

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL STANDARD

NORME HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 10: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polymers and electronics
by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 10: Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les polymères
et les produits électroniques par chromatographie en phase gazeuse-
spectrométrie de masse (GC-MS)**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2020 IEC, Geneva, Switzerland

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

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

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

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

About the IEC

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

About IEC publications

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

IEC publications search - webstore.iec.ch/advsearchform

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

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

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

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

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

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary on electrotechnology, containing more than 22 000 terminological entries in English and French, with equivalent terms in 16 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

67 000 electrotechnical terminology entries in English and French extracted from the Terms and Definitions clause of IEC publications issued since 2002. Some entries have been collected from earlier publications of IEC TC 37, 77, 86 and CISPR.

A propos de l'IEC

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

A propos des publications IEC

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

Recherche de publications IEC -

webstore.iec.ch/advsearchform

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

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

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

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

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

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire d'électrotechnologie en ligne au monde, avec plus de 22 000 articles terminologiques en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 16 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

67 000 entrées terminologiques électrotechniques, en anglais et en français, extraites des articles Termes et Définitions des publications IEC parues depuis 2002. Plus certaines entrées antérieures extraites des publications des CE 37, 77, 86 et CISPR de l'IEC.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL STANDARD

NORME HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 10: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polymers and electronics
by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 10: Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les polymères
et les produits électroniques par chromatographie en phase gazeuse-
spectrométrie de masse (GC-MS)**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 13.020.01; 43.040.10

ISBN 978-2-8322-8441-4

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

CONTENTS

FOREWORD.....	4
INTRODUCTION.....	6
1 Scope.....	7
2 Normative references	7
3 Terms, definitions and abbreviated terms	8
3.1 Terms and definitions.....	8
3.2 Abbreviated terms.....	8
4 Principle	8
5 Reagents and materials.....	8
6 Apparatus.....	9
7 Sampling	10
8 Procedure.....	10
8.1 General instructions for the analysis	10
8.2 Sample preparation.....	11
8.2.1 Ultrasonic extraction.....	11
8.2.2 Soxhlet extraction.....	11
8.2.3 Sample clean-up.....	11
8.3 Instrumental parameters	12
8.4 Calibrants	13
8.4.1 General	13
8.4.2 Stock solution.....	13
8.4.3 Preparation of calibration standard	13
8.4.4 Internal standard	15
8.4.5 Surrogate standard	15
8.5 Calibration	15
8.5.1 General	15
8.5.2 Calibration standard solutions of PAHs	16
9 Calculation of PAH concentration	17
9.1 General.....	17
9.2 Calculation.....	17
10 Precision: repeatability and reproducibility.....	18
11 Quality assurance and control	20
11.1 Performance	20
11.2 Limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ).....	20
12 Test report.....	21
Annex A (informative) Additional GC-MS conditions	22
A.1 Instrumental parameters for GC-MS.....	22
A.2 Examples of suitable column and its separation results for PAHs.....	23
Annex B (informative) Results of international interlaboratory study of PAHs (IIS10-PAHs)	26
Annex C (informative) Labware cleaning procedure for PAH testing.....	28
C.1 With the use of furnace (non-volumetric glassware only).....	28
C.2 Without the use of furnace (glassware and plastic-ware).....	28
C.3 Estimation of cleanness of the inner areas of volumetric glassware	29

Bibliography	30
--------------------	----

Figure A.1 – Examples of total ion chromatograms of PAHs for each suitable PAH column, naphthalene to benzo[ghi]perylene	25
--	----

Table 1 – List of reference masses for the quantification of PAHs	12
---	----

Table 2 – Example list of commercially available calibration chemicals considered suitable for this analysis	13
--	----

Table 3 – Preparation of low concentrations of the calibration standard solution for GC-MS analysis	16
---	----

Table 4 – Preparation of high concentrations of the calibration standard solution for GC-MS analysis	16
--	----

Table 5 – IIS10-PAHs repeatability and reproducibility	18
--	----

Table A.1 – Instrument parameters for GC-MS	22
---	----

Table A.2 – Examples of suitable column and its separation results for PAHs	23
---	----

Table A.3 – Information of each PAH substance and numbers of aromatic rings	25
---	----

Table B.1 – Statistical data for GC-MS	26
--	----

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-10:2020

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 10: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polymers and electronics by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

FOREWORD

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

International Standard IEC 62321-10 has been prepared by IEC technical committee 111: Environmental standardization for electrical and electronic products and systems.

The text of this International Standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
111/575/FDIS	111/580/RVD

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

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

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

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

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-10:2020

INTRODUCTION

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

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

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

This first edition of IEC 62321-10 introduces a new subject covering polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the IEC 62321 series.

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-10:2020

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 10: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polymers and electronics by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

1 Scope

This part of IEC 62321 specifies one normative technique for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polymers of electrotechnical products. These PAHs can especially be found in the plastic and rubber parts of a wide range of consumer articles. They are present as impurities in some of the raw materials used in the production of such articles, in particular in extender oils and in carbon black. They are not added intentionally to the articles and do not perform any specific function as constituents of the plastic or rubber parts.

The gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) test method is suitable for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

These test methods have been evaluated for use with plastics and rubbers. These test methods have been evaluated for use with ABS (acrylonitrile butadiene styrene) containing individual PAHs ranging from 37,2 mg/kg to 119 mg/kg and rubbers containing individual PAHs ranging from 1 mg/kg to 221,2 mg/kg.

WARNING – This document does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this document to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

This horizontal standard is primarily intended for use by technical committees in the preparation of standards in accordance with the principles laid down in IEC Guide 108.

One of the responsibilities of a technical committee is, wherever applicable, to make use of horizontal standards in the preparation of its publications. The contents of this horizontal standard will not apply unless specifically referred to or included in the relevant publications.

2 Normative references

The following documents are referred to in the text in such a way that some or all of their content constitutes requirements of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 62321-1:2013, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 1: Introduction and overview*

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

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

3 Terms, definitions and abbreviated terms

3.1 Terms and definitions

No terms and definitions are listed in this document.

ISO and IEC maintain terminological databases for use in standardization at the following addresses:

- IEC Electropedia: available at <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: available at <http://www.iso.org/obp>

3.2 Abbreviated terms

ABS	acrylonitrile butadiene styrene
CCC	continuing calibration check standard
EI	electron ionization
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry
IS	internal standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD	limit of detection
LOQ	limit of quantification
MDL	method detection limit
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbon
PBDE	polybrominated diphenyl ether
QC	quality control
RSD	relative standard deviation
SIM	selected ion monitoring
TICS	tentatively identified compounds
US EPA	United States Environmental Protection Agency

4 Principle

PAH compounds are quantitatively determined using ultrasonic extraction or Soxhlet extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) using single (or "selected") ion monitoring (SIM).

5 Reagents and materials

Use, as far as available, reagents of analytical quality, or better. Use only reagents with negligibly low concentrations of PAH and verify by blank determinations and, if necessary, apply additional cleaning steps (for calibrants, see 8.4):

- a) Dichloromethane (GC grade or higher).
- b) Helium (purity of greater than a volume fraction of 99,999 %).
- c) Silica gel (purity of greater than a mass fraction of 99 %).
- d) Toluene (GC grade or higher).

NOTE 1 The standards are acceptable when using a quadrupole-type mass spectrometer. A high-resolution mass spectrometer will require the use of other suitable standard substances having a mass and elution time similar to that of the analyte (see 8.4). Other stock solution concentrations can be utilized providing the standard solution concentrations given in 8.5.2 can be achieved.

- e) Sodium sulphate (purity of greater than a mass fraction of 99 %).
- f) Surrogate and internal standards:
 - internal standard (to correct for injection errors, according to 8.4.2 a)), (e.g. naphthalene-d8, pyrene-d10, anthracene-d10, phenanthrene-d10, benzo(a)pyrene-d12, perylene-d12 or triphenylbenzene);

NOTE 2 At least three internal standards are preferably used to be mixed with toluene as extraction agent.

- surrogate standard (to monitor analyte recovery according to 8.4.2 b), (e.g. chrysene-d12 or p-terphenyl-d14).
- g) Petroleum ether (purity of greater than a mass fraction of 99 %).
- h) Water (Grade 1 specified in ISO 3696 used for preparation of labware and others).

6 Apparatus

The following items shall be used for the analysis:

- a) 0,45 µm PTFE filter membrane.
- b) 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml volumetric flasks.
- c) Aluminium foil.
- d) Analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 1 g.
- e) 40 ml brown or amber vessel.
- f) Cryogenic grinding with liquid N₂ cooling.
- g) Dry oven.
- h) Furnace.
- i) Extraction thimble (cellulose 30 ml, ID 22 mm, height 80 mm).
- j) Funnel.
- k) Glass column (size: 220 mm × 15 mm).
- l) Glass wool (for extraction thimble).
- m) Heating jackets.
- n) Microlitre syringe or automatic pipettes.
- o) Mini-shaker (also known as vortexer or vortex mixer).
- p) Pasteur pipette.
- q) Rotary evaporator.
- r) Soxhlet extractors:
 - 30 ml Soxhlet extractors,
 - 250 ml round-bottomed flasks,
 - ground-in stopper NS 29/32,
 - Dimroth condenser NS 29/32,
 - boiling stones (e.g. glass pearls or Raschig rings).
- s) Ultrasonic extractors:

Ultrasonic bath with a minimum power of 200 W and a bath area of 706 cm², corresponding to 0,28 W/cm², without a basket and with an internal or external thermostat.

t) Vial for GC-MS:

2 ml sample vials with 100 µl glass insert and a screw cap with polytetrafluoroethylene (PTFE) gasket or depending on the analytical system, a comparable sample receptacle. Brown or amber vessels shall be used as indicated in the text of the procedure.

u) GC-MS:

A gas chromatograph with a capillary column coupled to a mass spectrometric detector (electron ionization, EI) is used for the analysis. The mass spectrometric detector shall be able to perform selective ion monitoring and have an upper mass range of at least 550 m/z. The use of an autosampler is strongly recommended to ensure repeatability. Ferrules used shall not contain more than 40 % graphite (a suitable ferrule is made of 60 % polyimide and 40 % graphite) to decrease the risk that PAHs are absorbed.

v) GC column for PAH analysis:

A column length of 20 m or longer has sufficient separation efficiency for PAH compounds. An example of suitable column and its separation results is given in Annex A, see Table A.2, Table A.3 and Figure A.1.

For the capillary column, 5 % phenyl, 95 % methyl polysiloxane (e.g. such as HT8, DB-EUPAH and ZB-PAH) is recommended. The preferred dimensions are 20 m in length, 0,25 mm or 0,18 mm in internal diameter, and 0,25 µm or 0,14 µm in film thickness.

NOTE Based on the AfPS-GS-2014-01-PAK method, a nonpolar DB-5MS column is not suited for a separation of the different benzofluoranthenes listed in Table 1.

7 Sampling

As described in IEC 62321-2, unless indicated otherwise (e.g. "using a knife"), cryogenic grinding with liquid nitrogen cooling is recommended and the samples shall be ground to pass through a 500 µm sieve before extraction.

If samples are not tested immediately, they shall be stored in tightly sealed glass vessels and in a cool and dark place.

It shall be confirmed that glassware is thoroughly cleaned and that all new materials that may come into contact with the sample are checked by blank analysis that they give no interference.

NOTE Interferences which can affect the results can occur due to contaminations from glassware, solvents and other materials that can come into contact with the sample. Such interferences will form an artifact or will increase the detector baseline. Interferences can also come from components in samples that co-elute with the specific PAHs of interest.

8 Procedure

8.1 General instructions for the analysis

The following general instructions shall be followed:

The validation of the instrumentation shall include testing of potential cross contaminations between sequential samples. Additional blanks or an inverted sequence of testing will help to identify cross contaminations.

See Annex C for guidance regarding labware cleaning procedures for PAH testing.

To avoid decomposition of PAHs by UV light during extraction and analysis, glass equipment made from brown or amber glass shall be used.

NOTE If no brown or amber glass is available, aluminium foil can be used for protection from light.

8.2 Sample preparation

8.2.1 Ultrasonic extraction

The following steps shall be followed for sample extraction:

The samples shall be pre-cut less than 5 mm × 5 mm and/or milled by cryogenic grinding with liquid N₂ cooling or cut sample materials to 2 mm to 3 mm. Quantitatively transfer 500 mg ± 10 mg of the sample into the vessel (Clause 6 e)).

- Weigh 500 mg ± 10 mg of the sample into a 40 ml amber vessel (Clause 6 e)). Record the mass to the nearest 0,1 mg.
- Add 20 µl of the surrogate standard (Clause 5 f)) (100 µg/ml) into the 40 ml amber vessel.
- Transfer 20 ml of toluene (Clause 5 d)) and 20 µl of internal standard (8.4.4 c)) (100 µg/ml) to the 40 ml amber vessels (Clause 6 e)).
- Place it in an ultrasonic extractor (Clause 6 s)) and sonicate it for about 1 h at 60 °C and then allow to cool at room temperature after the extraction of the sample.
- Allow the polymer to settle or filter the mixture through a 0,45 µm PTFE membrane.

8.2.2 Soxhlet extraction

For the Soxhlet extraction step the following procedure is applied:

- Quantitatively transfer 500 mg ± 10 mg of the sample into a cellulose extraction thimble for Soxhlet extraction. Record the mass to the nearest 0,1 mg.
- Allow the sample to be transferred through a funnel into the extraction thimble. To ensure a quantitative transfer, the funnel should be rinsed with approximately 10 ml of toluene.
- 10 µl of the surrogate standard (8.4.5 d)) (50 µg/ml) is added.
- Cover the thimble with glass wool to prevent the sample from floating.
- Approximately 120 ml of toluene is used for extraction under reflux. Allow the sample to be extracted for at least 6 h with 6 to 8 cycles per hour. Shorter extraction times may result in lower recoveries of the analyses.
- After six hours of reflux, the extract is concentrated to about 2 ml using a vacuum rotary evaporator. 10 µl of the internal standard (8.4.4 d)) (50 µg/ml) is then added and the extract is diluted with toluene to 5 ml.
- The diluted sample is transferred into a 2 ml GC sample/auto sample vial with a PTFE coated seal.

8.2.3 Sample clean-up

If the interference is caused by relatively polar compounds of the same boiling range as the analytes, then multiple column or cartridge clean-ups may be required.

- The silica gel (Clause 5 c)) is deactivated beforehand by adding 10 % water (the corresponding volume of water is added to the silica gel in a glass flask, and the mixture is homogenized on the rotary evaporator for 1 h at standard pressure and room temperature. The silica gel can then be stored in the sealed glass flask at room temperature).
- The packed column is conditioned with 10 ml of petroleum ether (Clause 5 g)).
- The aliquot of toluene extract is then evaporated to a volume of approximately 1 ml on the rotary evaporator and poured into the column.
- The pointed flask is rinsed out with approximately 20 ml of eluent, which is then also transferred to the clean-up column.
- Elution is performed with 50 ml of petroleum ether.
- The collected petroleum ether eluent is amended with 1 ml of toluene and evaporated to a volume of approximately 1 ml under a nitrogen stream (e.g. on the TurboVap).
- This is then made up to a defined volume with toluene, and the extract is analysed by GC-MS.

8.3 Instrumental parameters

Different conditions might be necessary to optimize a specific GC-MS system to achieve effective separation of all calibration congeners and meet the QC and limits of detection (LOD) requirements. The following parameters have been found suitable and are provided as an example:

- GC column: a column length of approximately 20 m or longer has sufficient separation efficiency for PAH compounds (see Clause A.2 for an example of suitable column and its separation results). For the capillary column, 5 % phenyl, 95 % methyl polysiloxane (e.g. such as HT8, DB-EUPAH and ZB-PAH) is recommended. The preferred dimensions are length 20 m, internal diameter 0,25 mm or 0,18 mm, and film thickness 0,25 µm or 0,14 µm.
- Carrier: helium (see Clause 5 b)), 1,0 ml/min, constant flow.
- Oven: 50 °C (initial temperature), 300 °C (final temperature), 10 °C/min ramp to 300 °C.
- Injection temperature: 280 °C.
- Injection volume: 1 µl.

A full scan run using a total ion current ("full scan") MS method for each sample is also recommended for checking for the existence of peaks/congeners not present in the calibration (tentatively identified compounds or "TICS") or not seen in the SIM window. If present, identify the peak and determine the class of compound (e.g. benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene) by evaluation of the total ion spectra.

Table 1 lists GC-MS parameters related to reference masses for the quantification of PAHs. Additional detailed GC-MS instrument parameters are described in Table A.1.

Table 1 – List of reference masses for the quantification of PAHs

Type of PAHs	Ions (m/z) monitored in the extract		
	Target ions (m/z)	Qualifier ions (m/z)	
Internal standard			
Naphthalene-d8	136	108	137
Anthracene-d10	188	178	187
Benzo[a]pyrene-d12	264	260	265
Substances			
Naphthalene	128	102	129
Acenaphthylene	152	76	151
Acenaphthene	154	76	153
Fluorene	166	83	165
Phenanthrene	178	76	179
Anthracene	178	89	176
Fluoranthene	202	101	200
Pyrene	202	101	200
Benzo[a]anthracene	228	114	226
Chrysene	228	114	226
Benzo[b]fluoranthene	252	126	253
Benzo[j]fluoranthene	252	126	253
Benzo[k]fluoranthene	252	126	253
Benzo[e]pyrene	252	126	253
Benzo[a]pyrene	252	126	253
Indeno[1,2,3cd]pyrene	276	138	274
Dibenzo[a,h]anthracene	278	139	276
Benzo[ghi]perylene	276	138	274

8.4 Calibrants

8.4.1 General

All PAH species from naphthalene- to benzo(g,h,i)perylene shall be included in the calibration. The availability of calibration standards for a particular PAH (e.g. benzo(a)pyrene) may vary from region to region. The following Table 2 is an example list of typically available calibration chemicals which are suitable for this analysis.

8.4.2 Stock solution

The following stock solutions shall be prepared:

- Internal standard (to correct for injection error): 50 µg/ml, 100 µg/ml in toluene (e.g. naphthalene-d₈, anthracene-d₁₀ and benzo[a]pyrene-d₁₂).
- Surrogate standard (to monitor analyte recovery): 50 µg/ml, 100 µg/ml in toluene (e.g. chrysene-d₁₂).
- A PAH solution can be utilized providing the standard solution concentrations given in 8.5.2 can be achieved.

8.4.3 Preparation of calibration standard

Table 2 – Example list of commercially available calibration chemicals considered suitable for this analysis

Abbreviation	Compound name	CAS number	Formula	Molecular mass (g/mol)
ACE	Acenaphthene	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154,20
ACY	Acenaphthylene	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152,20
ANT	Anthracene	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178,24
BaA	Benzo[a]anthracene	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228,30
BaP	Benzo[a]pyrene	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252,32
BeP	Benzo[e]pyrene	192-97-2	C ₂₀ H ₁₂	252,32
BbF	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252,32
BjF	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	C ₂₀ H ₁₂	252,32
BkF	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252,32
BghiP	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276,34
CHR	Chrysene	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228,30
DBahA	Dibenzo[a,h]anthracene	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278,35
FLU	Fluoranthene	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202,26
FLN	Fluorene	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166,23
IcdP	Indeno[1,2,3cd]pyrene	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276,34
NP	Naphthalene	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128,18
PHE	Phenanthrene	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178,24
PYR	Pyrene	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202,26

a) 1 000 mg/l each standard mixed stock solution:

The standards of Table 2 are respectively weighed to 0,1 g (100 mg) with an accuracy of 0,001 g, then placed in a 100 ml beaker, dissolved in a small amount of dichloromethane (Clause 5 a)), and measuring the volume of 100 ml after they are filled up with dichloromethane graduated to the mark and transferred to a flask (Clause 6 b)) in order to well shake the mix. (If necessary, it may be shaken ultrasonically.)

b) Intermediate standard mixed solution of 20 mg/l for GC-MS analysis:

Pipet 2 ml from each stock standard solution (8.4.3 a)) and 2 ml surrogate standard solution (8.4.5 b)) into a 100 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

c) Intermediate standard mixed solution of 10 mg/l for GC-MS analysis:

Pipet 1 ml from each stock standard solution (8.4.3 a)) and 1 ml surrogate standard solution (8.4.5 b)) into a 100 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

d) For low concentration samples, test standard solutions for GC-MS analysis:

For the preparation of low concentrations of the calibration standard solution (8.4.3 e) to 8.4.3 h)), PAH standard solutions are prepared for GC-MS analysis as shown in Table 3. These standard solutions each contain (20, 50, 100, 200) µg/l of one of the 18 PAH compounds. Internal standards each contain 50 µg/l of substance (such as naphthalene-d8, anthracene-d10 and benzo[a]pyrene-d12).

e) 20 µg/l calibration standard solution:

Pipet 0,02 ml from the 10 mg/l standard solution and 0,1 ml from the 5 mg/l working internal standard solution into a 10 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

f) 50 µg/l calibration standard solution:

Pipet 0,05 ml from the 10 mg/l standard solution and 0,1 ml from the 5 mg/l working internal standard solution into a 10 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

g) 100 µg/l calibration standard solution:

Pipet 0,1 ml from the 10 mg/l standard solution and 0,1 ml from the 5 mg/l working internal standard solution into a 10 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

h) 200 µg/l calibration standard solution:

Pipet 0,2 ml from the 10 mg/l standard solution and 0,1 ml from the 5 mg/l working internal standard solution into a 10 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

i) For high concentration samples, test standard solutions for GC-MS analysis:

For the preparation of high concentrations of the calibration standard solution (8.4.3 e) to 8.4.3 h)), PAH standard solutions are prepared for GC-MS analysis as shown in Table 4. These standard solutions each contain (0,5, 1, 2, 4, 10) mg/l of one of the 18 PAH compounds. Internal standards each contain 2 mg/l of substance (such as naphthalene-d8, anthracene-d10 and benzo[a]pyrene-d12).

j) 0,5 mg/l calibration standard solution:

Pipet 0,25 ml from the 20 mg/l standard solution and 1 ml from the 20 mg/l working internal standard solution into a 10 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

k) 1 mg/l calibration standard solution:

Pipet 0,5 ml from the 20 mg/l standard solution and 1 ml from the 20 mg/l working internal standard solution into a 10 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

l) 2 mg/l calibration standard solution:

Pipet 1 ml from the 20 mg/l standard solution and 1 ml from the 20 mg/l working internal standard solution into a 10 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

m) 4 mg/l calibration standard solution:

Pipet 2 ml from the 20 mg/l standard solution and 1 ml from the 20 mg/l working internal standard solution into a 10 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

n) 10 mg/l calibration standard solution:

Pipet 5 ml from the 20 mg/l standard solution and 1 ml from the 20 mg/l working internal standard solution into a 10 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

8.4.4 Internal standard

a) Working internal standard mixed solution:

To analyse by GC-MS methods, using a naphthalene-d8, anthracene-d10 and benzo[a]pyrene-d12 as an internal standard.

b) 1 000 mg/l working internal standard mixed solution:

Put 0,1 g (100 mg) of three internal standards (naphthalene-d8, anthracene-d10 and benzo[a]pyrene-d12) into a 100 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark. (If necessary, ultrasonic shaking may be used).

c) 100 mg/l working internal standard mixed solution:

Pipet 10 ml from the 1 000 mg/l working internal standard mixed solution into a 100 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

d) 50 mg/l working internal standard mixed solution:

Pipet 5 ml from the 1 000 mg/l working internal standard mixed solution into a 100 ml volumetric flask and fill with dichloromethane up to the mark.

8.4.5 Surrogate standard

a) Working surrogate standard solution:

To monitor analyte recovery, using a chrysene-d12 as a surrogate standard.

b) 1 000 mg/l working internal standard mixed solution:

A quantity of 0,1 g (100 mg) of surrogate standard (chrysene-d12) is placed in a 100 ml beaker and dissolved in a small amount of dichloromethane (Clause 5 a)), and then filled with dichloromethane (Clause 5 a)) up to the mark of the 100 ml volumetric flask. (If necessary, ultrasonic extraction may be used).

c) 100 mg/l working surrogate standard solution:

10 ml of a 1 000 mg/l of working surrogate standard solution (8.4.5 b)) is taken, and placed in a 100 ml volumetric flask for measurement, then filled with dichloromethane (Clause 5 a)) up to the mark.

d) 50 mg/l working surrogate standard solution:

5 ml of a 1 000 mg/l of working surrogate standard solution (8.4.5 b)) is taken and placed in a 100 ml volumetric flask for measurement, then filled with dichloromethane (Clause 5 a)) up to the mark.

8.5 Calibration**8.5.1 General**

Wherever possible, the solvent used for the sample and standard solutions shall be the same to avoid any potential solvent effects. A calibration curve shall be developed for quantitative analysis. At least five calibration solutions shall be prepared in equidistant concentration steps. Quantification is made on the basis of the measurement of the specified peak areas taken from the GC chromatogram. The linear regression fit of each calibration curve is required to have a relative standard deviation (RSD) of less than or equal to 15 % of the linear calibration function.

NOTE If the limiting value of the RSD of 15 % is exceeded, from the point of view of quality assurance, second-order curve fitting does not guarantee any significantly better adjustment. Only statistical tests such as the F-test fulfil these requirements by comparing linear/2nd order. That means that although the RSD value is exceeded, the calibration is linear.

8.5.2 Calibration standard solutions of PAHs

A PAH standard solution (20 µg/ml of each chemical for high concentration samples and 10 µg/ml of each chemical for low concentration samples) and a surrogate standard (20 µg/ml for high concentration samples and 5 µg/ml for low concentration samples) stock solution are prepared.

For PAHs, the calibration range suggested in Table 3 and Table 4 may have to be modified. When establishing a calibration curve for PAHs, the lower range should be set according to the instrument's sensitivity. A higher concentration may be used for the upper range to account for the generally high levels of PAHs normally found in samples.

Table 3 – Preparation of low concentrations of the calibration standard solution for GC-MS analysis

No.	Volume PAHs + surrogate ml (see 8.4.3 c))	Volume internal standard ml (see 8.4.4 c))	Final volume ml	<i>c</i> (PAHs) µg/l	<i>c</i> (surrogate) µg/l
1	0,02	0,01	10	20	20
2	0,05	0,01	10	50	50
3	0,1	0,01	10	100	100
4	0,2	0,01	10	200	200

Table 4 – Preparation of high concentrations of the calibration standard solution for GC-MS analysis

No.	Volume PAHs + surrogate ml (see 8.4.3 b))	Volume internal standard ml (see 8.4.4 c))	Final volume ml	<i>c</i> (PAHs) µg/ml	<i>c</i> (surrogate) µg/ml
1	0,25	0,01	10	0,5	0,5
2	0,5	0,01	10	1	1
3	1,0	0,01	10	2	2
4	2,0	0,01	10	4	5
5	5,0	0,01	10	10	10

The internal standard is used for the correction of the injection error. Therefore, the evaluation of the response factor or ratio is carried out by A/A_{IS} .

To produce the calibration straight lines, the response A/A_{IS} is plotted against the concentration ratio c/c_{IS} .

A linear regression is carried out using Equation (1):

$$\frac{A}{A_{IS}} = a \times \frac{c}{c_{IS}} + b \quad (1)$$

where

A is the peak area of PAHs or the surrogate in the calibration solution;

A_{IS} is the peak area of the internal standard;

c is the concentration of PAHs or the surrogate per congener (ng/ml);

c_{IS} is the concentration of the internal standard (ng/ml);

NOTE 1 It is common practice to set the internal standard concentration to 1 ng/ml for the internal standard methods when the amount and concentration of the internal standard added to the sample and calibrants prior to injection are the same.

a is the slope of the calibration curve;

b is the intercept on the y-axis of the calibration curve.

NOTE 2 A polynomial (e.g. second-order) regression can be utilized in the event that the relative standard deviation curve requirements cannot be achieved using linear regression. All quality control requirements are still in effect when using polynomial regression.

9 Calculation of PAH concentration

9.1 General

Only detected PAH compounds shall be included in a total summation.

When there are no PAHs detected in the sample, the total PAHs shall be reported as a function of the chemicals with the highest method detection limits. For example, if the method detection limit is 20 µg/kg for BaP, and no PAHs are found in the sample, the total PAHs shall be reported as less than 20 µg/kg.

Analytes detected below the limit of quantification (and above the limit of detection) shall be summed using the limit of quantification for the analyte detected. For example, if BaP is found above the limit of detection but below the limit of quantification, and if the limit of quantification is 100 µg/kg for BaP and no other PAHs are found above the limit of detection in the sample, the total PAHs shall be reported as 100 µg/kg.

9.2 Calculation

Quantify the samples using the calibration curve. The sum of each PAH concentration in the sample is calculated by Equation 2.

$$C_{\text{total}} = \frac{C_i \times V}{W} \times DF \quad (2)$$

where

C_{total} is the sum of each PAH concentration in the sample (µg/g);

C_i is the concentration of PAHs (ng/ml);

V is the final sample volume (ml);

W is the sample weight (g);

DF is the dilution factor.

10 Precision: repeatability and reproducibility

When the values of two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table 5 below, the absolute difference between the two test results obtained should not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international interlaboratory study PAHs (IIS10-PAHs) results in more than 5 % of cases.

When the values of two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited in Table 5 below, the absolute difference between the two results should not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis of interlaboratory study PAHs (IIS10-PAHs) results in more than 5 % of cases.

Table 5 – IIS10-PAHs repeatability and reproducibility

Parameter	Number of test result (N)	Mean value (m) mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Total PAHs	21	656	77,2	276,25
Total PAHs	27	270	23,4	180,54
Total PAHs	24	1 041	102,9	359,26
Total PAHs	20	89,07	19,96	54,80
Naphthalene	27	1,1	0,15	6,20
Naphthalene	27	0,8	0,16	5,98
Acenaphthylene	24	8,5	1,54	6,96
Acenaphthylene	24	2,5	0,36	8,22
Acenaphthene	24	72,0	9,79	44,58
Acenaphthene	24	29,4	4,22	16,26
Acenaphthene	23	8,2	1,32	6,36
Acenaphthene	27	1,8	0,77	3,19
Fluorene	24	65,3	7,81	37,03
Fluorene	24	29,6	4,26	15,05
Fluorene	24	30,6	8,30	12,25
Fluorene	24	6,1	2,89	13,13
Phenanthrene	24	72,1	8,67	45,58
Phenanthrene	27	31,7	3,06	20,41
Phenanthrene	21	196,1	14,95	84,32
Phenanthrene	27	16,0	14,98	31,43
Anthracene	24	71,7	7,96	50,14
Anthracene	24	33,0	3,37	20,18
Anthracene	27	57,5	6,91	30,62
Anthracene	27	5,2	3,31	11,98
Fluoranthene	24	76,5	9,02	53,44
Fluoranthene	24	33,8	4,31	23,64
Fluoranthene	21	185,1	13,57	95,51
Fluoranthene	24	14,9	3,74	13,22
Pyrene	24	73,2	8,56	50,65
Pyrene	24	33,5	3,54	25,20
Pyrene	24	139,8	12,57	77,23
Pyrene	24	31,4	5,05	20,16

Parameter	Number of test result (<i>N</i>)	Mean value (<i>m</i>) mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
Benzo[a]anthracene	18	78,0	11,34	34,13
Benzo[a]anthracene	21	28,5	5,35	22,72
Benzo[a]anthracene	24	71,9	8,86	15,50
Benzo[a]anthracene	21	1,6	0,39	0,86
Chrysene	25	2,3	2,86	18,86
Chrysene	25	1,1	1,04	8,62
Chrysene	24	74,6	10,01	24,37
Chrysene	24	2,5	0,55	3,18
Benzo[b]fluoranthene	20	58,3	9,72	11,73
Benzo[b]fluoranthene	20	2,9	0,48	8,15
Benzo[j]fluoranthene	20	0,1	0,00	0,82
Benzo[j]fluoranthene	20	0,1	0,00	0,82
Benzo[j]fluoranthene	20	22,8	6,49	12,81
Benzo[j]fluoranthene	20	0,5	0,15	1,13
Benzo[k]fluoranthene	23	0,1	0,00	1,08
Benzo[k]fluoranthene	23	0,1	0,00	1,06
Benzo[k]fluoranthene	23	25,3	4,11	6,25
Benzo[k]fluoranthene	23	0,6	0,32	1,39
Benzo[e]pyrene	24	0,0	0,00	0,00
Benzo[e]pyrene	24	0,0	0,00	0,00
Benzo[e]pyrene	22	48,3	6,26	21,37
Benzo[e]pyrene	19	3,1	0,80	2,72
Benzo[a]pyrene	27	66,5	12,43	39,57
Benzo[a]pyrene	24	30,4	4,97	19,24
Benzo[a]pyrene	24	51,7	7,44	15,60
Benzo[a]pyrene	24	2,3	0,69	1,85
Indeno[1,2,3cd]pyrene	27	0,1	0,00	1,47
Indeno[1,2,3cd]pyrene	27	0,1	0,01	1,45
Indeno[1,2,3cd]pyrene	23	35,6	6,80	21,34
Indeno[1,2,3cd]pyrene	23	2,6	0,44	7,83
Dibenzo[a,h]anthracene	24	0,2	0,09	2,19
Dibenzo[a,h]anthracene	24	0,3	0,12	2,59
Dibenzo[a,h]anthracene	23	9,9	2,07	5,85
Dibenzo[a,h]anthracene	24	0,3	0,24	1,83
Benzo[ghi]perylene	27	0,1	0,00	1,20
Benzo[ghi]perylene	27	0,1	0,00	1,17
Benzo[ghi]perylene	24	39,7	9,24	18,51
Benzo[ghi]perylene	27	7,3	1,88	7,66

Key*N*: number of test results taken into calculation*m*: mean value in mg/kg*r*: repeatability*R*: reproducibility

See Annex B (Table B.1) for supporting data.

11 Quality assurance and control

11.1 Performance

The following steps are taken for the quality control:

One reagent blank shall be extracted with each sequence of samples. The reagent blank is 20 ml (40 ml amber vessel for ultrasonic extraction) or 5 ml (250 ml round-bottomed flask for Soxhlet extraction) of only solvent taken through the entire extraction procedure according to 8.2.1 or 8.2.2. The concentration of any PAH compounds found in the method blank shall be less than the method detection limits (see 11.2) for each compound.

- a) After every tenth sample run and at the end of each sample set, analyse a continuing calibration check standard (CCC). A CCC is an unextracted mid-range calibrant that is analysed as a sample. The percent recovery for each congener shall be between 70 % and 130 %. If the percent recovery for any congener in the CCC standard falls outside of this range, the CCC standard should be reinjected within 12 h. If the recovery is still out of range after re-injection of the CCC standard, the analysis is stopped and maintenance shall be performed on the system to return it to optimal operating conditions. All samples injected before the last successful CCC standard may be reported, but all samples after the failing CCC standard shall be re-analysed with a new calibration.
- b) The surrogate recovery shall be monitored for each sample. Percent (%) surrogate recovery shall be calculated by the following formula:

$$SR = \frac{ms}{ss} \times 100 \quad (3)$$

where

SR is the surrogate recovery, as a percentage (%);

ms is the total mass (µg) of surrogate measured in the final sample solution;

ss is the total mass (µg) of spiked surrogate in the sample.

Acceptable surrogate recovery shall be between 70 % and 130 %. If the surrogate recovery for any sample is outside of these limits, the sample shall be re-analysed. If, after re-analysis, the surrogate recovery is not within these limits, the sample shall be re-extracted and re-analysed.

From the results of the calibrants (according to Table 3 and Table 4), calculate the average response (peak area) for the internal standard. The internal standard (IS) response for each sample shall be monitored throughout the analysis and compared with the average. If, at any point in the analysis, the IS response fluctuates below 50 % or above 150 % of the average, the sample is deemed out of control and shall be re-analysed. If the IS response is still out of range, check the results of the duplicate extract. If both are out of range and biased in the same direction, report data as suspect due to matrix effects.

A solvent blank run between each injection is recommended in order to be certain that there is no analyte carry-over from sample to sample. This is particularly important when samples containing high levels of PAHs and/or potentially interfering PAHs are analysed.

11.2 Limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ)

A limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) study shall be completed before conducting testing and each time there is a significant change in the method or instrument type. The LOD or MDL is most appropriately determined experimentally by performing replicate, independent measurements on low-level or fortified sample matrices (e.g. plastic) carried out

through the entire test procedure, including extraction. A minimum of six replicates and analyte concentrations of three to five times the estimated LOD or MDL shall be performed for this analysis. The complete LOD or MDL for an entire test procedure is determined by multiplying the standard deviation of the replicates by an appropriate factor. IUPAC recommends a factor of three for a minimum of six replicates, whilst US EPA utilizes a one-sided confidence interval with the multiplier equal to Student's t value chosen for the number of replicates and the level of confidence (e.g. $t = 3,36$ for six replicates for 99 % confidence).

- a) Mill approximately 0,5 g of suitable polymer from a pure source known not to contain PAHs or other compounds that may interfere with the analysis.
- b) Weigh out 100 mg of the milled polymer and place it in a new extraction tool. Repeat this step six more times.
- c) Place the extraction thimble in the Soxhlet extraction or ultrasonic apparatus.
- d) Spike the thimble with 0,1 ml of each PAH (1 g/ml) (8.4.3 k)) and 10 µl surrogate standard (50 g/ml) (8.4.5 d)) stock solution approximating the concentration of the lowest concentration calibrant.
- e) Use the procedure (extraction according to 8.2.1 or 8.2.2) to extract each of the samples. Analyse accordingly.

The percent recovery of each congener shall be between 70 % and 130 %. If the recovery is above or below these limits, the analysis shall be repeated. If the recovery is outside of these limits a second time, the entire extraction and analysis procedure shall be repeated.

Each congener shall have a calculated LOQ of less than 0,2 mg/kg. If the calculated LOQ for any of the congeners is above these limits, the procedure, extraction and analysis shall be repeated for that/those congener(s).

The limits of quantification (LOQ) for each congener shall be, at a minimum, three times the respective LOD or MDL. Unlike the LOD or MDL, which relates to detection only, the limit of quantification (LOQ) is a concentration that can be accurately quantified for a given compound.

If the required LOD or MDL cannot be met, a concentration step can be added to the extraction procedure. Since the concentration step will also increase the resin concentration in the extract, a clean-up step is also recommended for each sample. This will extend the life of the column and reduce the frequency of instrument maintenance. If the concentration and clean-up steps are used in the analysis, they should also be used for the LOD or MDL samples.

12 Test report

For the purposes of this document, IEC 62321-1:2013, 4.8 (Test report) shall apply.

Annex A (informative)

Additional GC-MS conditions

A.1 Instrumental parameters for GC-MS

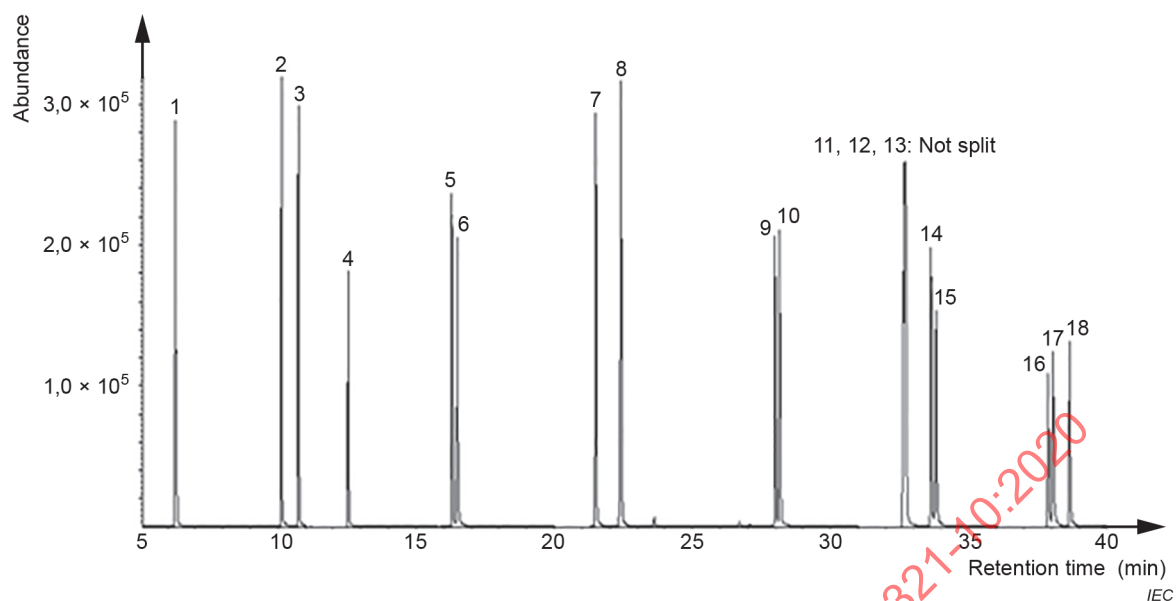
Table A.1 – Instrument parameters for GC-MS

GC parameters	
Injection volume	1,0 µl
Injection temperature	280 °C
Injection mode	Splitless
Injector liner	Split/Splitless liner (ID: 4 mm, single tap, with glass wool)
Column	DB-EUPAH, (20 m × 0,18 mm × 0,14 µm), capillary column
Carrier gas	Helium: 1,0 ml/min (constant flow)
Oven temperature	Initial: 50 °C for 1 min Ramp 1: 10 °C/min up to 200 °C for 0 min Ramp 2: 7 °C/min up to 250 °C for 2 min Ramp 3: 3 °C/min up to 300 °C for 5 min
Transfer line temperature	280 °C, direct
MS parameters	
Solvent holding	5 min
EM offset (relative voltage)	1 500 V
MS quadrupole temperature	150 °C (maximum: 200 °C)
MS source temperature	230 °C (maximum: 250 °C)
Scan range	50 amu to 550 amu
Sampling rate	2
Acquisition mode	Scan/SIM mode
Threshold	150

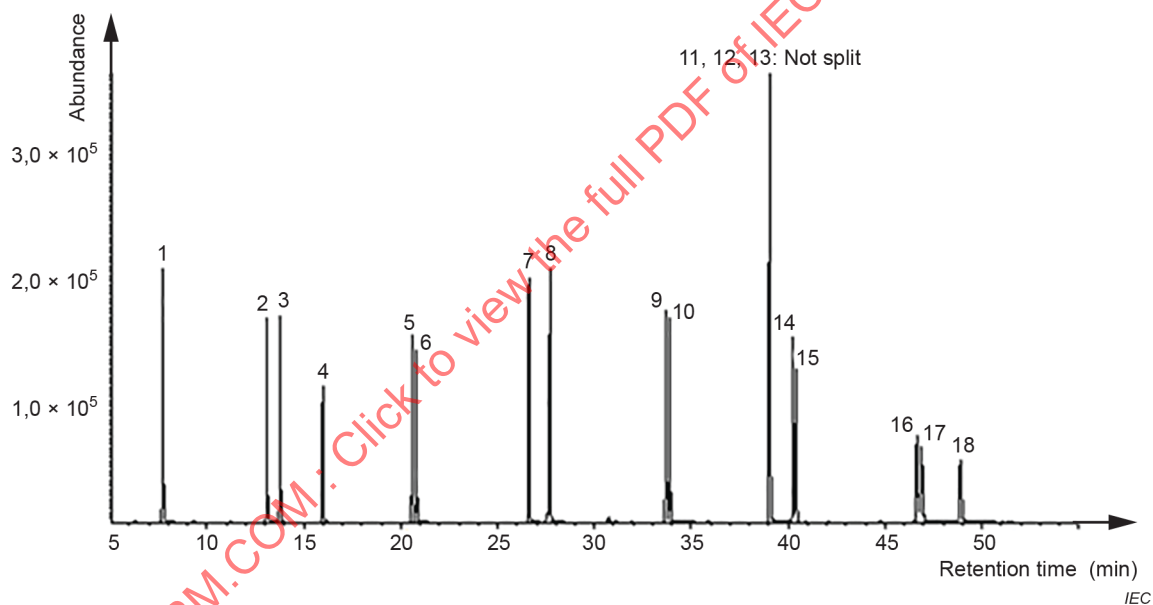
A.2 Examples of suitable column and its separation results for PAHs

Table A.2 – Examples of suitable column and its separation results for PAHs

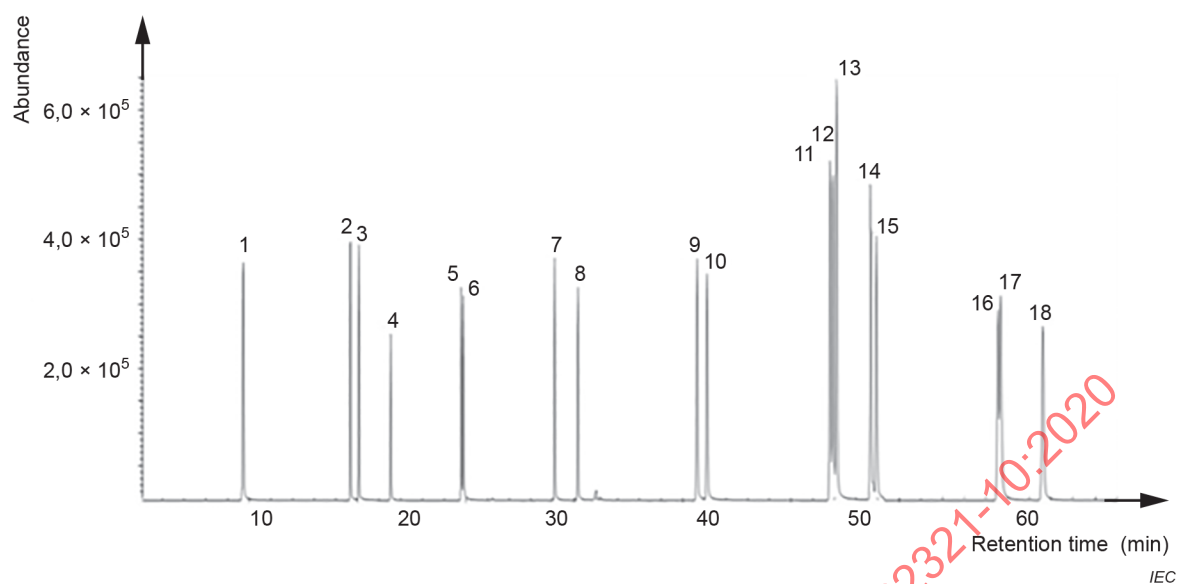
GC-MS PAHs column	DB-5MS	HT8	DB-EUPAH	ZB-PAH
Specification	Length 30 m: inner diameter 0,25 mm: film thickness 0,25 µm	Length 25 m: inner diameter 0,22 mm: film thickness 0,25 µm	Length 20 m: inner diameter 0,18 mm: film thickness 0,14 µm	Length 20 m: inner diameter 0,18 mm: film thickness 0,14 µm
Injection volume	1,0 µl	1,0 µl	1,0 µl	1,0 µl
Injection temperature	280 °C	280 °C	280 °C	290 °C
Injection mode	Splitless	Splitless	Splitless	Splitless
Injection liner	Split/Splitless liner	Split/Splitless liner	Split/Splitless liner	Split/Splitless liner
Carrier gas	Helium	Helium	Helium	Helium
Gas flow	1,0 ml/min (Constant flow)	1,0 ml/min (Constant flow)	1,0 ml/min (Constant flow)	1,0 ml/min (Constant flow)
Oven temperature	Initial (60 °C for 2 min) Ramp 1: 10 °C/min up to 200 °C for 0 min Ramp 2: 7 °C/min up to 250 °C for 2 min Ramp 3: 3 °C/min up to 300 °C for 15 min	Initial (60 °C for 2 min) Ramp 1: 10 °C/min up to 200 °C for 0 min Ramp 2: 7 °C/min up to 250 °C for 2 min Ramp 3: 3 °C/min up to 300 °C for 15 min	Initial (50 °C for 1 min) Ramp 1: 10 °C/min up to 200 °C for 0 min Ramp 2: 7 °C/min up to 250 °C for 2 min Ramp 3: 5 °C/min up to 300 °C for 30 min	Initial (120 °C for 1 min) Ramp 1: 10 °C/min up to 200 °C for 8 min Ramp 2: 11 °C/min up to 270 °C for 0,5 min Ramp 3: 2 °C/min up to 300 °C for 30 min
MS transfer temperature	280 °C	280 °C	280 °C	280 °C
Acquisition mode	Scan mode (50 amu to 550 amu)	Scan mode (50 amu to 550 amu)	Scan mode (50 amu to 550 amu)	Scan mode (50 amu to 550 amu)



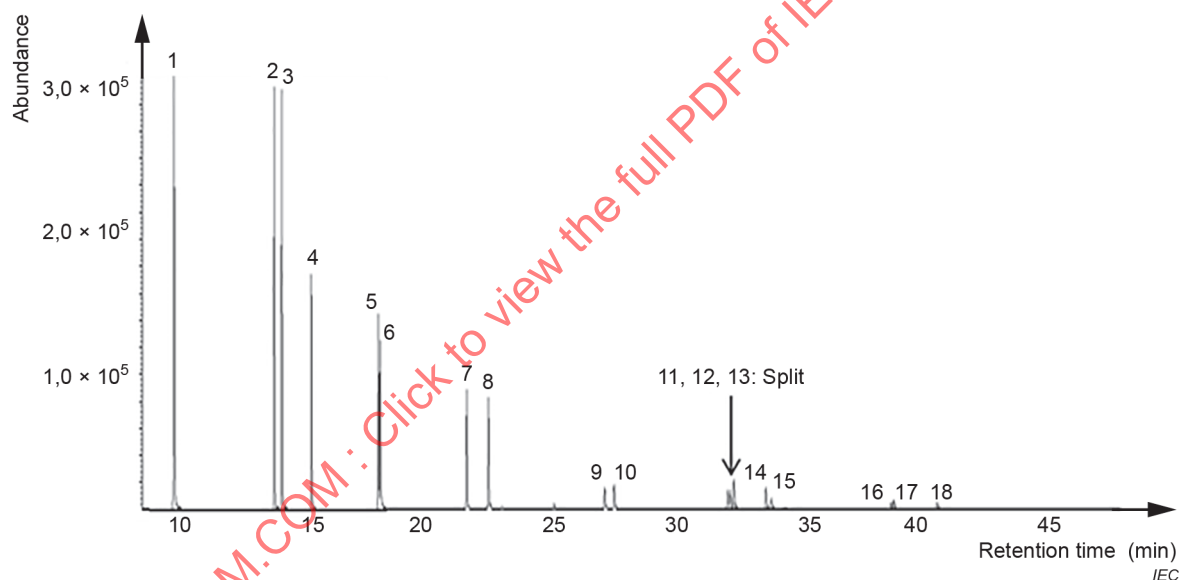
a) Separation result of the DB-5MS (30 m) for 18 PAHs



b) Separation result of the HT8 (25 m) for 18 PAHs



c) Separation result of the DB-EUPAH (20 m) for 18 PAHs



d) Separation result of the ZB-PAH (20 m) for 18 PAHs

Figure A.1 – Examples of total ion chromatograms of PAHs for each suitable PAH column, naphthalene to benzo[ghi]perylene

Table A.3 – Information of each PAH substance and numbers of aromatic rings

1	Naphthalene (2) ^a	7	Fluoranthene (3,5)	13	Benzo[k]fluoranthene (4,5)
2	Acenaphthylene (2,5)	8	Pyrene (4)	14	Benzo[a]pyrene (5)
3	Acenaphthene (2,5)	9	Benzo[a]anthracene (4)	15	Benzo[e]pyrene (5)
4	Fluorene (2,5)	10	Chrysene (4)	16	Indeno[1,2,3-cd]pyrene (5,5)
5	Phenanthrene (3)	11	Benzo[b]fluoranthene (4,5)	17	Dibenzo[a,h]anthracene (5)
6	Anthracene (3)	12	Benzo[j]fluoranthene (4,5)	18	Benzo[ghi]perylene (6)

^a(): number of aromatic rings.

Annex B (informative)

Results of international interlaboratory study of PAHs (IIS10-PAHs)

Table B.1 – Statistical data for GC-MS

Technique	Sample	Parameter	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>N</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg	<i>p</i>	Outlier labs
GC-MS	IIS10-A01	Naphthalene	0	0	27	0,04	0,11	0,05	0,14	10	0
	IIS10-B02	Naphthalene	0	0	27	0,04	0,11	0,07	0,21	10	0
	IIS10-C03	Naphthalene	1,1	0	27	0,05	0,15	2,22	6,2	10	0
	IIS10-D04	Naphthalene	0,8	0	27	0,06	0,16	2,14	5,98	10	0
	IIS10-A01	Acenaphthylene	0	0	19	0	0	0	0	7	3
	IIS10-B02	Acenaphthylene	0	0	19	0	0	0	0	7	3
	IIS10-C03	Acenaphthylene	8,5	11,4	24	0,55	1,54	2,48	6,96	9	1
	IIS10-D04	Acenaphthylene	2,5	0	24	0,13	0,36	2,93	8,22	9	1
	IIS10-A01	Acenaphthene	72	96	24	3,5	9,79	15,92	44,58	9	1
	IIS10-B02	Acenaphthene	29,4	37,2	24	1,51	4,22	5,81	16,26	9	1
	IIS10-C03	Acenaphthene	8,2	16	23	0,47	1,32	2,27	6,36	8	2
	IIS10-D04	Acenaphthene	1,8	0	27	0,27	0,77	1,14	3,19	10	0
	IIS10-A01	Fluorene	65,3	97	24	2,79	7,81	13,22	37,03	9	0
	IIS10-B02	Fluorene	29,6	38,2	24	1,52	4,26	5,38	15,05	9	0
	IIS10-C03	Fluorene	30,6	47,2	24	2,96	8,3	4,37	12,25	9	0
	IIS10-D04	Fluorene	6,1	0	24	1,03	2,89	4,69	13,13	9	0
	IIS10-A01	Phenanthrene	72,1	113	24	3,1	8,67	16,28	45,58	9	1
	IIS10-B02	Phenanthrene	31,7	41,7	27	1,09	3,06	7,29	20,41	10	0
	IIS10-C03	Phenanthrene	196,1	221,2	21	5,34	14,95	30,12	84,32	8	2
	IIS10-D04	Phenanthrene	16	0	27	5,35	14,98	11,22	31,43	10	0
	IIS10-A01	Anthracene	71,7	109	24	2,84	7,96	17,91	50,14	9	1
	IIS10-B02	Anthracene	33	39,5	24	1,2	3,37	7,21	20,18	9	1
	IIS10-C03	Anthracene	57,5	57	27	2,47	6,91	10,94	30,62	10	0
	IIS10-D04	Anthracene	5,2	0	27	1,18	3,31	4,28	11,98	10	0
	IIS10-A01	Fluoranthene	76,5	119	24	3,22	9,02	19,08	53,44	9	1
	IIS10-B02	Fluoranthene	33,8	41,5	24	1,54	4,31	8,44	23,64	9	1
	IIS10-C03	Fluoranthene	185,1	208	21	4,85	13,57	34,11	95,51	8	2
	IIS10-D04	Fluoranthene	14,9	0	24	1,34	3,74	4,72	13,22	9	1
	IIS10-A01	Pyrene	73,2	111	24	3,06	8,56	18,09	50,65	9	1
	IIS10-B02	Pyrene	33,5	40,9	24	1,27	3,54	9	25,2	9	1
	IIS10-C03	Pyrene	139,8	168,7	24	4,49	12,57	27,58	77,23	9	1
	IIS10-D04	Pyrene	31,4	0	24	1,8	5,05	7,2	20,16	9	1
	IIS10-A01	Benzo[a]anthracene	78	116	18	4,05	11,34	12,19	34,13	7	2
	IIS10-B02	Benzo[a]anthracene	28,5	42,6	21	1,91	5,35	8,11	22,72	8	1
	IIS10-C03	Benzo[a]anthracene	71,9	102,1	24	3,16	8,86	5,53	15,5	9	0
	IIS10-D04	Benzo[a]anthracene	1,6	1	21	0,14	0,39	0,31	0,86	8	1
	IIS10-A01	Chrysene	2,3	0	25	1,02	2,86	6,73	18,86	9	1
	IIS10-B02	Chrysene	1,1	0	25	0,37	1,04	3,08	8,62	9	1
	IIS10-C03	Chrysene	74,6	105,2	24	3,57	10,01	8,7	24,37	9	1
	IIS10-D04	Chrysene	2,5	2,7	24	0,2	0,55	1,13	3,18	9	1
	IIS10-A01	Benzo[b]fluoranthene	0	0	20	0	0	0,06	0,18	7	2
	IIS10-B02	Benzo[b]fluoranthene	0	0	20	0	0	0,06	0,18	7	2

Technique	Sample	Parameter	m mg/kg	v mg/kg	N	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg	p	Outlier labs
	IIS10-C03	Benzo[b]fluoranthene	58,3	0	20	3,47	9,72	4,19	11,73	7	2
	IIS10-D04	Benzo[b]fluoranthene	2,9	0	20	0,17	0,48	2,91	8,15	7	2
	IIS10-A01	Benzo[j]fluoranthene	0,1	0	20	0	0	0,29	0,82	7	2
	IIS10-B02	Benzo[j]fluoranthene	0,1	0	20	0	0	0,29	0,82	7	2
	IIS10-C03	Benzo[j]fluoranthene	22,8	0	20	2,32	6,49	4,57	12,81	7	2
	IIS10-D04	Benzo[j]fluoranthene	0,5	0	20	0,05	0,15	0,4	1,13	7	2
	IIS10-A01	Benzo[k]fluoranthene	0,1	0	23	0	0	0,39	1,08	8	2
	IIS10-B02	Benzo[k]fluoranthene	0,1	0	23	0	0	0,38	1,06	8	2
	IIS10-C03	Benzo[k]fluoranthene	25,3	32,5	23	1,47	4,11	2,23	6,25	8	2
	IIS10-D04	Benzo[k]fluoranthene	0,6	0	23	0,11	0,32	0,5	1,39	8	2
	IIS10-A01	Benzo[e]pyrene	0	0	24	0	0	0	0	9	0
	IIS10-B02	Benzo[e]pyrene	0	0	24	0	0	0	0	9	0
	IIS10-C03	Benzo[e]pyrene	48,3	63	22	2,23	6,26	7,63	21,37	8	1
	IIS10-D04	Benzo[e]pyrene	3,1	1,6	19	0,28	0,8	0,97	2,72	7	2
	IIS10-A01	Benzo[a]pyrene	66,5	115	27	4,44	12,43	14,13	39,57	10	0
	IIS10-B02	Benzo[a]pyrene	30,4	41,1	24	1,77	4,97	6,87	19,24	9	1
	IIS10-C03	Benzo[a]pyrene	51,7	80,8	24	2,66	7,44	5,57	15,6	9	1
	IIS10-D04	Benzo[a]pyrene	2,3	1,6	24	0,24	0,69	0,66	1,85	9	1
	IIS10-A01	Indeno[1,2,3cd]pyrene	0,1	0	27	0	0	0,53	1,47	10	0
	IIS10-B02	Indeno[1,2,3cd]pyrene	0,1	0	27	0	0,01	0,52	1,45	10	0
	IIS10-C03	Indeno[1,2,3cd]pyrene	35,6	58,4	23	2,43	6,8	7,62	21,34	8	2
	IIS10-D04	Indeno[1,2,3cd]pyrene	2,6	0	23	0,16	0,44	2,8	7,83	8	2
	IIS10-A01	Dibenzo[a,h]anthracene	0,2	0	24	0,03	0,09	0,78	2,19	9	0
	IIS10-B02	Dibenzo[a,h]anthracene	0,3	0	24	0,04	0,12	0,93	2,59	9	0
	IIS10-C03	Dibenzo[a,h]anthracene	9,9	13	23	0,74	2,07	2,09	5,85	8	1
	IIS10-D04	Dibenzo[a,h]anthracene	0,3	0	24	0,09	0,24	0,65	1,83	9	0
	IIS10-A01	Benzo[ghi]perylene	0,1	0	27	0	0	0,43	1,2	10	0
	IIS10-B02	Benzo[ghi]perylene	0,1	0	27	0	0	0,42	1,17	10	0
	IIS10-C03	Benzo[ghi]perylene	39,7	53	24	3,3	9,24	6,61	18,51	9	1
	IIS10-D04	Benzo[ghi]perylene	7,3	0	27	0,67	1,88	2,73	7,66	10	0
	IIS10-A01	sum of 3 PAHs	0,2	0	24	0	0	0,71	1,98	9	0
	IIS10-B02	sum of 3 PAHs	0,2	0	24	0,02	0,05	0,69	1,94	9	0
	IIS10-C03	sum of 3 PAHs	107,5	141,1	23	5,93	16,6	7,86	21,99	8	1
	IIS10-D04	sum of 3 PAHs	3	1,2	21	0,24	0,67	1,23	3,44	8	1
	IIS10-A01	sum of 18 PAHs	656	876	21	27,6	77,2	98,66	276,25	8	2
	IIS10-B02	sum of 18 PAHs	270	322,7	27	8,3	23,4	64,48	180,54	10	0
	IIS10-C03	sum of 18 PAHs	1 041	1 289,40	24	36,8	102,9	128,31	359,26	9	1
	IIS10-D04	sum of 18 PAHs	89,07	8,1	20	7,13	19,96	19,57	54,8	7	2

Key m : general mean of the test property in mg/kg v : expected value in mg/kg N : number of test results taken into calculation $s(r)$: repeatability standard deviation r : repeatability $s(R)$: reproducibility standard deviation R : reproducibility p : number of laboratories taken into calculation

Annex C (informative)

Labware cleaning procedure for PAH testing

C.1 With the use of furnace (non-volumetric glassware only)

- a) Obvious loose contamination shall be removed mechanically from the glassware before starting the cleaning procedure, for example by brushing or shaking with water (if necessary, containing pieces of filter paper). If the solvent leaving the glassware gives off a pungent or bad smell, put the glassware in the fume hood until all the smell has gone.
- b) Completely immerse the glassware in an aqueous solution of a soap-less detergent (the inner areas of the glassware shall be nearly filled with an aqueous solution of a soap-less detergent) for at least 4 h to loosen any particulates.
- c) Scrub the glassware gently with the aid of a brush and shake it vigorously with the solution.
- d) Rinse the glassware with plenty of tap water to remove all traces of detergent and then with acetone.
- e) Arrange the non-volumetric glassware (e.g. beaker, round/flat bottom flask, vials) orderly into a furnace and then switch on the furnace and burn the glassware under 400 °C to 500 °C, for 4 h or overnight. (Never put volumetric glassware into the furnace).
- f) When time is up, switch off the furnace and allow it to cool to room temperature.
WARNING Do not open the furnace immediately, or you could burn yourself.
- g) Take out the glassware from the furnace and store the glassware in a clean, solid and well labelled cabinet to minimize unnecessary exposure.
- h) When using the laboratory glassware washer, load the non-volumetric glassware into the proper insert and then place the glassware in the basket. Put the basket into the washer. Use the appropriate programme stored for removing organic residues in the washer to clean the glassware. If there is still residue or something sticking on the surface of the glassware, perform steps C.1 e) to C.1 g) again.

C.2 Without the use of furnace (glassware and plastic-ware)

- a) Obvious loose contamination shall be removed mechanically from the glassware and plastic-ware before starting the cleaning procedure, for example by brushing or shaking with water (if necessary containing pieces of filter paper). If the solvent leaving the labware gives off a pungent or bad smell, put the glassware in the fume hood until all the smell has gone.
- b) Completely immerse the labware in an aqueous solution of a soap-less detergent (the inner areas of the glassware shall be nearly filled with an aqueous solution of a soap-less detergent) for at least 4 h to loosen any particulates.
- c) Scrub the labware gently with the aid of a brush and shake it vigorously with the solution.
- d) Rinse the labware with plenty of tap water to remove all traces of detergent and then with acetone.
- e) Immerse the labware in an acid bath (5 % nitric acid) completely for at least 8 h or overnight.
- f) Scrub the labware again as in step c) and rinse it with water (5 h) and acetone.
- g) Place the glassware – except volumetric glassware (e.g. volumetric flask, pipette, burette) into a drying oven until all dry. (For volumetric glassware, air-drying is more appropriate).
- h) Store the labware in a clean, solid and well labelled cabinet or stand or rack to minimize unnecessary exposure.
- i) When using the laboratory glassware washer, load the glassware into the proper insert and then place the glassware in the basket. Place the basket into the washer. Use the appropriate cleaning programme for removing organic residues in the washer to clean the glassware. If there is still residue or something sticking on the surface of the glassware, Then perform steps C.2 b) to C.2 e) again.

C.3 Estimation of cleanness of the inner areas of volumetric glassware

To confirm that a glass apparatus has been satisfactorily cleaned, observe its behaviour while adding or removing liquid. For graduated vessels intended to deliver specific volume(s), begin slowly by filling with liquid below the highest volume marking and stop above the marking. The rising liquid meniscus shall not change shape (e.g. it shall be uniform at its edges). Likewise, after overfilling, withdraw a little liquid. The surface of the glass above shall remain uniformly wetted and the meniscus shall not deform at its edges but rather merge gradually onto the wall of the vessel. With experience, an observer is able to recognize the shape of a contaminated meniscus in relation to its diameter.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-10:2020

Bibliography

- [1] ISO 13877, *Soil quality – Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons-Method using high-performance liquid chromatography*
- [2] ISO 17993, *Water quality – Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction*
- [3] ISO 18287, *Soil quality – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)*
- [4] EPA Method 610, *Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater*
- [5] AfPS-GS-2014-01-PAK, *Testing and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the course of awarding the GS mark*
- [6] KS M 9721, *Determination of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in polymer materials*
- [7] Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2 (R1), Current Step 4 version, International Conference on Harmonization Guidance
- [8] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 8270c:1996: *Semivolatile organic compounds by gas chromatography and mass spectrometry*
- [9] COMMISSION REGULATION (EU) No 1272/2013 of 6 December 2013, amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards polycyclic aromatic hydrocarbons

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-10:2020

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	34
INTRODUCTION.....	36
1 Domaine d'application	37
2 Références normatives	37
3 Termes, définitions et abréviations	38
3.1 Termes et définitions	38
3.2 Abréviations.....	38
4 Principe	38
5 Réactifs et matériaux.....	39
6 Appareils	39
7 Échantillonnage	40
8 Procédure.....	41
8.1 Instructions générales pour l'analyse	41
8.2 Préparation de l'échantillon.....	41
8.2.1 Extraction par ultrasons	41
8.2.2 Extraction Soxhlet	41
8.2.3 Nettoyage des échantillons	42
8.3 Paramètres instrumentaux	42
8.4 Étalons	43
8.4.1 Généralités.....	43
8.4.2 Solution mère	43
8.4.3 Préparation de l'étalon.....	44
8.4.4 Étalon interne	45
8.4.5 Étalon succédané	46
8.5 Étalonnage	46
8.5.1 Généralités.....	46
8.5.2 Solutions étalons de HAP	46
9 Calcul de la concentration des HAP	48
9.1 Généralités	48
9.2 Calcul	48
10 Précision: répétabilité et reproductibilité	48
11 Assurance et contrôle de la qualité	51
11.1 Performance	51
11.2 Limite de détection (LOD) ou limite de détection de la méthode (MDL) et limite de quantification (LOQ).....	52
12 Rapport d'essai	52
Annexe A (Informative) Conditions GC-MS supplémentaires	53
A.1 Paramètres instrumentaux pour GC-MS	53
A.2 Exemples de colonne appropriée et de ses résultats de séparation pour les HAP.....	54
Annexe B (informative) Résultats de l'étude internationale interlaboratoires sur les HAP (IIS10-PAHs)	57
Annexe C (informative) Procédure de nettoyage du matériel de laboratoire pour les essais de HAP	59
C.1 En utilisant un four (matériel en verre non volumétrique uniquement)	59
C.2 Sans utiliser de four (matériel en verre et en plastique)	59

C.3 Détermination de la propreté des zones internes du matériel en verre volumétrique	60
Bibliographie.....	61

Figure A.1 – Exemples de chromatogrammes d'ionisation totale des HAP (naphtalène à benzo[ghi]pérylène) pour chaque colonne adaptée aux HAP	56
--	----

Tableau 1 – La liste des masses de référence pour la quantification des HAP	43
Tableau 2 – Liste non exhaustive de substances chimiques d'étalonnage disponibles dans le commerce et considérées comme appropriées pour la présente analyse	44
Tableau 3 – Préparation de faibles concentrations de la solution étalon pour l'analyse par GC-MS	47
Tableau 4 – Préparation de fortes concentrations de la solution étalon pour l'analyse par GC-MS	47
Tableau 5 – Répétabilité et reproductibilité IIS10-PAHs	49
Tableau A.1 – Paramètres instrumentaux pour GC-MS	53
Tableau A.2 – Exemples de colonne appropriée et de ses résultats de séparation pour les HAP	54
Tableau A.3 – Informations sur chaque substance HAP et le nombre de noyaux aromatiques	56
Tableau B.1 – Données statistiques pour GC-MS.....	57

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-10:2020

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES
DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –****Partie 10: Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans
les polymères et les produits électroniques par chromatographie
en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)****AVANT-PROPOS**

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

La Norme internationale IEC 62321-10 a été établie par le comité d'études 111 de l'IEC: Normalisation environnementale pour les produits et les systèmes électriques et électroniques.

Le texte de cette Norme internationale est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
111/575/FDIS	111/580/RVD

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

Ce document a été rédigé selon les Directives ISO/IEC, Partie 2.

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

Le comité a décidé que le contenu de ce document ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de l'IEC sous «<http://webstore.iec.ch>» dans les données relatives au document recherché. À cette date, le document sera

- reconduit,
- supprimé,
- remplacé par une édition révisée, ou
- amendé.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-10:2020

INTRODUCTION

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

L'utilisation de certaines substances (par exemple le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et les diphenyléthers polybromés (PBDE)) dans les produits électrotechniques est une source d'inquiétude dans la législation régionale actuelle et en cours de préparation.

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

Cette première édition de l'IEC 62321-10 introduit un nouveau sujet concernant les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans la série IEC 62321.

AVERTISSEMENT – Il convient que l'utilisateur du présent document connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Le présent document n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur du présent document d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-10:2020

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 10: Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les polymères et les produits électroniques par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC 62321 spécifie une méthode normative de détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les polymères des produits électrotechniques. Ces HAP se trouvent surtout dans les éléments en plastique et en caoutchouc de nombreux articles grand public. Ils sont présents sous forme d'impuretés dans certaines des matières premières entrant dans la fabrication de ces articles, notamment dans les huiles de dilution et le noir de carbone. Les HAP ne sont pas ajoutés intentionnellement aux articles et ne remplissent aucune fonction spécifique en tant que composants des éléments en plastique ou en caoutchouc.

La méthode d'essai chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS - *gas chromatography-mass spectrometry*) convient à la détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Ces méthodes d'essai ont été évaluées pour utilisation sur des plastiques et des caoutchoucs. Elles ont en outre été évaluées pour l'ABS (acrylonitrile butadiène styrène) allant de 37,2 mg/kg à 119 mg/kg de HAP spécifiques et pour des caoutchoucs allant de 1 mg/kg à 221,2 mg/kg de HAP spécifiques.

AVERTISSEMENT – Le présent document n'a pas pour but de traiter tous les problèmes éventuels de sécurité liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur du présent document d'établir, avant de l'utiliser, des pratiques d'hygiène et de sécurité appropriées et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires.

Cette norme horizontale est essentiellement destinée à l'usage des comités d'études dans l'élaboration des normes, conformément aux principes établis dans le Guide IEC 108.

Une des responsabilités d'un comité d'études est, partout où cela est possible, de se servir des normes horizontales lors de l'élaboration de ses publications. Le contenu de cette norme horizontale ne s'applique pas, à moins qu'il ne soit spécifiquement désigné ou inclus dans les publications concernées.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

IEC 62321-1:2013, *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques - Partie 1: Introduction et présentation*

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

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

3 Termes, définitions et abréviations

3.1 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <http://www.iso.org/obp>

3.2 Abréviations

ABS	acrylonitrile butadiène styrène
CCC	continuing calibration check standard (étalon de vérification continue de l'étalonnage)
EI	electron ionization (ionisation par impact électronique)
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry (chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse)
IS	internal standard (étalon interne)
UICPA	Union internationale de chimie pure et appliquée
LOD	limit of detection (limite de détection)
LOQ	limit of quantification (limite de quantification)
MDL	method detection limit (limite de détection de la méthode)
HAP	hydrocarbure aromatique polycyclique
PBDE	polybrominated diphenyl ether (diphényléther polybromé)
CQ	contrôle de la qualité
RSD	relative standard deviation (écart-type relatif)
SIM	selected ion monitoring (suivi d'un ion unique ou de plusieurs ions sélectionnés)
TICS	tentatively identified compounds (composés identifiés provisoirement)
US EPA	United States Environmental Protection Agency (agence américaine pour la protection de l'environnement)

4 Principe

Les composés HAP sont quantitativement déterminés au moyen d'une extraction par ultrasons ou d'une extraction Soxhlet suivie d'une chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS), en utilisant le suivi d'un ion unique ou de plusieurs ions sélectionnés (SIM).

5 Réactifs et matériaux

Utiliser, dans la mesure du possible, des réactifs de qualité analytique, ou mieux. N'utiliser que des réactifs ayant une concentration négligeable de HAP et vérifier par des déterminations à blanc et, si nécessaire, appliquer des étapes de nettoyage supplémentaires (pour les étalons, voir 8.4):

- a) Dichlorométhane (qualité GC ou supérieure).
- b) Hélium (pureté supérieure à une fraction volumique de 99,999 %).
- c) Gel de silice (pureté supérieure à une fraction massique de 99 %).
- d) Toluène (qualité GC ou supérieure).

NOTE 1 Les étalons sont acceptables lorsqu'un spectromètre de masse de type quadripolaire est utilisé. Un spectromètre de masse à haute résolution exige l'utilisation d'autres substances étalons appropriées ayant une masse et un temps d'élution similaires à ceux de l'analyte (voir 8.4). D'autres concentrations de solutions mères peuvent être utilisées à condition que les concentrations de solutions étalons indiquées en 8.5.2 puissent être atteintes.

- e) Sulfate de sodium (pureté supérieure à une fraction massique de 99 %).
- f) Étalons succédanés et internes:
 - étalon interne (pour corriger les erreurs d'injection conformément à 8.4.2 a)), (par exemple naphthalène-d8, pyrène-d10, anthracène-d10, phénanthrène-d10, benzo(a)pyrène-d12, pérylène-d12 ou triphénylbenzène);

NOTE 2 Au moins trois étalons internes sont utilisés de préférence pour être mélangés avec du toluène comme agent d'extraction.

- étalon succédané (pour surveiller la récupération de l'analyte conformément à 8.4.2 b)), (par exemple, chrysène-d12 ou p-terphényle-d14).
- g) Éther de pétrole (pureté supérieure à une fraction massique de 99 %).
- h) Eau (Qualité 1 spécifiée dans l'ISO 3696, utilisée pour la préparation de matériel de laboratoire et autres).

6 Appareils

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) Membrane filtrante en PTFE (polytétrafluoréthylène) de 0,45 µm.
- b) Fioles volumétriques de 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml.
- c) Feuille d'aluminium.
- d) Balance d'analyse d'une exactitude de mesure de 0,000 1 g.
- e) Récipient marron ou ambré de 40 ml.
- f) Broyeur cryogénique avec refroidissement à l'azote liquide.
- g) Four à dessiccation.
- h) Four.
- i) Cartouche à extraction (cellulose, 30 ml, DI 22 mm, hauteur 80 mm).
- j) Entonnoir.
- k) Colonne en verre (dimension: 220 mm × 15 mm).
- l) Laine de verre (pour la cartouche à extraction).
- m) Enveloppe chauffante.
- n) Seringue à graduation en microlitres ou pipettes automatiques.
- o) Mini-agitateur secoueur (également connu sous le nom d'agitateur-mélangeur vortex ou d'agitateur vortex).
- p) Pipette Pasteur.

- q) Évaporateur rotatif.
- r) Extracteurs Soxhlet:
- extracteurs Soxhlet de 30 ml,
 - fiole à fond rond de 250 ml,
 - bouchon rodé NS 29/32,
 - condensateur de Dimroth NS 29/32,
 - pierres facilitant l'ébullition (par exemple billes de verre ou anneaux Raschig).
- s) Extracteurs à ultrasons:
- Bain à ultrasons avec une puissance minimale de 200 W et un espace de bain d'une surface de 706 cm², correspondant à 0,28 W/cm², sans panier et avec thermostat interne ou externe.
- t) Flacon pour GC-MS:
- Flacons d'échantillonnage de 2 ml avec douille de verre de 100 µl et bouchon vissé à joint en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou récipient comparable en fonction du système d'analyse. Les récipients marron ou ambrés doivent être utilisés comme cela est indiqué dans le texte de la procédure.
- u) GC-MS:
- Chromatographe en phase gazeuse à colonne capillaire couplé à un détecteur spectrométrique de masse (EI - *electron ionization*, ionisation par impact électronique) est utilisé pour l'analyse. Le détecteur spectrométrique de masse doit être capable d'effectuer une détection sélective des ions et doit présenter une plage de masse supérieure d'au moins 550 m/z. L'utilisation d'un échantillonneur automatique est fortement recommandée pour assurer la répétabilité. Les viroles utilisées ne doivent pas contenir plus de 40 % de graphite (une virole appropriée est constituée de 60 % de polyimide et de 40 % de graphite) afin de réduire le risque d'absorption des HAP.
- v) Colonne GC pour l'analyse des HAP:
- Une colonne de 20 m de longueur, ou plus, présente une séparation suffisamment efficace des composés HAP. Un exemple de colonne appropriée et de ses résultats de séparation est donné à l'Annexe A, voir le Tableau A.2, le Tableau A.3 et la Figure A.1.
- Pour la colonne capillaire, 5 % de phényle, 95 % de méthyle-polysiloxane (par exemple HT8, DB-EUPAH et ZB-PAH) sont recommandés. Une longueur de 20 m, un diamètre intérieur de 0,25 mm ou de 0,18 mm et une épaisseur de 0,25 µm ou de 0,14 µm sont les dimensions préférentielles.

NOTE Sur la base de la méthode AfPS-GS-2014-01-PAK, une colonne DB-5MS non polaire n'est pas adaptée pour une séparation des différents benzofluoranthènes énumérés dans le Tableau 1.

7 Échantillonnage

Comme cela est décrit dans l'IEC 62321-2, sauf indication contraire («à l'aide d'un couteau», par exemple), un broyage cryogénique avec refroidissement à l'azote liquide est recommandé, et les échantillons doivent être broyés pour passer à travers un tamis de 500 µm avant extraction.

Si les échantillons ne sont pas immédiatement soumis à l'essai, ils doivent être conservés dans des récipients en verre hermétiquement fermés et dans un endroit frais et à l'abri de la lumière.

Il faut assurer que le matériel en verre soit soigneusement nettoyé et que tous les nouveaux matériaux qui peuvent entrer en contact avec l'échantillon soient contrôlés par analyse témoin pour garantir qu'ils ne génèrent aucune interférence.

NOTE Des interférences pouvant affecter les résultats peuvent survenir en raison de contaminations dues aux matériels en verre, solvants et autres matériaux pouvant entrer en contact avec l'échantillon. De telles interférences forment un artefact ou augmentent la ligne de base du détecteur. Les interférences peuvent également provenir de composants des échantillons qui ont des propriétés similaires aux HAP spécifiques ciblés.

8 Procédure

8.1 Instructions générales pour l'analyse

Les instructions générales suivantes doivent être suivies:

La validation de l'instrumentation doit inclure la vérification de potentielles contaminations croisées entre échantillons séquentiels. Des essais témoins supplémentaires ou une séquence d'essais inversée contribuent à identifier les contaminations croisées.

Voir l'Annexe C pour les recommandations relatives aux procédures de nettoyage du matériel de laboratoire destiné à l'essai des HAP.

Pour éviter la décomposition des HAP par la lumière UV pendant l'extraction et l'analyse, des appareils en verre marron ou ambré doivent être utilisés.

NOTE Si aucun verre marron ou ambré n'est disponible, une feuille d'aluminium peut être utilisée comme protection contre la lumière.

8.2 Préparation de l'échantillon

8.2.1 Extraction par ultrasons

Les étapes suivantes doivent être suivies pour l'extraction des échantillons:

Les échantillons doivent être prédécoupés à moins de 5 mm × 5 mm et/ou broyés par broyage cryogénique avec refroidissement à l'azote liquide ou les matériaux d'échantillon doivent être découpés de 2 mm à 3 mm. Transférer une quantité de 500 mg ± 10 mg de l'échantillon dans le récipient (Article 6 e)).

- Peser 500 mg ± 10 mg d'échantillon dans le récipient ambré de 40 ml (Article 6 e)). Enregistrer le poids à 0,1 mg près.
- Ajouter 20 µl de l'étalon succédané (Article 5 f)) (100 µg/ml) dans un récipient ambré de 40 ml.
- Transvaser 20 ml du toluène (Article 5 d)) et 20 µl (100 µg/ml) de l'étalon interne (8.4.4 c)) dans le récipient ambré de 40 ml (Article 6 e)).
- Placer celui-ci dans un extracteur à ultrasons (Article 6 s)) et appliquer les ultrasons pendant environ 1 h à 60 °C, puis laisser refroidir jusqu'à la température ambiante après l'extraction de l'échantillon.
- Laisser le polymère se déposer ou filtrer le mélange à travers une membrane en PTFE de 0,45 µm.

8.2.2 Extraction Soxhlet

La procédure suivante est appliquée pour l'étape d'extraction Soxhlet:

- Transférer quantitativement 500 mg ± 10 mg de l'échantillon dans une cartouche à extraction en cellulose pour l'extraction Soxhlet. Enregistrer le poids à 0,1 mg près.
- Transférer l'échantillon dans la cartouche d'extraction à travers un entonnoir. Pour obtenir un transfert quantitatif, il convient de rincer l'entonnoir avec environ 10 ml de toluène.
- Un étalon succédané (8.4.5 d)) de 10 µl (50 µg/ml) est ajouté.
- Fermer la cartouche à l'aide de la laine de verre pour éviter à l'échantillon de flotter.
- Environ 120 ml de toluène sont utilisés pour l'extraction sous reflux. Extraire l'échantillon pendant au moins 6 h avec 6 à 8 cycles par heure. Des temps d'extraction plus courts peuvent induire de moindres récupérations d'analytes.

- f) Après six heures de reflux, l'extrait est concentré à environ 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide. Une solution étalon interne (8.4.4 d)) de 10 µl (50 µg/ml) est ensuite ajoutée et le tout est dilué à 5 ml avec du toluène.
- g) L'échantillon dilué est transvasé dans un flacon d'échantillonnage automatique ou non de chromatographie en phase gazeuse de 2 ml scellé avec un joint en PTFE.

8.2.3 Nettoyage des échantillons

Si une interférence est causée par des composés relativement polaires de la même plage d'ébullition que les analytes, il peut être indispensable de nettoyer plusieurs fois les colonnes ou les cartouches.

- a) Le gel de silice (Article 5 c)) est préalablement désactivé par l'ajout de 10 % d'eau (le volume d'eau correspondant est ajouté au gel de silice dans une fiole en verre et le mélange est homogénéisé sur l'évaporateur rotatif pendant 1 h à la pression normalisée et à la température ambiante. Le gel de silice peut ensuite être conservé à température ambiante dans la fiole en verre scellée).
- b) La colonne garnie est conditionnée avec 10 ml d'éther de pétrole (Article 5 g)).
- c) L'aliquote d'extrait au toluène est ensuite évaporée jusqu'à un volume d'environ 1 ml sur l'évaporateur rotatif et versée dans la colonne.
- d) La fiole est rincée avec approximativement 20 ml d'éluant, qui est également transvasé dans la colonne de nettoyage.
- e) L'élution est réalisée avec 50 ml d'éther de pétrole.
- f) L'éluant d'éther de pétrole recueilli est modifié avec 1 ml de toluène et évaporé à un volume d'environ 1 ml sous un courant d'azote (par exemple sur le TurboVap).
- g) Il est ensuite porté à un volume défini avec du toluène, et l'extrait est analysé par la GC-MS.

8.3 Paramètres instrumentaux

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système GC-MS spécifique afin d'effectuer une séparation efficace de tous les congénères d'étalonnage et de satisfaire aux exigences en matière de CQ et de LOD. Les paramètres suivants se sont révélés appropriés et sont présentés à titre d'exemple:

- a) Colonne GC: une colonne d'environ 20 m de longueur ou plus présente une séparation suffisamment efficace des composés HAP (voir l'Article A.2 pour un exemple de colonne appropriée et de ses résultats de séparation). Pour la colonne capillaire, 5 % de phényle, 95 % de méthyle polysiloxane (par exemple HT8, DB-EUPAH et ZB-PAH) sont recommandés. Une longueur de 20 m, un diamètre intérieur de 0,25 mm ou de 0,18 mm et une épaisseur de 0,25 µm ou de 0,14 µm sont les dimensions préférentielles.
- b) Gaz vecteur: hélium (voir Article 5 b)), 1,0 ml/min, débit constant.
- c) Four: 50 °C (température initiale), 300 °C (température finale), rampe de 10 °C/min jusqu'à 300 °C.
- d) Température d'injection: 280 °C.
- e) Volume d'injection: 1 µl.

Un cycle de balayage complet utilisant une méthode de spectrométrie de masse à courant d'ionisation totale («balayage complet») pour chaque échantillon est également recommandé pour vérifier l'existence de pics/congénères non présents dans l'étalonnage (composés identifiés provisoirement ou «TICS») ou non observés dans la fenêtre SIM. Si le pic est présent, l'identifier et déterminer la classe de composé (par exemple benzo[e]pyrène, benzo[a]pyrène) par évaluation des spectres ioniques totaux.

Le Tableau 1 énumère les paramètres GC-MS liés aux masses de référence pour la quantification des HAP. Des paramètres supplémentaires de GC-MS détaillés sont décrits dans le Tableau A.1.

Tableau 1 – La liste des masses de référence pour la quantification des HAP

Type de HAP	Ions (m/z) surveillés dans l'extrait		
	Ions cibles (m/z)	Ions qualifiants (m/z)	
Étalon interne			
Naphtalène-d8	136	108	137
Anthracène-d10	188	178	187
Benzo[a]pyrène-d12	264	260	265
Substances			
Naphtalène	128	102	129
Acénaphtylène	152	76	151
Acénaphène	154	76	153
Fluorène	166	83	165
Phénanthrène	178	76	179
Anthracène	178	89	176
Fluoranthène	202	101	200
Pyrène	202	101	200
Benzo[a]anthracène	228	114	226
Chrysène	228	114	226
Benzo[b]fluoranthène	252	126	253
Benzo[j]fluoranthène	252	126	253
Benzo[k]fluoranthène	252	126	253
Benzo[e]pyrène	252	126	253
Benzo[a]pyrène	252	126	253
Indéno[1,2,3cd]pyrène	276	138	274
Dibenzo[a,h]anthracène	278	139	276
Benzo[ghi]pérylène	276	138	274

8.4 Étalons

8.4.1 Généralités

Toutes les espèces de HAP allant du naphtalène au benzo(g,h,i)pérylène doivent être incluses dans l'étalonnage. La disponibilité d'étalons pour un HAP particulier (par exemple benzo(a)pyrène) peut varier d'une région à l'autre. Le Tableau 2 suivant donne une liste non exhaustive de substances chimiques d'étalonnage généralement disponibles et appropriées pour la présente analyse.

8.4.2 Solution mère

Les solutions mères suivantes doivent être préparées:

- Étalon interne (pour la correction de l'erreur d'injection): 50 µg/ml, 100 µg/ml dans le toluène (par exemple, naphtalène-d8, anthracène-d10 et benzo[a]pyrène-d12).
- Étalon succédané (pour surveiller la récupération de l'analyte): 50 µg/ml, 100 µg/ml dans le toluène (par exemple chrysène-d12).
- Une solution de HAP peut être utilisée à condition que les concentrations de solutions étalons indiquées en 8.5.2 puissent être atteintes.

8.4.3 Préparation de l'étalon

Tableau 2 – Liste non exhaustive de substances chimiques d'étalonnage disponibles dans le commerce et considérées comme appropriées pour la présente analyse

Abréviation	Nom du composé	Numéro CAS	Formule	Masse moléculaire (g/mol)
ACE	Acénaphène	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154,20
ACY	Acénaphthylène	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152,20
ANT	Anthracène	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178,24
BaA	Benzo[a]anthracène	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228,30
BaP	Benzo[a]pyrène	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252,32
BeP	Benzo[e]pyrène	192-97-2	C ₂₀ H ₁₂	252,32
BbF	Benzo[b]fluoranthène	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252,32
BjF	Benzo[j]fluoranthène	205-82-3	C ₂₀ H ₁₂	252,32
BkF	Benzo[k]fluoranthène	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252,32
BghiP	Benzo[ghi]pérylène	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276,34
CHR	Chrysène	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228,30
DBahA	Dibenzo[a,h]anthracène	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278,35
FLU	Fluoranthène	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202,26
FLN	Fluorène	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166,23
IcdP	Indéno[1,2,3cd]pyrène	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276,34
NP	Naphtalène	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128,18
PHE	Phénanthrène	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178,24
PYR	Pyrène	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202,26

- a) Solution mère d'étalon en mélange à 1 000 mg/l chacune:

Une quantité exacte respectivement de 0,1 g (100 mg) à 0,001 g près de l'étalon indiqué dans le Tableau 2 est versée dans un bécher de 100 ml, dissoute dans une petite quantité de dichlorométhane (Article 5 a)) puis transvasés dans une fiole où le volume est graduellement complété jusqu'au repère de 100 ml (Article 6 b)), afin de pouvoir bien agiter. (L'agitation par ultrasons peut être utilisée si nécessaire.)

- b) Solution intermédiaire d'étalon en mélange à 20 mg/l pour l'analyse par GC-MS:

Pipetter 2 ml de chaque solution mère d'étalon (8.4.3 0) et 2 ml de solution étalon succédanée (8.4.5 b)) dans une fiole volumétrique de 100 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

- c) Solution intermédiaire d'étalon en mélange à 10 mg/l pour l'analyse par GC-MS:

Pipetter 1 ml de de chaque solution mère d'étalon (8.4.3 0) et 1 ml de solution étalon succédanée (8.4.5 b)) dans une fiole volumétrique de 100 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

- d) Pour les échantillons à faible concentration, solutions pour étalonnage pour l'analyse par GC-MS:

Pour la préparation de faibles concentrations de la solution étalon (8.4.3 e) à 8.4.3 h)), des solutions étalons de HAP sont préparées pour l'analyse GC-MS comme cela est indiqué dans le Tableau 3. Ces solutions étalons contiennent chacune (20, 50, 100, 200) µg/l de

l'un des 18 composés HAP. Les étalons internes contiennent chacun 50 µg/l de substance (comme le naphthalène-d8, l'anthracène-d10 et le benzo[a]pyrène-d12).

e) Solution étalon de 20 µg/l:

Pipetter 0,02 ml de la solution étalon de 10 mg/l et 0,1 ml de la solution étalon interne de travail de 5 mg/l dans une fiole volumétrique de 10 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

f) Solution étalon de 50 µg/l:

Pipetter 0,05 ml de la solution étalon de 10 mg/l et 0,1 ml de la solution étalon interne de travail de 5 mg/l dans une fiole volumétrique de 10 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

g) Solution étalon de 100 µg/l:

Pipetter 0,1 ml de la solution étalon de 10 mg/l et 0,1 ml de la solution étalon interne de travail de 5 mg/l dans une fiole volumétrique de 10 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

h) Solution étalon de 200 µg/l:

Pipetter 0,2 ml de la solution étalon de 10 mg/l et 0,1 ml de la solution étalon interne de travail de 5 mg/l dans une fiole volumétrique de 10 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

i) Pour les échantillons à forte concentration, solutions pour étalonnage pour l'analyse par GC-MS:

Pour la préparation de fortes concentrations de la solution étalon (8.4.3 e) à 8.4.3 h)), des solutions étalons de HAP sont préparées pour l'analyse GC-MS comme cela est indiqué dans le Tableau 4. Ces solutions étalons contiennent chacune (0,5, 1, 2, 4, 10) mg/l de l'un des 18 composés HAP. Les étalons internes contiennent chacun 2 mg/l de substance (comme le naphthalène-d8, l'anthracène-d10 et le benzo[a]pyrène-d12).

j) Solution étalon de 0,5 mg/l:

Pipetter 0,25 ml de la solution étalon de 20 mg/l et 1 ml de la solution étalon interne de travail de 20 mg/l dans une fiole volumétrique de 10 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

k) Solution étalon de 1 mg/l:

Pipetter 0,5 ml de la solution étalon de 20 mg/l et 1 ml de la solution étalon interne de travail de 20 mg/l dans une fiole volumétrique de 10 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

l) Solution étalon de 2 mg/l:

Pipetter 1 ml de la solution étalon de 20 mg/l et 1 ml de la solution étalon interne de travail de 20 mg/l dans une fiole volumétrique de 10 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

m) Solution étalon de 4 mg/l:

Pipetter 2 ml de la solution étalon de 20 mg/l et 1 ml de la solution étalon interne de travail de 20 mg/l dans une fiole volumétrique de 10 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

n) Solution étalon de 10 mg/l:

Pipetter 5 ml de la solution étalon de 20 mg/l et 1 ml de la solution étalon interne de travail de 20 mg/l dans une fiole volumétrique de 10 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

8.4.4 Étalon interne

a) Solution étalon interne de travail en mélange:

Sert à effectuer des analyses par les méthodes GC-MS, en utilisant du naphthalène-d8, anthracène-d10 et benzo[a]pyrène-d12 comme étalon interne.

b) Solution étalon interne de travail en mélange à 1 000 mg/l:

Placer 0,1 g (100 mg) de trois étalons internes (naphtalène-d8, anthracène-d10 et benzo[a]pyrène-d12 dans une fiole volumétrique de 100 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère. (L'agitation par ultrasons peut être utilisée si nécessaire).

- c) Solution étalon interne de travail en mélange à 100 mg/l:

Pipetter 10 ml de la solution étalon interne de travail à 1 000 mg/l dans une fiole volumétrique de 100 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

- d) Solution étalon interne de travail en mélange à 50 mg/l:

Pipetter 5 ml de la solution étalon interne de travail à 1 000 mg/l dans une fiole volumétrique de 100 ml puis remplir de dichlorométhane jusqu'au repère.

8.4.5 Étalon succédané

- a) Solution étalon succédanée de travail:

Sert à surveiller la récupération de l'analyte, en utilisant du chrysène-d12 comme étalon succédané.

- b) Solution étalon interne de travail en mélange à 1 000 mg/l:

Une quantité de 0,1 g (100 mg) d'étalon succédané (chrysène-d12) est versée dans un bécher de 100 ml et dissoute dans une petite quantité de dichlorométhane (Article 5 a)). La fiole est ensuite remplie de dichlorométhane (Article 5 a)) jusqu'au repère de 100 ml de la fiole volumétrique. (L'extraction par ultrasons peut être utilisée si nécessaire).

- c) Solution étalon succédanée de travail à 100 mg/l:

Verser 10 ml de la solution étalon succédanée de travail de 1 000 mg/l (8.4.5 b)) dans une fiole volumétrique de 100 ml pour le mesurage, puis remplir de dichlorométhane (Article 5 a)) jusqu'au repère.

- d) Solution étalon succédanée de travail à 50 mg/l:

Verser 5 ml de la solution étalon succédanée de travail de 1 000 mg/l (8.4.5 b)) dans une fiole volumétrique de 100 ml pour le mesurage, puis remplir de dichlorométhane (Article 5 a)) jusqu'au repère.

8.5 Étalonnage

8.5.1 Généralités

Dans la mesure du possible, le même type de solvant doit être utilisé pour l'échantillon et les solutions étalons afin d'éviter tout effet potentiel du solvant. Une courbe d'étalonnage doit être tracée pour l'analyse quantitative. Au moins cinq solutions d'étalonnage doivent être préparées par niveaux de concentration équidistants. La quantification est effectuée en se fondant sur le mesurage des aires de pics spécifiées à partir du chromatogramme en phase gazeuse. Il est indispensable d'effectuer un ajustement par régression linéaire de chaque courbe d'étalonnage pour obtenir un écart-type relatif (RSD) inférieur ou égal à 15 % de la fonction d'étalonnage linéaire.

NOTE Si la valeur limite du RSD de 15 % est dépassée, du point de vue de l'assurance qualité, un ajustement de la courbe du second ordre ne garantit pas que l'ajustement soit sensiblement meilleur. Seuls des essais statistiques tels que l'essai F satisfont à ces exigences en réalisant une comparaison entre ajustement linéaire et ajustement du second ordre. Cela signifie que, bien que la valeur RSD soit dépassée, l'étalonnage est linéaire.

8.5.2 Solutions étalons de HAP

Une solution étalon de HAP (20 µg/ml de chaque substance chimique pour les échantillons à forte concentration et 10 µg/ml de chaque substance chimique pour les échantillons à faible concentration) et une solution mère étalon succédanée (20 µg/ml pour les échantillons à forte concentration et 5 µg/ml pour les échantillons à faible concentration) sont préparées.

Il peut être indispensable de modifier la plage d'étalonnage proposée dans les Tableau 3 et Tableau 4 pour les HAP. Lors de l'établissement d'une courbe d'étalonnage pour les HAP, il convient de régler la plage inférieure en fonction de la sensibilité de l'instrument. Une concentration plus élevée peut être utilisée pour la plage supérieure afin de tenir compte des niveaux en général élevés de HAP normalement présents dans les échantillons.

Tableau 3 – Préparation de faibles concentrations de la solution étalon pour l'analyse par GC-MS

N°	Volume HAP + succédané ml (voir 8.4.3 c))	Volume étalon interne ml (voir 8.4.4 c))	Volume final ml	c (HAP) µg/l	c (succédané) µg/l
1	0,02	0,01	10	20	20
2	0,05	0,01	10	50	50
3	0,1	0,01	10	100	100
4	0,2	0,01	10	200	200

Tableau 4 – Préparation de fortes concentrations de la solution étalon pour l'analyse par GC-MS

N°	Volume HAP + succédané ml (voir 8.4.3 b))	Volume étalon interne ml (voir 8.4.4 c))	Volume final ml	c (HAP) µg/ml	c (succédané) µg/ml
1	0,25	0,01	10	0,5	0,5
2	0,5	0,01	10	1	1
3	1,0	0,01	10	2	2
4	2,0	0,01	10	4	5
5	5,0	0,01	10	10	10

L'étalon interne sert à la correction de l'erreur d'injection. Par conséquent, l'évaluation du facteur ou rapport de réponse est effectuée par A/A_{IS} .

Pour produire les lignes droites d'étalonnage, la réponse A/A_{IS} est tracée en fonction du rapport de concentration c/c_{IS} .

L'Équation (1) est utilisée pour effectuer une régression linéaire:

$$\frac{A}{A_{IS}} = a \times \frac{c}{c_{IS}} + b \quad (1)$$

où

A est l'aire du pic des HAP ou du succédané dans la solution d'étalonnage;

A_{IS} est l'aire du pic de l'étalon interne;

c est la concentration de HAP ou de succédané par congénère (ng/ml);

c_{IS} est la concentration de l'étalon interne (ng/ml);

NOTE 1 La pratique courante consiste à établir la concentration d'étalon interne à 1 ng/ml pour les méthodes d'obtention d'étalons internes lorsque la quantité et la concentration de l'étalon interne ajouté à l'échantillon et aux étalons avant injection sont identiques.

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

b est l'interception sur l'axe des ordonnées de la courbe d'étalonnage.

NOTE 2 Une régression polynomiale (par exemple de second ordre) peut être appliquée lorsque les exigences concernant la courbe d'écart-type relatif ne peuvent pas être satisfaites par régression linéaire. Toutes les exigences relatives au contrôle de la qualité restent valables dans le cas de l'utilisation de la régression polynomiale.

9 Calcul de la concentration des HAP

9.1 Généralités

Seuls les composés de HAP détectés doivent être inclus dans la somme totale.

Lorsqu'aucun HAP n'est détecté dans l'échantillon, le total des HAP doit être rapporté en fonction des substances chimiques ayant les limites de détection de la méthode les plus élevées. Par exemple, si la limite de détection de la méthode est de 20 µg/kg pour BaP et si aucun HAP n'est trouvé dans l'échantillon, le total des HAP doit être rapporté comme étant inférieur à 20 µg/kg.

Les analytes détectés en dessous de la limite de quantification (et au-dessus de la limite de détection) doivent être additionnés en utilisant la limite de quantification pour l'analyte détecté. Par exemple, si le BaP est détecté au-dessus de la limite de détection mais en dessous de la limite de quantification, et si la limite de quantification est de 100 µg/kg pour le BaP et aucun autre HAP n'est trouvé au-dessus de la limite de détection dans l'échantillon, le total des HAP doit être rapporté comme étant égal à 100 µg/kg.

9.2 Calcul

Quantifier les échantillons à l'aide de la courbe d'étalonnage. La somme de chaque concentration de HAP dans l'échantillon est calculée par l'Équation 2.

$$C_{\text{total}} = \frac{C_i \times V}{W} \times DF \quad (2)$$

où

C_{total} est la somme de chaque concentration de HAP dans l'échantillon (µg/g);

C_i est la concentration des HAP (ng/ml);

V est le volume final de l'échantillon (ml);

W est la masse de l'échantillon (g);

DF est le facteur de dilution.

10 Précision: répétabilité et reproductibilité

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques indépendants obtenus en appliquant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans le même laboratoire par le même opérateur utilisant le même matériel dans un court laps de temps, appartiennent à la plage de valeurs moyennes citée dans le Tableau 5 ci-dessous, il convient que la différence absolue entre les deux résultats d'essai obtenus ne dépasse pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoires sur les HAPS (IIS10-PAHs) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans des laboratoires différents par différents opérateurs utilisant des matériels différents, appartiennent à la plage de valeurs citée dans le Tableau 5 ci-dessous, il convient que la différence absolue entre les deux résultats d'essai obtenus ne dépasse pas la limite de reproductibilité R déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoires sur les HAPS (IIS10-PAHs) dans plus de 5 % des cas.

Tableau 5 – Répétabilité et reproductibilité IIS10-PAHs

Paramètre	Nombre de résultats d'essai (N)	Valeur moyenne (m) mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Total des HAP	21	656	77,2	276,25
Total des HAP	27	270	23,4	180,54
Total des HAP	24	1 041	102,9	359,26
Total des HAP	20	89,07	19,96	54,80
Naphtalène	27	1,1	0,15	6,20
Naphtalène	27	0,8	0,16	5,98
Acénaphthylène	24	8,5	1,54	6,96
Acénaphthylène	24	2,5	0,36	8,22
Acénaphthène	24	72,0	9,79	44,58
Acénaphthène	24	29,4	4,22	16,26
Acénaphthène	23	8,2	1,32	6,36
Acénaphthène	27	1,8	0,77	3,19
Fluorène	24	65,3	7,81	37,03
Fluorène	24	29,6	4,26	15,05
Fluorène	24	30,6	8,30	12,25
Fluorène	24	6,1	2,89	13,13
Phénanthrène	24	72,1	8,67	45,58
Phénanthrène	27	31,7	3,06	20,41
Phénanthrène	21	196,1	14,95	84,32
Phénanthrène	27	16,0	14,98	31,43
Anthracène	24	71,7	7,96	50,14
Anthracène	24	33,0	3,37	20,18
Anthracène	27	57,5	6,91	30,62
Anthracène	27	5,2	3,31	11,98
Fluoranthène	24	76,5	9,02	53,44
Fluoranthène	24	33,8	4,31	23,64
Fluoranthène	21	185,1	13,57	95,51
Fluoranthène	24	14,9	3,74	13,22
Pyrène	24	73,2	8,56	50,65
Pyrène	24	33,5	3,54	25,20
Pyrène	24	139,8	12,57	77,23
Pyrène	24	31,4	5,05	20,16
Benzo[a]anthracène	18	78,0	11,34	34,13
Benzo[a]anthracène	21	28,5	5,35	22,72
Benzo[a]anthracène	24	71,9	8,86	15,50
Benzo[a]anthracène	21	1,6	0,39	0,86
Chrysène	25	2,3	2,86	18,86
Chrysène	25	1,1	1,04	8,62
Chrysène	24	74,6	10,01	24,37
Chrysène	24	2,5	0,55	3,18
Benzo[b]fluoranthène	20	58,3	9,72	11,73
Benzo[b]fluoranthène	20	2,9	0,48	8,15

Paramètre	Nombre de résultats d'essai (<i>N</i>)	Valeur moyenne (<i>m</i>) mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
Benzo[j]fluoranthène	20	0,1	0,00	0,82
Benzo[j]fluoranthène	20	0,1	0,00	0,82
Benzo[j]fluoranthène	20	22,8	6,49	12,81
Benzo[j]fluoranthène	20	0,5	0,15	1,13
Benzo[k]fluoranthène	23	0,1	0,00	1,08
Benzo[k]fluoranthène	23	0,1	0,00	1,06
Benzo[k]fluoranthène	23	25,3	4,11	6,25
Benzo[k]fluoranthène	23	0,6	0,32	1,39
Benzo[e]pyrène	24	0,0	0,00	0,00
Benzo[e]pyrène	24	0,0	0,00	0,00
Benzo[e]pyrène	22	48,3	6,26	21,37
Benzo[e]pyrène	19	3,1	0,80	2,72
Benzo[a]pyrène	27	66,5	12,43	39,57
Benzo[a]pyrène	24	30,4	4,97	19,24
Benzo[a]pyrène	24	51,7	7,44	15,60
Benzo[a]pyrène	24	2,3	0,69	1,85
Indéno[1,2,3cd]pyrène	27	0,1	0,00	1,47
Indéno[1,2,3cd]pyrène	27	0,1	0,01	1,45
Indéno[1,2,3cd]pyrène	23	35,6	6,80	21,34
Indéno[1,2,3cd]pyrène	23	2,6	0,44	7,83
Dibenzo[a,h]anthracène	24	0,2	0,09	2,19
Dibenzo[a,h]anthracène	24	0,3	0,12	2,59
Dibenzo[a,h]anthracène	23	9,9	2,07	5,85
Dibenzo[a,h]anthracène	24	0,3	0,24	1,83
Benzo[ghi]pérylène	27	0,1	0,00	1,20
Benzo[ghi]pérylène	27	0,1	0,00	1,17
Benzo[ghi]pérylène	24	39,7	9,24	18,51
Benzo[ghi]pérylène	27	7,3	1,88	7,66
Légende <i>N</i> : nombre de résultats d'essai pris en compte dans le calcul <i>m</i> : valeur moyenne en mg/kg <i>r</i> répétabilité <i>R</i> reproductibilité				

Voir l'Annexe B (Tableau B.1) pour les données prises en compte.