- [4] F.J. Wetsteyn, interne Niederländische Studie 1999 (Distributiennummer 17254/186)
- [5] L. Kammermann, Praktikumsbericht, Gesundheitsdepartement des Kantons Aargau, Kantonales Labor, 2004
- [6] Positiv und Negativ, Batterietest der Stiftung Warentest, „test“-Heft 2/2006
- [7] S. C. Rastogi, Determination of Cadmium and Mercury in Dry Batteries, Atomic Spectroscopy, 1989, 10, 144
- [8] EPBA, BAJ, NEMA (eds.), Battery Industry Standard Analytical Method for the Determination of Mercury, Cadmium and Lead in Alkaline Manganese Cells Using AAS, ICP-AES and “Cold Vapour”, 1998
- [9] J. Guo, T.J. O’Hara, Zero Mercury Air Cells, United States patent US 6,602,629 B1, Aug. 5, 2003

Anhang 1 Probenahmeplan

Ort	Typ	Chem. System	Hersteller	Anzahl
A	AA	1	Marke 1	2
A	D	1	Marke 1	2
B	AA	1	Marke 1	2
B	D	1	Marke 1	2
C	D	1	Marke 2	2
C	D	2	Marke 2	2
D	AA	1	Marke 3	2
D	AA	2	Marke 3	2
Versand	AA	1	Marke 2	2
Versand	D	2	Marke 2	2
Versand	AA	2	Marke 3	2
Versand	D	1	Marke 3	2
Versand	AA	2	NoName 1	2
Versand	D	2	NoName 1	2
Versand	AA	1	NoName 1	2
Versand	AA	2	NoName 2	2
Versand	D	2	NoName 2	2
A	AA	1	NoName 3	2
	D	1	NoName 3	2
	AA	2	NoName 3	2
	D	2	NoName 3	2
B	AA	1	NoName 4	2
	D	2	NoName 4	2
D	AA	2	NoName 5	2
	D	1	NoName 5	2
Summe:				50

Legende:	Ort:	A	Berlin	Chem. System:	1	Alkali-Mangan	Typen	AA	Mignon
		B	Konstanz		2	Zink-Kohle		D	Mono
		C	Guben						
		D	Ruhrgebiet						
Hersteller:	Marke 1	Varta							
	Marke 2	Duracell							
	Marke 3	Panasonic							

Übersicht Rundzellen

Ort	Typ	Chem. System	Hersteller	Anzahl
A	a (Größe 1)	2	2	2
A	a (Größe 1)	2	4	2
B	a (Größe 1)	2	2	2
B	a (Größe 1)	2	4	2
B	a (Größe 2)	2	2	2
B	a (Größe 2)	2	4	2
C	a (Größe 1)	2	1	2
C	a (Größe 1)	2	3	2
Versand	a (Größe 3)	2	1	2
Versand	a (Größe 3)	2	2	2
Versand	a (Größe 3)	2	3	2
Versand	a (Größe 3)	2	4	2
A	b (Größe 1)	2	2	2
A	b (Größe 1)	2	4	2
D	b (Größe 1)	2	NoName 1	2
D	b (Größe 1)	2	NoName 2	2
D	b (Größe 2)	2	NoName 1	2
A	b (Größe 1)	2	NoName 3	2
A	b (Größe 2)	2	NoName 3	2
C	b (Größe 1)	2	1	2
C	b (Größe 1)	2	3	2
Versand	b (Größe 3)	2	1	2
Versand	b (Größe 3)	2	2	2
Versand	b (Größe 3)	2	3	2
Versand	b (Größe 3)	2	4	2
A	b (Größe 1)	1	2	2
A	b (Größe 1)	1	4	2
D	b (Größe 1)	1	NoName 1	2
D	b (Größe 1)	1	NoName 2	2
D	b (Größe 2)	1	NoName 1	2
D	b (Größe 2)	1	NoName 2	2
A	b (Größe 1)	1	NoName 3	2
A	b (Größe 2)	1	NoName 3	2
C	b (Größe 1)	1	1	2
C	b (Größe 1)	1	3	2
C	b (Größe 1)	1	NoName4	2
C	b (Größe 2)	1	2	2
C	b (Größe 2)	1	4	2
B	b (Größe 3)	1	1	2
B	b (Größe 3)	1	2	2
B	b (Größe 3)	1	3	2
B	b (Größe 3)	1	4	2
Versand	b (Größe 4)	1	1	2
Versand	b (Größe 4)	1	2	2
Versand	b (Größe 4)	1	3	2
Versand	b (Größe 4)	1	4	2
Versand	b (Größe 4)	1	NoName 1	2
Versand	b (Größe 4)	1	NoName 2	2
Versand	b (Größe 1)	1	NoName 1	2
Versand	b (Größe 1)	1	NoName 2	2

Übersicht Knopfzellen

B	b (Größe 1)	3	2	2
B	b (Größe 1)	3	4	2
C	b (Größe 1)	3	NoName 1	2
C	b (Größe 1)	3	NoName 2	2
C	b (Größe 2)	3	NoName 1	2
C	b (Größe 2)	3	NoName 2	2
B	b (Größe 1)	3	NoName 3	2
B	b (Größe 2)	3	NoName 3	2
D	b (Größe 1)	3	1	2
D	b (Größe 1)	3	3	2
D	b (Größe 1)	3	NoName4	2
D	b (Größe 2)	3	2	2
D	b (Größe 2)	3	4	2
A	b (Größe 3)	3	1	2
A	b (Größe 3)	3	2	2
A	b (Größe 3)	3	3	2
A	b (Größe 3)	3	4	2
Versand	b (Größe 4)	3	1	2
Versand	b (Größe 4)	3	2	2
Versand	b (Größe 4)	3	3	2
Versand	b (Größe 4)	3	4	2
Versand	b (Größe 4)	3	NoName 1	2
Versand	b (Größe 4)	3	NoName 2	2
Versand	b (Größe 1)	3	NoName 1	2
Versand	b (Größe 1)	3	NoName 2	2
C	b (Größe 1)	4	2	2
C	b (Größe 1)	4	4	2
B	b (Größe 1)	4	NoName 1	2
B	b (Größe 1)	4	NoName 2	2
B	b (Größe 2)	4	NoName 1	2
B	b (Größe 2)	4	NoName 2	2
C	b (Größe 1)	4	NoName 3	2
C	b (Größe 2)	4	NoName 3	2
D	b (Größe 1)	4	1	2
D	b (Größe 1)	4	3	2
D	b (Größe 1)	4	NoName4	2
D	b (Größe 2)	4	2	2
D	b (Größe 2)	4	4	2
A	b (Größe 3)	4	1	2
A	b (Größe 3)	4	2	2
A	b (Größe 3)	4	3	2
A	b (Größe 3)	4	4	2
Versand	b (Größe 4)	4	1	2
Versand	b (Größe 4)	4	2	2
Versand	b (Größe 4)	4	3	2
Versand	b (Größe 4)	4	4	2
Versand	b (Größe 4)	4	NoName 1	2
Versand	b (Größe 4)	4	NoName 2	2
Versand	b (Größe 1)	4	NoName 1	2
Versand	b (Größe 1)	4	NoName 2	2

Summe:	200
--------	-----

Legende:	Ort:	Chem. System:	Typen
	A Berlin	1 Alkali-Mangan (LR)	a Hörgerätebatterie
	B Konstanz	2 Zink-Luft (PR)	b andere
	C Guben	3 Silberoxid (SR)	

Übersicht Knopfzellen

Ort	Entnahme möglich	Produkt	Bezugsquelle	Anzahl
A	ja	1	Einzelhandel	2
A	ja	2	Einzelhandel	2
A	ja	1	Flohmarkt, Straßenhändler	2
A	ja	2	Flohmarkt, Straßenhändler	2
C	ja	1	Flohmarkt, Straßenhändler	2
C	ja	2	Flohmarkt, Straßenhändler	2
D	ja	1	Einzelhandel	2
D	ja	2	Einzelhandel	2
Versand	ja	1	Webshop	2
Versand	ja	2	Webshop	2
A	nein	3	Einzelhandel	2
A	nein	3	Flohmarkt, Straßenhändler	2
B	nein	3	Einzelhandel	2
B	nein	3	Flohmarkt, Straßenhändler	2
C	nein	3	Einzelhandel	2
D	nein	3	Einzelhandel	2
A	nein	4	Einzelhandel	2
A	nein	4	Flohmarkt, Straßenhändler	2
B	nein	4	Einzelhandel	2
B	nein	4	Flohmarkt, Straßenhändler	2
C	nein	4	Einzelhandel	2
C	nein	4	Flohmarkt, Straßenhändler	2
D	nein	4	Einzelhandel	2
D	nein	4	Flohmarkt, Straßenhändler	2
A	nein	5	Einzelhandel	2
A	nein	5	Flohmarkt, Straßenhändler	2
Versand	nein	3		2
Versand	nein	4		2
Versand	nein	3		2
Versand	nein	4		2
Summe:				60

Legende:	Ort:	Produkt
	A	1
	B	2
	C	3
	D	4
		5
	Berlin	Taschenrechner
	Konstanz	Uhr
	Guben	Grußkarte
	Ruhrgebiet	Spielzeug
		Blinklichtschuh

Übersicht eingebaute Batterien

Anhang 2 Übersicht der analysierten Batterien

Tab. A2-1: Rundbatterien aus Berlin

Nr.	Typ	Chem. System	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargenr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
B1	AA	Alkali-Mangan	NoName1	30.11.2005	ALDI Sundgauer Str. 83-85 14169 Berlin	k.A.	8/1	1,75	TOP Craft Ultra Alkaline 1,5 V Mignon LR 6	09/2010
B2	D	Alkali-Mangan	NoName1	30.11.2005	ALDI Sundgauer Str. 83-85 14169 Berlin	k.A.	3/1	1,75	TOP Craft Ultra Alkaline 1,5 V Mono LR 20	09/2010
B3	D	Zink-Kohle	NoName2	05.12.2005	real Senftenberger Ring 15-18 13439 Berlin	k.A.	4/1	1,49	TIP Allzweck-Batterie R20-1,5 V Mono Torcia AD UM1, Made in E.U.	12/2007
B4	AA	Zink-Kohle	NoName2	05.12.2005	real Senftenberger Ring 15-18 13439 Berlin	k.A.	8/1	1,49	TIP Allzweck-Batterie R6-1,5 V Mignon Stilo AA UM3, Made in E.U.	2/2007
B5	AA	Alkali-Mangan	Varta	03.12.2005	Woolworth Müllerstraße 153a-154 13353 Berlin	PD0705 ED0611	4/1	4,49	Varta High Energy Made in Germany	6/2011
B6	D	Alkali-Mangan	Varta	03.12.2005	Woolworth Müllerstraße 153a-154 13353 Berlin	PD0805 ED0611	2/1	4,49	Varta High Energy Made in Germany	2011

Tab. A2-2: Rundbatterien aus Konstanz

Nr.	Typ	Chem. System	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
K1	AA	Alkali-Mangan	Varta	20.01.2006	Karstadt Hussenstraße 23 78462 Konstanz	PD1105ED0811	4/1	5,29	Varta High Energy New Formula Made in Germany	06/2011
K2	D	Alkali-Mangan	Varta	20.01.2006	Karstadt Hussenstraße 23 78462 Konstanz	PD1205ED0611	2/1	5,29	Varta High Energy New Formula Made in Germany	2011
K3	AA	Alkali-Mangan	NoName3	20.01.2006	Karstadt Hussenstraße 23 78462 Konstanz	k.A.	8/1	2,79	Alkaline Batteries 1,5 V 4006 Mignon Anabasis Handelgesellschaft mbH, Germany	06/2009
K4	D	Zink-Kohle	NoName4	21.01.2006	1 EuroShop Hussenstr. 22 , Konstanz	k.A.	2	1,00	Dynamic Energy D- R20-Mono 1,5V Ultra Item Nr. 12860 NL	12/2007

Tab. A2-3: Rundbatterien aus Guben

Nr.	Typ	Chem. System	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
G1	D	Alkali-Mangan	Duracell	19.12.2005	real Karl-Marx-Str. 112 03172 Guben	k.A.	2/1	5,99	Duracell Plus Long Lasting Duracell Power MN 1300-LR 20	03/2009
G2	D	Zink-Kohle	Panasonic	19.12.2005	real Karl-Marx-Str. 112 03172 Guben	k.A.	4/1	4,99	Panasonic Special Power Size XL R20R/4P 1,5 V Made in Poland	11/2006

Tab. A2-4: Rundbatterien aus dem Ruhrgebiet (Essen, Duisburg, Kleve)

Nr.	Typ	Chem. System	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
R1	AA	Alkali-Mangan	Panasonic	09.12.2005	Galeria Kaufhof Kettwiger Str. 1a 45127 Essen	322264151031	4/1	6,99	Panasonic Xtreme Power Improved Capacity Made in EU	04/2012
R2	AA	Zink-Kohle	Panasonic	09.12.2005	AK Tele-kommunikation 47051 Duisburg Hbf	M1-AA06-001-0000	4/1	2,50	Panasonic Plus Power AA/R6/UM3 Made in Poland	08/2008
R3	AA	Zink-Kohle	NoName5	09.12.2005	Saturn Porscheplatz 2a 45127 Essen	4500419	16/1	2,99	OCSM GmbH & Co. KG16 Zink-Kohle- Batterien 1,5 V Mignon	08/2008
R4	D	Alkali-Mangan	NoName6	06.02.2006	Kaufland Olmerstraße 1-14, Kleve	k.A.	2/1	0,99	K Classic Alkaline Power Batterie	06/2010

Tab. A2-5: Rundbatterien aus Versandhandel

Nr.	Typ	Chem. System	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
V1	AA	Alkali-Mangan	Duracell	09.12.2005	www.westfalia.de	GPC 15070555	10/1	6,99	Duracell Procell Professional Alkaline Battery MN1500LR61,5V Made in EC	03/2012
V2	AA	Zink-Kohle	NoName7	25.01.2006	www.conrad.de	k.A.	4/1	1,50	Conrad Energy Zink-Kohle Batterie Standard Nr 650046	06/2008
V3	AA	Alkali-Mangan	NoName8 (Camelion)	09.12.2005	www.westfalia.de	k.A.	4/1	1,99	Camelion Alcaline Plus Puissance Longue Durée	08/2012
V4	AA	Zink-Kohle	MGZ Premium	16.12.2005	www.conrad.de	k.A.	8/1	1,95	MGZ Premium Qualität (MGZ8) Hartig und Hellig	12/2007
V5	AA	Zink-Kohle	Panasonic	16.12.2005	www.akkutheke.de/	k.A.	1/2	0,90	Panasonic Special Power Size Made in EU	05/2008
V6	D	Alkali-Mangan	Panasonic	09.12.2005	www.westfalia.de	k.A.	2/1	4,49	Panasonic Xtreme PowerSize XL 1,5 V 539B Made in EU	01/2013
V7	D	Zink-Kohle	NoName8 (Camelion)	09.12.2005	www.westfalia.de	k.A.	2/1	1,49	Camelion Super Heavy Duty Camelion Batterien GmbH Berlin R20P-SP2K	06/2008
V8	D	Zink-Kohle	MNZ Premium	16.12.2005	www.conrad.de	k.A.	4/1	1,95	MNZ Premium Qualität (MNZ 4) Hartig und Hellig	12/2007
V9	D	Zink-Kohle	NoName7	25.01.2006	www.conrad.de	k.A.	4/2	3,00	Conrad energy Standard Nr 650070	06/2008

Tab. A2-6: Knopfzellen aus Berlin

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
B17	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	1	Duracell	08.12.2005	Horning Karolinenstr. 1d 13507 Berlin	4G0710 341105-12-00	6/1	6,90	Activair by Duracell 1,4 V Zinc Air Made in U.K.	03/2007
B18	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	1	Panasonic	08.12.2005	Horning Karolinenstr. 1d 13507 Berlin	k.A.	6/1	6,00	-	05/2007
B19	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	1	Rayovac	08.12.2005	Batterie-Shop Gorkistr. 24 13509 Berlin	k.A.	6/1	4,95	Rayovac Acoustic Special Made in USA	03/2007
B20	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	2	NoName7	10.02.2006	Conrad Electronic Hasenheide 14-15 10967 Berlin	k.A.	6/1	4,95	Conrad energy Hörgerätebatterie Zink-Luft ZA 675 Made in USA 1,4 V	08/2008
B21	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	2	renata	10.02.2006	Conrad Electronic Hasenheide 14-15 10967 Berlin	k.A.	6/1	6,95	renata zinc air Hearing aid batteries ZA675 1,4V Swiss made	10/2007
B24	andere	Zink-Luft	1 (MRB675)	NoName9	24.01.2006	Wüstefeld Schloßstraße 96 12163 Berlin	k.A.	1/2	18,00	Wein Cell 1,35 V Made in China	bis zu 10 Jahre lagerfähig
B25	andere	Zink-Luft	2 (MRB400)	NoName9	25.01.2006	Wüstefeld Schloßstraße 96 12163 Berlin	k.A.	1/2	19,90	Wein Cell 1,35 V Made in China	bis zu 10 Jahre lagerfähig
B26	andere	Alkali-Mangan	1 (LR44)	Duracell	08.12.2005	Media Markt Am Borsigturm 2 13507 Berlin	42073181	2/1	5,49	Duracell Electronics Made in China	2010
B27	andere	Alkali-Mangan	1 (LR44)	Panasonic	08.12.2005	Media Markt Am Borsigturm 2 13507 Berlin	3222 641 52171	1/2	6,98	Panasonic Cell Power Made in Japan	07/2007
B28	andere	Alkali-Mangan	1 (LR44)	NoName10	08.12.2005	Straßenhändler Wilhelmsruher Damm/Senfthenberger Ring	k.A.	2/1	1,20	AG 13 Alkaline Battery	k.A.

Tab. A2-6: Knopfzellen aus Berlin (Fortsetzung)

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargenr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
B29	andere	Alkali-Mangan	2 (LR54)	NoName8	08.12.2005	Straßenhändler Wilhelmsruher Damm/Senftenberger Ring	k.A.	2/1	1,20	Camelion Alakline Battery AG 10 LR1130	02/2008
B30	andere	Silberoxid	3	Varta	05.08.2006	Fotopoint Am Borsigturm 2 13507 Berlin	k.A.	2/1	9,98	Varta Electronics V390 SR54	05/2010
B31	andere	Silberoxid	3 (SR43sw)	Duracell	21.04.2006	MediaMarkt Pankstraße 32-39 13357 Berlin	42034347	1/2	1,50	Duracell 386/301 Silver Oxide 1,5V Made in Switzerland	k.A.
B32	andere	Silberoxid	3 (SR44)	Ucar/Energizer	24.01.2006	Wüstefeld Schloßstraße 96 12163 Berlin	k.A.	2/1	10,10	Energizer EPX 76 1,55 V	07/2009
B34	andere	Lithium	3 (CR2025)	Varta	08.12.2005	Fotopoint Am Borsigturm 2 13507 Berlin	k.A.	1/2	9,98	Varta Elektronics Made in Indonesia	05/2010
B35	andere	Lithium	3 (CR2025)	Duracell	08.12.2005	Saturn Senftenberger Ring 15-17 13439 Berlin	42039614	1/2	10,98	Duracell Electronics Made in Switzerland	2015
B36	andere	Lithium	3 (CR2025)	Ucar/Energizer	24.01.2006	Wüstefeld Schloßstraße 96 12163 Berlin	k.A.	1/2	9,96	Made in Japan	07/2012
B37	andere	Lithium	3 (CR2025)	Panasonic	05.12.2005	real Senftenberger Ring 15-18 13439 Berlin	3222 641 52281	1/2	9,58	Panasonic Cell Power Made in Indonesia	07/2015
B38	andere	Lithium	CR1025	renata	29.04.2006	Conrad Electronic Kleiststrasse 30-31 10787 Berlin	k.A.	1/2	3,75	renata Lithium Battery 3V Made in Switzerland	08/09

Tab. A2-6: Knopfzellen aus Berlin (Fortsetzung)

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
B39	andere	Alkali-Mangan	LR43	renata	29.04.2006	Conrad Electronic Kleiststrasse 30-31 10787 Berlin	k.A.	2/1	2,45	Renata Calculator LR 43 Alkaline 1,5V Made in Switzerland	k.A.
B40	andere	Alkali-Mangan	LR44	renata	29.04.2006	Conrad Electronic Kleiststrasse 30-31 10787 Berlin	k.A.	2/1	2,45	renata Alkaline 1,5 V ;Made in Switzerland	04/09
B41	andere	Silberoxid	SR41W	renata	29.04.2006	Conrad Electronic Kleiststrasse 30-31 10787 Berlin	k.A.	1/2	1,95	renata Watch Battery Silver 1,55 V Made in Switzerland	06/08
B42	andere	Silberoxid	SR721SW	renata	29.04.2006	Conrad Electronic Kleiststrasse 30-31 10787 Berlin	k.A.	1/2	1,95	renata Watch Battery Silver 1,55 V Made in Switzerland	05/08
B43	andere	Lithium	CR2016	renata	28.07.2006	Conrad Electronic Kleiststrasse 30-31 10787 Berlin	k.A.	1/2	3,75	renata Lithium Battery 3V Made in Switzerland	02/13

Tab. A2-7: Knopfzellen aus Konstanz

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
K10	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	1 (ZA10)	Rayovac	20.01.2006	Müller Hussenstr. 34 78462 Konstanz	k.A.	6/1	7,49	Rayovac Acoustic Special Gr. 10 1,4 V SSLPD Made in USA	09/2009
K11	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	1 (ZA10)	NoName11	20.01.2006	Das Ohr Münzgasse 29 78462 Konstanz	k.A.	6/1	7,50	pro akustik PR 70 1,4 V Gr. 10	08/2008
K12	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	2 (ZA13)	Rayovac	20.01.2006	Müller Hussenstr. 34 78462 Konstanz	k.A.	6/1	7,49	Rayovac Acoustic Special Gr. 13 Made in U.K: 1,4 V USJEC	11/2009
K13	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	2 (ZA13)	NoName12	20.01.2006	Woolworth Kanzleistr. 2-4	k.A.	6/1	1,99	Dynamic Energy Hearing Aid A312-1,4V item Nr. 12882 Eindhoven, NL	k.A.
K14	andere	Alkali-Mangan	LR44	Varta	20.01.2006	Karstadt Hussenstraße 23 78462 Konstanz	k.A.	1/2	5,98	Varta Electronics V13GA.LR44 Made in China	06/2008
K15	andere	Alkali-Mangan	3 (LR44 bzw. LR42)	Duracell	20.01.2006	Media Markt Schneckenburgstr. 2 78467 Konstanz	42073181	2/1	3,99	Duracell Electronics LR44 1,5 V Made in China	2010
K16	andere	Alkali-Mangan	3 (LR44 bzw. LR42)	Ucar/- Energizer	20.01.2006	Kaufland Zähringer Platz 7 78464 Konstanz	k.A.	2/1	3,99	Energizer LR44/A76	07/2010
K17	andere	Alkali-Mangan	3 (LR44 bzw. LR42)	Panasonic	20.01.2006	Praktiker Reichenastr. 208 78467 Konstanz	322264152171	1/2	3,98	Panasonic Cell Power 1,5 V Made in Japan	08/2007
K18	andere	Silberoxid	1(SR44W, 303/357)	Duracell	20.01.2006	Media Markt Schneckenburgstr. 2 78467 Konstanz	42039602	2/1	5,99	Duracell Electronics 1,5 V 357/303/Sr44W Made in Switzerland	5/2009
K19	andere	Silberoxid	SR1130W/ 389	Panasonic	20.01.2006	Elektronikladen Bahnhofstr. 5 78462 Konstanz	k.A.	1/2	6,00	Panasonic Silver 1,55 V Made in Japan	k.A.

Tab. A2-7: Knopfzellen aus Konstanz (Fortsetzung)

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargenr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
K20	andere	Silberoxid	1 (SR626)	NoName13	20.01.2006	Elektrobasar Kreuzlinger Str. 8 78462 Konstanz	k.A.	10/1	3,50	Hi-Power SR626SW SG 41,55V	k.A.
K22	andere	Lithium	1(CR1216)	NoName14	20.01.2006	Elektrobasar Kreuzlinger Str. 8 78462 Konstanz	k.A.	2/1	2,00	Lithium Battery CR1216 3V www.walma- frankfurt.de	10/2008
K23	andere	Lithium	1(CR2032)	Kodak	20.01.2006	Foto am Münster Wessenbergstr. 41 78462 Konstanz	5278866	1/2	5,00	Kodak Max CR 2032 I-Pack 3V Lithium Battery Made in Indonesia	2014
K24	andere	Lithium	1 (Cr2032)	NoName15	20.01.2006	Elektronikladen Bahnhofstr. 5 78462 Konstanz	k.A.	2/1	8,00	Lithium Battery CR2032 3V	k.A.
K25	andere	Lithium	2(CR2016)	NoName8 (Camelion)	20.01.2006	Elektrobasar Kreuzlinger Str. 8 78462 Konstanz	k.A.	2/1	1,50	Camelion Premium Lithium CR 2025 3V	k.A.
K26	andere	Lithium	2(CR2016)	NoName15	20.01.2006	Elektronikladen Bahnhofstr. 5 78462 Konstanz	k.A.	2/1	8,00	Lithium Battery CR2016 3V	k.A.

Tab. A2-8: Knopfzellen aus Guben

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
G9	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	1 (312)	Varta	19.12.2005	Hörgeräte Dr. Hähle Frankfurter Str. 14 03172 Guben	k.A.	6/1	7,50	Hörgeräte Dr. Hähle Made in Germany by Varta Microbattery GmbH	09/1008
G11	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	(ZA13)	Rayovac	19.12.2005	Ringfoto Hentzschels Schiller Str. Guben	k.A.	6/1	8,99	Rayovac Acoustic Special Precise Energy for High Tech Made in U.K.	02/2008
G14	andere	Alkali-Mangan	1(LR44)	Varta	19.12.2005	Ringfoto Hentzschels Schiller Str. Guben	k.A.	1/2	9,20	Varta Electronics V13GA. LR44 Made in China	04/2008
G15	andere	Alkali-Mangan	1(LR44)	Energizer	19.12.2005	Kaufland Guben Fr. Schiller-Str. 5b 03172 Guben	k.A.	2/1	3,99	Energizer LR 44/A76 Alkaline	07/2010
G16	andere	Alkali-Mangan	1(LR44)	NoName16	19.12.2005	Büro- & Kopierservice Hausmann 03172 Guben	k.A.	40/1	4,50	Foxy 40 Stück Knopfzellen-Sortiment	12/2006
G21	andere	Silberoxid	2 (SR621SW)	NoName17	19.12.2005	Straßenhändler im Kauflandvorraum	k.A.	1/2	4,00	Maxell Silver Oxide Battery 1,55 V Sr621SW (364) Made in Japan	12/2007
G22	andere	Silberoxid	2 (SR626SW)	NoName17	19.12.2005	Straßenhändler im Kauflandvorraum	k.A.	1/2	4,00	Maxell Silver Oxide Battery 1,55 V Sr626SW (377) Made in Japan	12/2007
G24	andere	Lithium	1 (CR2032)	Panasonic	19.12.2005	Real Karl-Marx-Str. 112 03172 Guben	k.A.	1/2	9,58	Panasonic Power Cells CR2032 3V Lithium, Made in Indonesia	07/2014

Tab. A2-8: Knopfzellen aus Guben (Fortsetzung)

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
G25	andere	Lithium	1 (CR2032)	NoName8 (Camelion)	19.12.2005	Straßenhändler im Kauflandvorraum	k.A.	2/1	4,00	Camelion CR 2032 3V Lithium Camelion Batterien GmbH Berlin	06/2013
G26	andere	Lithium	2 (CR2016)	NoName8 (Camelion)	19.12.2005	Straßenhändler im Kauflandvorraum	k.A.	2/1	4,00	Camelion CR 2016 3V Lithium	12/2011

Tab. A2-9: Knopfzellen aus dem Ruhrgebiet (Essen, Duisburg, Kleve)

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
R13	andere	Alkali-Mangan	1 (LR41)	NoName19	09.12.2005	AK Telekommunikation 47051 Duisburg Hbf	k.A.	2/1	1,25	Alkaline Battery Button Cell LR 41 AG3	09/1008
R14	andere	Alkali-Mangan	1 (LR44)	NoName18	09.02.2006	Woolworth Herzogstr. 25-27 47533 Kleve	k.A.	36/1	3,99	Dynamic Energy Eindhofen NL Button Assortment	02/2008
R15	andere	Alkali-Mangan	2 (LR754)	NoName19	09.12.2005	AK Tele- kommunikation 47051 Duisburg Hbf	k.A.	2/1	1,25	Alkaline Battery Button Cell AG5	04/2008
R16	andere	Alkali-Mangan	2 (LR754)	NoName18	09.02.2006	Woolworth Herzogstr. 25-27 47533 Kleve	k.A.	36/1	3,99	Dynamic Energy Eindhofen NL Button Assortment	07/2010

Tab. A2-9: Knopfzellen aus dem Ruhrgebiet (Essen, Duisburg, Kleve) (Fortsetzung)

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargenr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
R17	andere	Silberoxid	1 (SR44)	Varta	09.12.2005	Foto Frankenberg Flachsmarkt 1 45127 Essen	k.A.	1/2	7,90	Varta Electronics V76PX.SR44 Made in Germany	12/2006
R20	andere	Silberoxid	2 (SR44)	Panasonic	09.12.2005	Galeria Kaufhof Kettwiger Str. 1a 45127 Essen	3222641 52341	1/2	15,98	Panasonic Cell Power SR44-1,55 V Made in Japan	04/2008
R21	andere	Silberoxid	2 (SR44W)	Duracell	09.12.2005	Galeria Kaufhof Kettwiger Str. 1a 45127 Essen	42039602	2/1	7,99	Duracell Electronics 357/303 Sr44W 1,5 V Silver Oxide, Made in Switzerland	5/07
R22	andere	Lithium	1 (CR2032)	Varta	09.12.2005	Wal-Mart Porscheplatz 2 45127 Essen	k.A.	1/2	8,96	Varta Electronics CR2032 Made in Japan	12/09
R24	andere	Lithium	1 (CR1220)	NoName19	09.12.2005	AK Tele- kommunikation 47051 Duisburg Hbf	k.A.	2/1	5,00	Lithium Battery CR1220 3V	k.A.
R25	andere	Lithium	2 (CR1025)	Panasonic	09.12.2005	Galeria Kaufhof Kettwiger Str. 1a 45127 Essen	3222641 44683	1/2	10,18	Panasonic Power Cells CR1025 3V Lithium Made in Japan	07/20014
R26	andere	Lithium	2 (DL 1616)	Duracell	09.12.2005	Galeria Kaufhof Kettwiger Str. 1a 45127 Essen	31746	1/2	11,98	Duracell Long Life Lithium DL 1616 3V Made in Switzerland	k.A.

Tab. A2-10: Knopfzellen aus Versandhandel

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
V16	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	312	Varta	07.12.2005	www.batterie-3000.de Best.-Nr. 10310	k.A.	6/1	3,40	Zinc Air Cardio Cell Hörgeräte-Batterien AE312 Made in Germany by Varta Microbattery GmbH	08/2008
V17	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	312	Rayovac	07.12.2005	www.batterie-3000.de Best.-Nr. 10623	k.A.	6/1	3,30	Acoustic Spacial Precise Energy for High-Tech 1,4 V 160mAh Made in UK	04/2008
V18	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	Easy Tab 312	Duracell	15.12.2005	www.office-netshop.de Best.-Nr. 3040117	k.A.	6/1	7,06	Duracell Hearing Aid Easy Tab 6 Batteries 1,4 V Zinc Air Made in U.K.	01/2007
V19	Hörgeräte-batterie	Zink-Luft	312	Energizer	07.02.2006	www.shop-apotheke.com Best.-Nr. 566316	k.A.	6/1	6,69	Energizer 312 Ultra+ Zinc Air Made in USA 0% Quecksilber	07/2008
V23	andere	Zink-Luft	PR2330	Panasonic	26.01.2006	www.hottmeyer.de Best.-Nr. 8298	k.A.	1/2	7,00	Knopfzelle Zink-Luft PR-2330 1,4 V	k.A.
V24	andere	Alkali-Mangan	LR43	Varta	07.12.2005	www.batterie-3000.de Best.-Nr. 10310	k.A.	1/2	2,80	Varta Electronics V12GA.LR43 Made in China	12/2007
V25	andere	Alkali-Mangan	LR43 / 186	Energizer	13.12.2005	www.batterie24.com Best.-Nr. 14030581	k.A.	2/1	3,49	Energizer LR43/189 Alkaline 1,5 V Made in China	07/2009
V26	andere	Alkali-Mangan	LR43	Panasonic	02.01.2006	www.computer-universe.net Best.-Nr. 90116060	k.A.	1/2	2,58	Panasonic Cell Power Alkaline LR43 1,5V Made in Japan	05/2007

Tab. A2-10: Knopfzellen aus Versandhandel (Fortsetzung)

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
V27	andere	Alkali-Mangan	LR43	Duracell	15.12.2005	www.office-netshop.de Best.-Nr. 3040098	k.A.	2/1	3,02	Duracell LR43 eElectronics Alkaline 1,5 V Made in China	2009
V28	andere	Alkali-Mangan	LR43	NoName20	15.12.2005	www.office-netshop.de Best.-Nr. 3010850	k.A.	10/1	2,15	Vinnic L1142 Alkaline Cell AG12/LR 43	k.A.
V29	andere	Alkali-Mangan	LR43	NoName20	16.12.2005	www. akkutheke.de Best.-Nr. 1076010086	k.A.	1/2	0,98	Vinnic L1142 Alkaline Cell AG12/LR 43	k.A.
V30	andere	Alkali-Mangan	LR43	NoName21	02.01.2006	www.computer-universe.net Best.-Nr.	k.A.	1/2	1,58	Ansmann energy Alkaline Battery LR43 1,5V Heavy Duty	03/2007
V31	andere	Alkali-Mangan	LR44	NoName22	16.12.2005	www. akkutheke.de Best.-Nr. 1076010096	k.A.	1/2	0,98	Chromex Battery AG 13	k.A.
V32	andere	Alkali-Mangan	LR44/A76	NoName8 (Camelion)	09.12.2005	www.westfalia.de Best.-Nr. 472050	k.A.	5/1	1,89	Camelion Alkaline Battery 1,5 V	k.A.
V33	andere	Lithium	CR1620	Energizer	13.12.2005	www.batterie24.com	k.A.	1/2	6,98	Energizer 1620 Lithium 3 V	07/2012
V35	andere	Lithium	CR1620	Varta	07.12.2005	www.batterie-3000.de Best.-Nr. 10321	k.A.	1/2	3,80	Varta Electronics V12GA.LR43 Made in China	04/2010
V36	andere	Lithium	CR1620	Panasonic	02.01.2006	www.computer-universe.net Best.-Nr. 90116071	k.A.	1/2	3,58	Panasonic Cell Power Lithium CR1620 3V Made in Japan	07/2015
V37	andere	Lithium	CR1620	NoName8 (Camelion)	09.12.2005	www.westfalia.de Best.-Nr. 873497	k.A.	1/2	3,38	Camelion Premium Lithium 3V Camelion Batterien GmbH Berlin	08/2013

Tab. A2-10: Knopfzellen aus Versandhandel (Fortsetzung)

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
V38	andere	Lithium	CR2032	NoName7	16.12.2005	www.conrad.de Best.-Nr. 650183 - 62	k.A.	1/2	3,90	Conrad energy Lithium Battery Cr2032 3V Nr 650183	03/2008
V39	andere	Lithium	CR1621	NoName21	02.01.2006	www.computer-universe.net Best.-Nr.	k.A.	1/2	1,98	Ansmann energy Buttoncell CR1620 3V	k.A.
V40	andere	Lithium	CR1620	NoName7	16.12.2005	www.conrad.de Best.-Nr. 650147 - 62	k.A.	1/2	3,90	Conrad energy Lithium Battery Cr1620 3V Nr 650147	k.A.
V41	andere	Lithium	Cr2032	NoName8 (Camelion)	07.12.2005	www.batterie-3000.de Best.-Nr. 10363	k.A.	1/2	2,20	Camelion Premium Lithium 3V CR 2032	k.A.
V42	andere	Silber	SR66	Varta	15.12.2005	www.office-netshop.de Best.-Nr. 3060260	k.A.	1/2	1,59	Varta Watch V377	k.A.
V43	andere	Lithium	CR1620	Duracell	15.12.2005	www.office-netshop.de Best.-Nr. 3040092	k.A.	1/2	2,21	Duracell Elektronics Lithium 3 V 1620, Made in Switzerland	2015
V45	andere	Silber	SR626	Panasonic	02.01.2006	www.computer-universe.net Best.-Nr. 90135604	k.A.	1/2	2,78	Panasonic Silver 1,55V SR626SW 377, Made in Japan	k.A.
V46	andere	Silber	SR66	NoName17	16.12.2005	www. akkutheke.de Best.-Nr. 1136010146	k.A.	1/2	0,98	maxell Micro Silver Oxide Battery Watch Battery 1,55 V SR626 SW Made in Japan	k.A.
V47	andere	Silber	SR66	Energizer		http://watch-out.prag.web-space24.de/ Best.-Nr.	k.A.	2/1	5,00	Energizer Silver 1,55 V 377 LD Made in USA	k.A.

Tab. A2-10: Knopfzellen aus Versandhandel (Fortsetzung)

Nr.	Typ	Chem. System	Größe	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargenr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
V48	andere	Silber	SR44	NoName20	15.12.2005	www.office-netshop.de Best.-Nr. 3010854	k.A.	10/1	5,60	Vinnic Silver Oxide 3357 Button Cell	k.A.
V49	andere	Silber	SR43	NoName20	15.12.2005	www.office-netshop.de Best.-Nr. 3010853	k.A.	10/1	5,03	Vinnic Silver Oxide 386 Button Cell	k.A.
V50	andere	Silber	SR43	NoName17	16.12.2005	www. akkutheke.de Best.-Nr. 1186010136	k.A.	1/2	0,98	maxell Micro Silver Oxide Battery Watch Battery 1,55 V SR43SW Made in Japan	k.A.

Tab. A2-11: Eingebaute Batterien aus Berlin

Nr.	Produkt	zu kaufen in	Hersteller/ Batterietyp	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
B7	Taschen- rechner	Einzelhandel	Otany/ L1131 Alkali Mangan	03.12.2005	Woolworth Wilhelmsruher Damm 134 13439 Berlin	k.A.	2/1	4,99	OtanyKc-153 Wissenschaftlicher Rechner Made in China	k.A.
B9	Uhr	Einzelhandel	IMAGE -	05.12.2005	Woolworth Wilhelmsruher Damm 134 13439 Berlin	k.A.	1/2	10,00	IMAGE Quarts SG5208080	k.A.
B10	Uhr	Flohmarkt/ Straßenhändler	REZ -	08.12.2005	Straßenhändler Wilhelmsruher Damm/Senftenberger Ring (Sukhjeet Singh Alt-Friedrichsfelde 123, 10315 Berlin)	k.A.	1/2	20,00	REZ Quartzuhr	k.A.
B11	Grußkarte	Einzelhandel	Paperclip/ LR1130	03.12.2005	McPaper AG Filiale 9057 Senftenberger Ring 15-17	k.A.	1/2	5,90	mixedemotions EM219b-GB Paperclip international	k.A.
B13	Spielzeug	Einzelhandel	Simba 357 A Alkaline	08.12.2005	Woolworth Scharnweberstr. 21-22 13405 Berlin	k.A.	2/1	3,19	LCD Games Football von Simba	k.A.
B14	Spielzeug	Flohmarkt/ Straßenhändler	-/ LR44	08.12.2005	Straßenhändler Wilhelmsruher Damm/Senftenberger Ring	626-600	3/1	1,00	Benign Girl Super Telephone Made in China	k.A.
B15	Blinklichtschuh	Einzelhandel	Spellbound/ Lithium	08.12.2005	Deichman Am Borsigturm 13507 Tegel	k.A.	2/1	19,90	Spellbound The Koala Brothers Made for Leomil Europe	k.A.
B44	Blinklichtschuh	Einzelhandel	Blinklicht- schuh/ Panasonic 3V CR2032 Lithium	07.08.2006	Lidl Roedernallee 45-50 13407 Berlin	k.A.	2/1	5,99	-	k.A.

Tab. A2-12: Eingebaute Batterien aus Konstanz

Nr.	Produkt	zu kaufen in	Hersteller/ Batterietyp	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
K5	Grußkarte	Einzelhandel	Horn/ LR41	20.01.2006	Karstadt Hussenstraße 23 78462 Konstanz	k.A.	2/2	9,90	Musik Karte BP Studio Horn Die gute Karte 51- H1198	k.A.
K7	Spielzeug	Einzelhandel	Dickie/ R6 Rundzelle	20.01.2006	Karstadt Hussenstraße 23 78462 Konstanz	k.A.	2/1	5,99	S.O.S. City van von Dickie Spielzeug 1,5 V R6	12/2006
K8	Spielzeug	Flohmarkt/ Straßenhändler	Dicheng/ Photo Alkaline von Varta Made in Germany	21.01.2006	Steinhauser & Schellhammer Schnetztor- Unterführung 78462 Konstanz	k.A.	1/2	5,00	High Quality Quartz Clock 3041	06/2007
K9	Lampe mit Batterien	-	-/ D Zink-Kohle	20.01.2006	OBI Carl Benz Str. 13 78467 Konstanz	k.A.	6/1	5,49	CMI Made for OBI Batterie: Dorcy Mastercell Heavy Duty Battery	12/2007

Tab. A2-13: Eingebaute Batterien aus Guben

Nr.	Produkt	zu kaufen in	Hersteller/ Batterietyp	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
G3	Taschen- rechner	Flohmarkt/ Straßenhändler	Scientific/ L1131 3V	19.12.2005	Kaufland Guben II Fr. Schiller-Str. 5b 03172 Guben	k.A.	2/1	3,99	Scientific Calculator Genie 52SC	k.A.
G4	Uhr	Flohmarkt/ Straßenhändler	-/ Alkaline Knopfzelle	19.12.2005	Straßenhändler im Kauflandvorraum	k.A.	1/2	7,98	D-Cong Made in China	k.A.
G5	Grußkarte	Einzelhandel	Taunus/ LR41	19.12.2005	Heidi's Geschenkidee Berliner Straße 12 03172 Guben	51-5000/2	1/2	5,90	Taunus Verlag 65232 Taunusstein	k.A.
G6	Spielzeug	Einzelhandel	Chicco/ LR41 Knopfzellen	19.12.2005	Real Karl-Marx-Str. 112 03172 Guben	k.A.	2/1	9,99	chicco Smile Kamera Flash	k.A.
G8	LED-Lampe	Einzelhändler	Stellar/ LR41 (AG3)	19.12.2005	Hellweg Gewerbestr. 32 03172 Guben	k.A.	4 AG3 4/1	1,99	Stellar LED Taschenlampe Art.-Nr 4011	k.A.

Tab. A2-14: Eingebaute Batterien aus dem Ruhrgebiet (Essen, Duisburg, Kleve)

Nr.	Produkt	zu kaufen in	Hersteller/ Batterietyp	Kaufdatum	gekauft bei	Chargenr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
R5	Taschen- rechner	Einzelhandel	Network/ AG10	09.12.2005	Saturn Porscheplatz 2a 45127 Essen	9917D014880C	1/2	2,00	network einfach rechnen PC 1248P Pocket Calculator	k.A.
R6	Uhr	Einzelhandel	SH	09.12.2005	WICKY Kettwiger Str.40 45127 Essen	k.A.	1/2	9,90	SH Quartz	k.A.
R7	Grußkarte	Einzelhandel	-/ AG3 LR41	09.12.2005	WICKY Kettwiger Str.40 45127 Essen	k.A.	1/2	1,90	DBS-0028	k.A.
R8	Spielzeugauto	Einzelhandel	Dickie Spielzeug/ R6 1,5 V AA	09.12.2005	Galeria Kaufhof Kettwiger Str. 1a 45127 Essen	k.A.	2/1	5,00	Flip Top von DICKIE Spielzeug Auto mit Kabelfernsteuerung Batterien enth. Made in China	k.A.
R9	Weihnachts- mütze	Flohmarkt/ Straßenhändler	-/ AG 13 (LR44)	09.12.2005	Straßenhändler	k.A.	2/1	1,00		k.A.

Tab. A2-15: Eingebaute Batterien aus Versandhandel

Nr.	Produkt	Chem. system	Hersteller	Kaufdatum	gekauft bei	Chargennr.	Packungsinh./ Anzahl gekaufter Packungen	Preis in €	Bezeichnung	Haltbarkeit
V10	Eurorechner	Alkaline (AG10)	-	09.12.2005	www.westfalia.de Best:-Nr. 835330	k.A.	1/2	6,58	Euro Commercial Desktop Euro-Converter 2X AG10 (alkaline Batterien)	k.A.
V11	Uhrenset für Damen und Herren	Silberoxid	W Chrono	09.12.2005	www.westfalia.de Best:-Nr. 358614	k.A.	1/2	14,99	Uhrenset	k.A.
V12	Abschleppwagen	Alkaline Rundzellen (AA)	goodplay	13.12.2005	www.quelle.de Best:-Nr. 039388H	k.A.	2/1	14,99	goodplay Mega-Mammoth Made in China Batterien: 4x Artin AA 1,5V reduced by GPI Made in China	07/2008
V13	Fussballbär	Alkaline (LR44)	heunec	13.12.2005	www.quelle.de	k.A.	3/1	8,99	---	k.A.
V14	Musikkarte 1	Alkali-Mangan (LR41)	-	01.02.2006	www.pearl.de Best:-Nr. PE8854	k.A.	10 Module 1/10	2,90	Lambda Melodie-Moul	k.A.
V15	Musikkarte2	LR1130	-	01.02.2006	www.pearl.de	k.A.	3 Module 1/3	12,90	Voice Record/Playback Module LR1130	k.A.
V16	Blue Bubble LED	Lithium CR927	Henlimax	01.02.2006	www.pearl.de Best:-Nr. SD2000	k.A.	2/1	2,90	Blue Buubble LED-Lichtspiel	k.A.