

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL PUBLICATION
PUBLICATION HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 3-3: Screening – Polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers
and phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry using a
pyrolyser/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 3-3: Détection – Diphényles polybromés, diphényléthers polybromés et
phtalates dans les polymères par chromatographie en phase gazeuse-
spectrométrie de masse par pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-GC-MS)**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2021 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.

IEC online collection - oc.iec.ch

Discover our powerful search engine and read freely all the publications previews. With a subscription you will always have access to up to date content tailored to your needs.

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 18 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

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.

IEC online collection - oc.iec.ch

Découvrez notre puissant moteur de recherche et consultez gratuitement tous les aperçus des publications. Avec un abonnement, vous aurez toujours accès à un contenu à jour adapté à vos besoins.

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.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL PUBLICATION
PUBLICATION HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 3-3: Screening – Polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers
and phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry using a
pyrolyser/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 3-3: Détection – Diphényles polybromés, diphényléthers polybromés et
phtalates dans les polymères par chromatographie en phase gazeuse-
spectrométrie de masse par pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-GC-MS)**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 13.020.01; 43.040.10

ISBN 978-2-8322-1011-6

**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	7
3.1 Terms and definitions.....	7
3.2 Abbreviated terms.....	9
4 Principle	10
4.1 Overview.....	10
4.2 Principle of test.....	11
5 Reagents and materials	11
6 Apparatus.....	12
7 Sampling	12
8 Procedure.....	12
8.1 General instructions for the analysis	12
8.2 Sample preparation.....	13
8.2.1 General	13
8.2.2 Polymer sample.....	13
8.2.3 Stock solution or polymer reference material	13
8.3 Instrumental parameters	13
8.4 Calibration	15
8.4.1 General	15
8.4.2 Determination of RRFs	15
9 Calculation of PBBs, PBDEs and phthalates concentration	16
9.1 General.....	16
9.2 Determination of RF of DEHP	17
9.3 Calculation.....	17
9.3.1 Calculation of RF	17
9.3.2 Calculation of concentration.....	17
10 Precision	18
10.1 Screening judgement	18
10.2 Repeatability and reproducibility	20
11 Quality assurance and control	23
11.1 General.....	23
11.2 Quality control	23
11.2.1 Sensitivity test	23
11.2.2 Blank test	23
11.2.3 System stability test.....	24
11.2.4 Degradation test.....	24
11.2.5 RRF test.....	24
11.3 Method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ)	25
12 Test report.....	25
Annex A (informative) Flow chart of screening and verification test method	26
Annex B (informative) Principle of Py/TD-GC-MS instruments.....	28
Annex C (informative) Other test methods.....	29

Annex D (informative) Commercially available reference solutions and materials	30
D.1 Reference solution	30
D.2 Polymer reference materials	31
Annex E (informative) Sampling procedure	33
E.1 Sample preparation using cutting tools	33
E.2 Sample preparation using cryogenic grinding mill	33
E.3 Accurate weighing of sample	33
E.4 Method of sample injection	33
Annex F (informative) Verification of the EGA thermal desorption zone	34
Annex G (informative) Example of chromatograms	36
Annex H (informative) Examples of RRFs	37
Annex I (informative) Sample analysis sequence	38
Annex J (informative) Results of international inter-laboratory study 3-3	39
Bibliography	42
Figure A.1 – Flow chart for screening step and verification test step for PBDEs, PBBs and phthalates	26
Figure B.1 – Example of Py/TD-GC-MS instrument	28
Figure D.1 – Sample preparation of reference materials	32
Figure F.1 – Example of EGA thermogram of a PVC sample containing phthalates	34
Figure F.2 – Example of EGA thermogram of a polystyrene sample containing PBDEs	35
Figure G.1 – Total ion current chromatogram of 0,1 µg of PBBs, PBDEs and phthalates mixture by Py/TD-GC-MS	36
Table 1 – Measurement conditions of Py/TD-GC-MS	14
Table 2 – IIS3-3 Screening and threshold judgement	18
Table 3 – IIS3-3 Repeatability and reproducibility (phthalate)	20
Table 4 – IIS3-3 Repeatability and reproducibility (PBB)	21
Table 5 – IIS3-3 Repeatability and reproducibility (PBDE)	22
Table A.1 – Screening methods for phthalate esters, PBBs and PBDEs in the IEC 62321 series	27
Table C.1 – Other test methods	29
Table D.1 – Example list of commercially available reference solutions of PBBs and PBDEs	30
Table D.2 – Example list of commercially available reference solutions of phthalates	31
Table D.3 – Example list of commercially available reference materials of PBBs, PBDEs and PS considered suitable for Py/TD-GC-MS	31
Table D.4 – Example list of commercially available reference materials of phthalates considered suitable for Py/TD-GC-MS	32
Table E.1 – Example of variation of weighting samples	33
Table H.1 – RRFs of analytes	37
Table I.1 – Sample analysis sequence for Py/TD-GC-MS analysis	38
Table J.1 – Statistical data for phthalates	39
Table J.2 – Statistical data for polybrominated biphenyls	40
Table J.3 – Statistical data for polybrominated diphenyl ethers	41

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 3-3: Screening – Polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyser/thermal desorption accessory (Py/TD-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.

IEC 62321-3-3 has been prepared by IEC technical committee 111: Environmental standardization for electrical and electronic products and systems. It is an International Standard.

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

FDIS	Report on voting
111/626/FDIS	111/632/RVD

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

The language used for the development of this International Standard is English.

This document was drafted in accordance with ISO/IEC Directives, Part 2, and developed in accordance with ISO/IEC Directives, Part 1 and ISO/IEC Directives, IEC Supplement, available at www.iec.ch/members_experts/refdocs. The main document types developed by IEC are described in greater detail at www.iec.ch/standardsdev/publications.

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 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 62321-3-3:2021

INTRODUCTION

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

The use of polybrominated biphenyls (PBBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and certain phthalates in electrotechnical products is of concern in many regions of the world.

The purpose of this document is therefore to provide a test method that will allow the electrotechnical industry to determine the levels of polybrominated biphenyls (PBBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), di-isobutyl phthalate (DIBP), di-n-butyl phthalate (DBP), benzylbutyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), di-n-octyl phthalate (DNOP), di-isononyl phthalate (DINP) and di-isodecyl phthalate (DIDP) in electrotechnical products on a consistent global basis.

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 62321-3-3:2021

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 3-3: Screening – Polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyser/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS)

1 Scope

This part of IEC 62321 specifies the screening analysis of polybrominated biphenyls (PBBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), di-isobutyl phthalate (DIBP), di-n-butyl phthalate (DBP), benzylbutyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), di-n-octyl phthalate (DNOP), di-isononyl phthalate (DINP), and di-isodecyl phthalate (DDP) in polymers of electrotechnical products using the analytical technique of gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyser/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS).

This test method has been evaluated through the analysis of PP (polypropylene), PS (polystyrene), and PVC (polyvinyl chloride) materials containing deca-BDE between 100 mg/kg and 1 000 mg/kg and individual phthalates between 100 mg/kg to 4 000 mg/kg as depicted in Annex J. Use of the methods described in this document for other polymer types, PBBs (mono-deca), PBDEs (mono-deca) and phthalates or concentration ranges other than those specified above has not been specifically evaluated.

This document has the status of a horizontal standard in accordance with IEC Guide 108 [1]¹.

2 Normative references

There are no normative references in this document.

3 Terms, definitions and abbreviated terms

3.1 Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

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>

¹ Numbers in square brackets refer to the bibliography.

3.1.1

reference material

material, sufficiently homogeneous and stable with reference to specified properties, which has been established to be fit for its intended use in measurement or in examination of nominal properties

[SOURCE: IEC 62321-1:2013, 3.1.7 [2]]

3.1.2

screening

analytical procedure to determine the presence or absence of substances in the representative part or section of a product, relative to the value or values chosen as the criterion for presence, absence or further testing

Note 1 to entry: If the screening method produces values that are not conclusive, then additional analysis or other follow-up actions may be necessary to make a final presence/absence decision.

[SOURCE: IEC 62321-1:2013, 3.1.10]

3.1.3

calibrant

calibration standard

substance in solid or liquid form with known and stable concentration(s) of the analyte(s) of interest used to establish instrument response with respect to analyte(s) concentration(s) or mass

3.1.4

response factor

RF

ratio between the mass of the compound being analysed and the peak area of that compound in Equation (1)

$$RF = A / m \quad (1)$$

where

RF is the response factor;

A is the peak area of a compound;

m is the mass of a compound

3.1.5

relative response factor

RRF

ratio between the RFs of two compounds – compound A and compound B – in Equation (2)

$$RRF_{A/B} = RF_A / RF_B \quad (2)$$

where

$RRF_{A/B}$ is the relative response factor of compound A to compound B;

RF_A is the response factor of compound A;

RF_B is the response factor of compound B

3.1.6**substitute compound**

compound used to calculate RRFs of each analyte

Note 1 to entry: More than one compound can be selected as a substitute compound. The RRF of the analyte is the ratio of the RF of the analyte to this compound. In Equation (3), compound B corresponds to this. The role is the same as internal standards to correct the response factor. However, this is not included in test samples and is analysed before analysis of test samples. From the RF of the substitute compound and the RRF of the analyte, the RF of each analyte is calculated.

$$RF_A = RRF_{A/B} \times RF_B \quad (3)$$

where

RF_A is the response factor of compound A;

RF_B is the response factor of compound B; substitute compound

3.2 Abbreviated terms

BB-003	4-bromobiphenyl
BB-015	4,4'-dibromobiphenyl
BB-029	2,4,5-tribromobiphenyl
BB-049	2,2',4,5'-tetrabromobiphenyl
BB-103	2,2',4,5',6-pentabromobiphenyl
BB-153	2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl
BB-189	2,3,3',4,4',5,5'-heptabromobiphenyl
BB-194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octabromobiphenyl
BB-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonabromobiphenyl
BB-209	decabromo biphenyl
BBP	benzyl butyl phthalate
BDE-003	4-bromodiphenyl ether
BDE-015	4,4'-dibromodiphenyl ether
BDE-028	2,4,4'-tribromodiphenyl ether
BDE-047	2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether
BDE-099	2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-heptabromodiphenyl ether
BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6-octabromodiphenyl ether
BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonabromodiphenyl ether
BDE-209	decabromodiphenyl ether
CRM	certified reference material
DBP	di-n-butyl phthalate
DEHP	di-(2-ethylhexyl) phthalate
DIBP	di-isobutyl phthalate
DIDP	di-isodecyl phthalate
DINP	di-isononyl phthalate
DNOP	di-n-octyl phthalate
EGA	evolved gas analysis
EI	electron ionization

GC	gas chromatography
LOQ	limit of quantification
MDL	method detection limit
MS	mass spectrometry
PBB	polybrominated biphenyl
PBDE	polybrominated diphenyl ether
PBMS	performance-based measurement system
PE	polyethylene
PP	polypropylene
PS	polystyrene
PVC	polyvinyl chloride
Py/TD-GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyser/thermal desorption accessory
QC	quality control
RF	response factor
RRF	relative response factor
SIM	selected ion monitoring
THF	tetrahydrofuran

4 Principle

4.1 Overview

The concept of 'screening' has been developed to reduce the amount of testing. Executed as a predecessor to any other test analysis, the main objective of screening is to quickly determine whether the screened part or section of a product:

- contains a certain substance at a concentration significantly higher than its value or values chosen as criterion, and therefore may be deemed unacceptable;
- contains a certain substance at a concentration significantly lower than its value or values chosen as criterion, and therefore may be deemed acceptable;
- contains a certain substance at a concentration so close to the value or values chosen as criterion that when all possible errors of measurement and safety factors are considered, no conclusive decision can be made about the acceptable absence or presence of a certain substance and, therefore, a follow-up action may be required, including further analysis using verification testing procedures.

This test method is designed specifically to screen for PBBs, PBDEs, DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, and DIDP in polymers in electrotechnical products by using the analytical technique of Py/TD-GC-MS. Annex A provides a flow chart as an example of how this method can be used for screening.

4.2 Principle of test

Py/TD-GC-MS uses gas chromatography-mass spectrometry coupled with a pyrolyser/thermal desorption accessory (see Annex B, Figure B.1) to screen the presence of PBBs, PBDEs, DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP in polymers in electrotechnical products. Since Py/TD-GC-MS does not require any prolonged solvent extraction process, a fast screening of PBBs, PBDEs and phthalates is available. The polymer sample is directly introduced into the pyrolyser, which thermally extracts PBBs, PBDEs and phthalates from a polymer under a specific heat zone. Thermally desorbed PBBs, PBDEs and phthalates are then transferred to the gas chromatograph. PBBs, PBDEs and phthalates are separated by a gas chromatographic capillary column and detected by a mass spectrometer. The respective PBBs, PBDEs and phthalates are identified based on the retention times, m/z (quantification and confirmation ions), and ion ratio as a result of standard specimen analysis. The selected ion monitoring (SIM) mode is used as the measuring mode of MS to improve detection limits. Calculation of the PBBs, PBDEs and phthalates concentration in the original sample is achieved by using response factors (RFs) and relative response factors (RRFs) normalized by RF of the substitute compound. RRFs can be continuously used by verifying the accuracy. Moreover, when the accuracy satisfies the recovery rate between 70 % and 130 % by the test in 4.1.2.5, the RRFs which are determined by a different Py/TD-GC-MS system can be applied.

NOTE 1 Additionally, scan measurement of MS is suitable to check negative matrix interference from other additives in the polymer. Negative matrix interference causes ion suppression which provides lower concentration results. Scan/SIM measurement (simultaneous measurements) is also applicable.

NOTE 2 Annex C provides the potential alternative test methods for the screening.

NOTE 3 Since IEC 62321 (all parts) employs PBMS, test methods that provide equivalent performance criteria required in this document do not prevent its use.

5 Reagents and materials

All reagent chemicals shall be tested for contamination and blank values prior to application as follows.

When measuring PBBs and/or PBDEs, low degradable materials (such as PP and PS) shall be used as a standard sample for the determination of response factors, refer to Annex D:

NOTE 1 Deca-BB and deca-BDE are known to become highly degradable in some types of polymers.

- a) blank polymer material from a pure source which does not contain the specific analytes and other compounds that may interfere with the analysis by peak overlapping or ion suppression: refer to Annex D;
- b) helium (purity greater than a volume fraction of 99,999 %);

NOTE 2 The nitrogen gas can be used if it is confirmed that the required performance is satisfied.

- c) calibrants: refer to Annex D;
- d) polymer reference materials: One contains approximately 100 mg/kg of analytes (PBBs, PBDEs and/or phthalates) and the other 1 000 mg/kg;

The following reagent chemicals, when used for preparing the polymer sample, shall be similarly tested as the above:

- e) toluene for preparing the PBBs, PBDEs and phthalates standard solution, GC grade or higher;
- f) THF for preparing the polymer solution, GC grade or higher.

6 Apparatus

The following items shall be used for the analysis:

- a) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 01 g (0,01 mg);
- b) deactivated glass wool;
- c) deactivated sample cup; if a sample cup is re-used, analyte carry-over shall be confirmed by analysing without a sample;

NOTE 1 Before a sample cup is re-used, it is baked out to prevent cross contamination. However, if a re-used sample cup causes certain PBDE and PBB decomposition, the sample cup is not re-used.

- d) gas chromatograph – mass spectrometer equipped with a pyrolyser/thermal desorption accessory, a split/splitless inlet and a programmable temperature controlled oven. The mass spectrometer shall be able to perform selected ion monitoring (SIM) and a total ion monitoring ("full scan");

NOTE 2 An auto-sampler is used to ensure repeatability.

- e) pyrolyser/thermal desorption accessory;
- f) capillary column;

The following items should be used for sample preparation as necessary:

- g) cryogenic grinding mill with liquid nitrogen cooling;
- h) polymer sample preparation tools to cut or file polymer such as nipper, micro spatula, tweezers, cutter, file, and micro puncher;
- i) micro syringe or automated pipettes;
- j) glass equipment; made from brown or amber glass for long-term storage of PBDEs.

NOTE 3 To avoid decomposition and/or debromination of PBDEs by UV light during long-term sample storage, glass equipment made from brown or amber glass is used.

7 Sampling

The sample can either be cut into small pieces using a cutter or filed off.

8 Procedure

8.1 General instructions for the analysis

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

The following general instructions should be followed:

- a) After analysis of test samples with high analyte concentration, blank samples should be analysed until the background level of PBBs, PBDEs and phthalates is decreased to a value equivalent to 100 mg/kg or even lower.

NOTE A blank polymer material or blank sample cup is used for blank-sample analysis.

- b) In order to reduce blank values, ensure the cleanliness of all tools used in the sample preparation.

8.2 Sample preparation

8.2.1 General

The sample preparation requires clean labware (e.g. cutter, tweezers) to avoid cross contamination.

NOTE If the distribution of the analyte is not uniform and a sample mass of 0,5 mg is not guaranteed to represent the degree of concentration, the sample is taken from several locations and mixed well using a cryogenic mill or completely dissolved using an optimal solvent such as THF. Refer to IEC 62321-2 [3].

8.2.2 Polymer sample

- Place approximately 0,5 mg of the cut or powdered sample into a pre-weighed sample cup using a micro spatula or tweezers.
- Record the total weight of the cup with the sample in it to the nearest 0,01 mg and record the sample weight by subtracting the weight of the sample cup from the total weight.
- Place an appropriate amount of deactivated glass wool into the sample cup to ensure that the sample powder will not spill out.

NOTE Refer to Annex E.

8.2.3 Stock solution or polymer reference material

The PS solution and standard mixture solution are available for the calibration and sensitivity check. When polymer reference materials are available, they shall be used for the calibration and sensitivity check. A thinly stretched polymer reference sheet or film would also be available (see Annex D).

NOTE 1 The following solution concentrations and solvent types are examples and can be changed.

- PS solution: 50 mg/ml in THF solvent;

NOTE 2 The other type of base polymer is available if it is dissolved completely by a suitable solvent.

NOTE 3 When measuring PBBs and/or PBDEs, deca-BDE is known to become highly degradable in some types of polymers and a PS solution is used as a standard sample for the determination of response factors; refer Annex D.

- PBB solution: 50 µg/ml mono to deca-BB in toluene;
- PBDE solution: 50 µg/ml mono to deca-BDE in toluene;
- phthalate solution: 100 µg/ml in organic solvent such as hexane or toluene; the phthalate solution should contain all phthalates necessary for analysis of DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP;
- stock solution of substitute compound such as DEHP: 100 µg/ml in organics solvent such as hexane or toluene.

NOTE 4 When more than one compound is used as a substitute compound, each stock solution or mixture solution is prepared.

8.3 Instrumental parameters

Different conditions may be necessary to optimize a specific Py/TD-GC-MS system to achieve effective separation of each substance and meet the quality control (QC) and method detection limits (MDL) requirements. The following parameters have been found suitable and are provided as an example (see Table 1). The total ion current chromatogram and mass chromatogram is shown in Annex G (see Figure G.1).

Table 1 – Measurement conditions of Py/TD-GC-MS

Pyrolyser				
Furnace temperature	200 °C → (20 °C/min) → 300 °C → (5 °C/min) → 340°C (1 min)			
Interface temperature	300 °C (interface temperature control mode: manual)			
GC				
Column	100 % dimethyl polysiloxane, length 15 m; internal diameter 0,25 mm; film thickness 0,05 µm			
Injection port temperature	320 °C			
Column oven temperature	80 °C → (20 °C /min) → 300 °C (5 min)			
Injection mode	Split (split ratio: 1/50)			
Carrier gas	Helium, 1,5 ml/min, constant linear velocity			
MS				
Ion source temperature	230 °C			
Ionization method	Electron ionization (EI), 70 eV.			
Monitoring mass ion (m/z)	Compound name	Quantification ion	Confirmation ion-1	Confirmation ion-2
	BB-003	231,9	233,9	-
	BB-015	311,8	309,8	313,8
	BB-029	389,8	387,8	391,8
	BB-049	309,8	307,8	467,7
	BB-103	387,7	385,7	545,6
	BB-153	467,6	465,6	627,5
	BB-189	545,6	543,6	705,4
	BB-194	625,5	623,5	627,5
	BB-206	703,4	701,4	705,4 (863,4)
	BB-209	783,3	781,3	785,3 (943,1; 215,8; 382,6; 384,5)
	BDE-003	247,9	249,9	
	BDE-015	327,8	325,8	329,8
	BDE-028	405,8	403,8	407,8
	BDE-047	325,8	323,8	483,7
	BDE-099	403,7	401,7	561,6
	BDE-153	483,6	481,6	643,5
	BDE-183	561,6	559,6	721,4
	BDE-203	641,5	639,5	643,5 (801,3)
	BDE-206	719,4	717,4	721,4 (879,2)
	BDE-209	799,3	797,3	959,1
	DIBP	223	205	149
	DBP	223	205	149
	BBP	206	91	149
	DEHP	279	167	149
	DNOP	279	167	149
	DINP	293	167	149
	DIDP	307	167	149
Scan range	m/z 50 to 1 000			

NOTE 1 Additionally, scan measurement of MS is available to check negative matrix interference from other additives in the polymer. Negative matrix interference causes ion suppression which provides a wrong quantitation result. Simultaneous scan and SIM measurement are also acceptable.

NOTE 2 Scan measuring of MS is available for the detection of other additives.

NOTE 3 DIDP and DINP have multiple chromatogram peaks. The areas of these peaks above the baseline are integrated.

NOTE 4 See Annex F for an optimization of furnace temperature.

NOTE 5 To prevent decomposition of PBDEs and PBBs, an inert or a thermally treated ion source box is available.

8.4 Calibration

8.4.1 General

The RRF for each analyte shall be calculated from the RF of each analyte and that of the substitute compound. Selection of the substitute compound is critical in this method. DEHP is a preferred compound because it is thermally and chemically stable especially in the process of Py/TD-GC-MS analysis. Substitute compounds can be selected for each group of analytes such as PBDEs, PBBs and phthalates, which have close physical and chemical properties. The following describes the case where DEHP is used as the substitute compound.

8.4.2 Determination of RRFs

RRFs are determined for six phthalates (DIBP, DBP, BBP, DNOP, DINP, DIDP), mono- to decabrominated biphenyl (PBB) and mono- to decabrominated diphenyl ether (PBDE). For PBBs and PBDEs, the RRFs are determined for each congener. If DEHP is used as a substitute compound, the RRF of DEHP becomes one.

RRFs can be continuously used by verifying the accuracy. Moreover, when the accuracy satisfies the recovery rate between 70 % and 130 % by the test in 11.2.5, the RRFs which are determined by a different Py/TD-GC-MS system can be applied.

NOTE 1 The accuracy required for RRFs is described in 11.2.3 and 11.2.4.

The procedure for the determination of RRF using a solution is as follows:

- a) Prepare 0,5 mg of sample (e.g. PS polymer) containing analytes at a concentration of 1 000 mg/kg.
 - Inject 10 µl of PS solution (50 mg/ml) into the sample cup.
 - Inject 10 µl of PBB solution (50 µg/ml), 10 µl of PBDE solution (50 µg/ml) and 5 µl of phthalate stock solution (100 µg/ml) into the same sample cup.
 - Dry the solution at room temperature.
- b) Analyse the samples.
- c) Record the peak area.
- d) Calculate the RF of DEHP and that of each analyte using Equations (4) and (5), respectively.
- e) Calculate the RRFs of each analyte using Equation (8).

Polymer reference materials, such as those containing these analytes at a concentration of 1 000 mg/kg, can be used as well as DEHP at the concentration of 1 000 mg/kg as a substitute compound sample.

- f) Analyse polymer reference materials (8.2.1).
- g) Record peak area.
- h) Calculate the RF of DEHP and that of each analyte using Equations (4) and (5).
- i) Calculate the RRFs of each analyte using Equation (8).

$$RF_{DEHP} = A_{DEHP} / m_{DEHP} \quad (4)$$

$$RF_A = A_A / m_A \quad (5)$$

where

RF_{DEHP} and RF_A are the response factors of DEHP and of the analyte, respectively (mg^{-1});
 A_{DEHP} and A_A are the peak areas of DEHP and of the analyte, respectively;
 m_{DEHP} and m_A are the masses of DEHP and of the analyte, respectively (mg).

When the polymer reference materials are available, use approximately 0,5 mg of the cut or powdered polymer reference material, replace the mass of DEHP and that of analyte in Equations (4) and (5) with the following Equations (6) and (7).

$$m_{DEHP} = M_R \times C_{DEHP} \times 10^{-6} \quad (6)$$

$$m_A = M_R \times C_A \times 10^{-6} \quad (7)$$

where

M_R is the mass of polymer reference material including DEHP and analyte (mg);
 C_{DEHP} and C_A are the concentration of DEHP and that of the analyte, respectively (mg/kg);

$$RRF_{A/DEHP} = RF_A / RF_{DEHP} \quad (8)$$

where

$RRF_{A/DEHP}$ is the relative response factor of the analyte to DEHP;
 RF_A is the response factor of the analyte (mg^{-1});
 RF_{DEHP} is the response factor of DEHP (mg^{-1}).

NOTE 2 Both the polymer solution and the standard solution can be injected to avoid the risk of volatilization of low boiling compounds (e.g. mono-BB, mono-BDE) when only the standard solution is injected.

NOTE 3 DIDP and DINP have multiple chromatogram peaks, the total areas of these peaks above the baseline can be integrated.

NOTE 4 See Annex H for examples of RRFs.

9 Calculation of PBBs, PBDEs and phthalates concentration

9.1 General

When DEHP is used as the substitute compound, it shall not be added to a test sample like an internal standard because it is one of the analytes. It is therefore analysed before test sample analysis. The RF of each analyte is calculated from the RF of substitute compound and the RRF of the analyte. The mass of the analyte is calculated from the peak area and the RF of the analyte.

The final concentration of each phthalate shall be determined.

Only detected PBB and PBDE compounds which are above the limit of detection shall be included in a total summation. If any of the PBDEs (or PBB, from mono- to deca-) were to be detected above the limit of detection, they should be reported with each quantification result.

9.2 Determination of RF of DEHP

A substitute compound sample is prepared and analysed before test sample analysis to calculate the RF of each analyte.

- a) A polymer reference material containing the substitute compound (DEHP) at a concentration of approximately 1 000 mg/kg is available. Place approximately 0,5 mg of the cut or powdered polymer reference material into a sample cup for Py/TD-GC-MS (see Annex D).
- b) Calculate the response factor RF_{DEHP-2} using Equation (4):

NOTE If the polymer reference material is not available, the following procedure is also used to prepare alternative substitute compound samples.

10 μ l of PS solution (50 mg/ml) and 5 μ l of standard solution of DEHP (100 μ g/ml) is injected into the sample cup. The solution is dried at room temperature.

9.3 Calculation

9.3.1 Calculation of RF

When the substitute compound sample (DEHP) contains other analytes, the RFs of those analytes are determined using Equation (5) without using the RRF of DEHP.

NOTE This procedure is the same as the screening procedure of IEC 62321-8 [4].

When the polymer reference material does not contain the analytes, the RF of those analytes are determined using Equation (9):

$$RF_{A-2} = RRF_{A/DEHP} / RF_{DEHP-2} \quad (9)$$

where

$RRF_{A/DEHP}$ is the relative response factor of the analyte to DEHP;

RF_{A-2} is the response factor of the analyte (mg^{-1});

RF_{DEHP-2} is the response factor of DEHP (mg^{-1}).

9.3.2 Calculation of concentration

The final concentration of each phthalate and each congener of PBB and PBDE in the sample can be calculated by using Equation (10):

$$C_{final} = A_{A-2} \times \left(\frac{1}{RF_{A-2}} \right) \times \left(\frac{1}{M_S} \right) \quad (10)$$

where

C_{final} is the concentration of each analyte in the sample in mg/kg;

A_{A-2} is the peak area of each analyte;

RF_{A-2} is the response factor of each analyte (mg^{-1});

M_S is the mass of the sample (kg).

NOTE The RRF is determined for each congener of PBB and PBDE, therefore C_{final} is determined for each congener of PBB and PBDE.

$$C_{\text{total PBB}} = \Sigma (C_{\text{MonoBB}} + C_{\text{DiBB}} + \dots + C_{\text{DecaBB}}) \quad (11)$$

$$C_{\text{total PBDE}} = \Sigma (C_{\text{MonoBDE}} + C_{\text{DiBDE}} + \dots + C_{\text{DecaBDE}}) \quad (12)$$

where

$C_{\text{total PBB}}$ is the concentration of total PBBs in the sample in mg/kg;
 $C_{\text{total PBDE}}$ is the concentration of total PBDEs in the sample in mg/kg;
 $C_{\text{MonoBB}}, C_{\text{DiBB}}, \dots$ are the concentrations of each PBB in the sample in mg/kg;
 $C_{\text{MonoBDE}}, C_{\text{DiBDE}}, \dots$ are the concentrations of each PBDE in the sample in mg/kg.

10 Precision

10.1 Screening judgement

The overall screening judgement from the international inter-laboratory study 3-3 (IIS3-3) results are shown in Table 2.

The screening judgement has been made in accordance with the flow chart in Annex A as an example of how the Py/TD-GC-MS method can be used for screening when the acceptability threshold for individual DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP, total PBBs and total PBDEs concentrations are set at 1 000 mg/kg respectively. Expected screening results are shown as "BL" for "below limit" or passing, "OL" for "over limit" or failing and "INC" for "inconclusive" requiring GC-MS referee testing.

All of the laboratories (from six to eleven laboratories) except one laboratory submitted threshold judgement results as shown in Table 2. The laboratory detected DNOP in the sample IIS3-3_5 due to misidentification.

Table 2 – IIS3-3 Screening and threshold judgement

Sample ID	Target compound	Mean value	Expected value	Expected screening results	Number of laboratories submitting screening judgement results			Number of laboratories submitted incorrect threshold judgement results
					Phthalate mg/kg			
					≤ 500	500 to 1 500	≥ 1 500	
					PBB/ PBDE mg/kg			
					≤ 300	300 to 1 700	≥ 1 700	
IIS3-3_1	DIBP	88,1	88	BL	11	0	0	0
IIS3-3_1	DBP	86,5 (94,9)	84	BL	10 (11)	0	0	0
IIS3-3_1	BBP	68,7	77	BL	11	0	0	0
IIS3-3_1	DEHP	78,9 (103,9)	87	BL	9 (11)	0	0	0
IIS3-3_1	DNOP	74,1	92	BL	11	0	0	0
IIS3-3_1	DINP	64,2 (60,2)	93	BL	10 (11)	0	0	0
IIS3-3_1	DIDP	84,8	96	BL	11	0	0	0
IIS3-3_1	PBB	0,0	0	BL	11	0	0	0
IIS3-3_1	PBDE	45,7 (25,1)	83	BL	6 (11)	0	0	0
IIS3-3_2	DIBP	910,9	849	INC	0	11	0	0

Sample ID	Target compound	Mean value	Expected value	Expected screening results	Number of laboratories submitting screening judgement results			Number of laboratories submitted incorrect threshold judgement results
					Phthalate mg/kg			
					≤ 500	500 to 1 500	≥ 1 500	
					PBB/ PBDE mg/kg			
					≤ 300	300 to 1 700	≥ 1 700	
		mg/kg	mg/kg	(BL, INC, OL)				
IIS3-3_2	DBP	935,8	810	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	BBP	820,0	787	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	DEHP	892,8	849	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	DNOP	898,4	834	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	DINP	697,3	1 001	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	DIDP	1 044,3	1 086	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	PBB	0,0	0	BL	11	0	0	0
IIS3-3_2	PBDE	929,2 (895,1)	884	INC	0	10 (11)	0	0
IIS3-3_4	DIBP	2,3	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	DBP	3,1 (15,1)	0	BL	7 (8)	0	0	0
IIS3-3_4	BBP	0,5	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	DEHP	6,9 (52,3)	0	BL	6 (8)	0	0	0
IIS3-3_4	DNOP	2,0	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	DINP	1,0	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	DIDP	0,4	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	PBB	0,5	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	PBDE	744,5 (635,1)	886	INC	0	6 (8)	0	0
IIS3-3_5	DIBP	9,9	0	BL	10	0	0	0
IIS3-3_5	DBP	129,9 (117,0)	0	BL	9 (10)	0	0	0
IIS3-3_5	BBP	29,7	0	BL	10	0	0	0
IIS3-3_5	DEHP	4 700,9	3 923	OL	0	0	10	0
IIS3-3_5	DNOP	0,0 (5 314,7)	0	BL	9	0	(1)	(1)
IIS3-3_5	DINP	78,7	0	BL	10	0	0	0
IIS3-3_5	DIDP	11,0	0	BL	10	0	0	0
IIS3-3_5	PBB	0,0	0	BL	10	0	0	0
IIS3-3_5	PBDB	0,0 (9,0)	0	BL	9 (10)	0	0	0
Key								
BL Below limit								
INC Inconclusive expected value								
OL Over limit								
() Including outline data								

See Annex J for supporting data.

10.2 Repeatability and reproducibility

When the values of three 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 3, Table 4 and Table 5 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result obtained will not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international inter-laboratory study (IIS) results in more than 5 % of cases.

When the values of three 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 3, Table 4 and Table 5 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result will not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis of the international inter-laboratory study (IIS) results in more than 5 % of cases.

Table 3 – IIS3-3 Repeatability and reproducibility (phthalate)

Phthalate	Sample	Mean value μ mg/kg	Repeatability r mg/kg	Reproducibility R mg/kg
DIBP	IIS3-3_1	88,1	16,9	56,6
	IIS3-3_2	910,9	116,2	490,7
	IIS3-3_4	2,3	1,8	18,4
	IIS3-3_5	9,9	11,6	21,3
	IIS3-3_1	86,5	22,3	66,0
DBP	IIS3-3_2	935,8	120,4	325,3
	IIS3-3_4	3,1	4,1	12,2
	IIS3-3_5	129,9	87,4	152,3
	IIS3-3_1	68,7	23,1	59,7
	IIS3-3_2	820,0	143,7	303,8
BBP	IIS3-3_4	0,5	1,1	4,1
	IIS3-3_5	29,7	13,9	38,5
	IIS3-3_1	78,9	21,4	45,8
	IIS3-3_2	892,8	135,9	282,6
	IIS3-3_4	6,9	17,4	33,7
DEHP	IIS3-3_5	4 700,9	2 093,4	3 964,0
	IIS3-3_1	74,1	26,3	56,6
	IIS3-3_2	898,4	143,9	263,4
	IIS3-3_4	2,0	6,2	11,9
	IIS3-3_5	0,0	0	0
DNOP	IIS3-3_1	64,2	27,8	51,4
	IIS3-3_2	697,3	110,7	279,2
	IIS3-3_4	1,0	6,3	9,4
	IIS3-3_5	78,7	46,3	269,4
	IIS3-3_1	84,8	37,6	67,7
DIDP	IIS3-3_2	1 044,3	241,8	391,2
	IIS3-3_4	0,0	2,9	4,1
	IIS3-3_5	11,0	11,2	37,2

Table 4 – IIS3-3 Repeatability and reproducibility (PBB)

PBB	Sample	Mean value μ mg/kg	Repeatability r mg/kg	Reproducibility R mg/kg
Total PBB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,5	1,0	4,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Mono-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Di-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Tri-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Tetra-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,4	0,6	2,9
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Penta-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,1	0,5	0,7
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Hexa-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,1	0,6	0,8
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Hepta-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Octa-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Nona-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0

PBB	Sample	Mean value μ mg/kg	Repeatability r mg/kg	Reproducibility R mg/kg
Deca-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0

Table 5 – IIS3-3 Repeatability and reproducibility (PBDE)

PBDE	Sample	Mean value μ mg/kg	Repeatability r mg/kg	Reproducibility R mg/kg
Total PBDE	IIS3-3_1	45,7	26,2	46,2
	IIS3-3_2	929,2	281,6	685,6
	IIS3-3_4	744,5	243,0	484,1
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Mono-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Di-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Tri-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Tetra-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,2	1,5	2,2
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Penta-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,6	1,2	5,2
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Hexa-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,1	0,4
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Hepta-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,2	0,3
	IIS3-3_4	0,0	0,4	0,4
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0

PBDE	Sample	Mean value μ mg/kg	Repeatability r mg/kg	Reproducibility R mg/kg
Octa-BDE	IIS3-3_1	0,6	2,1	4,1
	IIS3-3_2	3,2	8,8	17,8
	IIS3-3_4	4,4	27,6	32,9
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Nona-BDE	IIS3-3_1	3,9	3,8	15,6
	IIS3-3_2	15,6	8,6	48,9
	IIS3-3_4	70,0	37,9	168,4
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Deca-BDE	IIS3-3_1	37,8	26,3	52,9
	IIS3-3_2	879,3	352,6	713,2
	IIS3-3_4	611,4	237,0	590,4
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0

11 Quality assurance and control

11.1 General

Where applicable, the quality assurance and control clauses of the test method shall include control sample requirements regarding testing frequency and acceptance criteria.

11.2 Quality control

11.2.1 Sensitivity test

Instrumental sensitivity shall be confirmed by the S/N ratio of 50 ng analyte with each sequence of samples. The confirmed S/N ratio shall be greater than 30. For this test, optimal analytes can be chosen but DEHP shall be included.

Polymer reference material (100 mg/kg) is used as the sensitivity check sample. Put approximately 0,5 mg of the punched-out, cut or powdered polymer reference material into the sample cup (Figure D.1).

NOTE 1 The following procedure is also used to prepare the sensitivity check sample. In that time, both the polymer solution and the standard solution can be injected to avoid the risk of volatilization of low boiling compounds (e.g. mono-BB, mono-BDE) when only the standard solution is injected.

- 10 μ l of PS solution (50 mg/ml) and 0,5 μ l of standard mixture solution (100 μ g/ml) is injected into the sample cup using a microlitre syringe.
- The solution is dried at room temperature.

NOTE 2 An example of a sample analysis sequence is shown in Annex I.

11.2.2 Blank test

At the beginning of each sample-set a blank run shall be executed in order to confirm that there is no analyte carryover from sample to sample. This is particularly important when samples containing high levels of PBBs, PBDEs and phthalates are analysed. If the instrument is contaminated by analytes, this will result in false positive results. After analysis of a high-concentration sample (more than 1 %), blank samples should be analysed until the background level of each of the PBBs, PBDEs and phthalates are decreased to a value equivalent to 100 mg/kg or less. Samples analysed after a high contamination shall be re-analysed if analyte carryover is recognized.

NOTE 1 Blank polymer material or a blank sample cup is used for blank-sample analysis.

NOTE 2 An example of a sample analysis sequence is shown in Annex I.

11.2.3 System stability test

The timing of the system stability test in a sample sequence shall be determined in advance. Following the determined timing in a sample sequence, a polymer reference material of DEHP at 1 000 mg/kg shall be analysed. The percent recovery for DEHP shall be between 70 % and 130 %. If the percent recovery falls outside this range, the analysis is stopped. All samples injected before the last successful stability test may be reported, but samples after the failing stability test shall be re-analysed with a blank test, sensitivity test and calibration.

NOTE 1 When the stability check is performed every twenty samples, the number of samples that ensure the stability in sequence does not need to be determined in advance.

NOTE 2 If the stability test fails repeatedly, system maintenance is performed to return it to optimal operating conditions.

NOTE 3 If the polymer reference material is not available, the following procedure is also used to prepare alternative substitute compound samples.

- a) 10 µl of PS solution (50 mg/ml) and 5 µl of standard solution of DEHP (100 µg/ml) is injected into the sample cup.
- b) The solution is dried at room temperature.

11.2.4 Degradation test

The degradation test shall be performed before the RRF test (11.2.5) to confirm the inertness of the Py/TD-GC-MS system. Contamination and deterioration of the capillary column and sample path of the pyrolyser might stimulate degradation of deca-BDE which is a relatively thermally-labile compound. A polymer reference material which contains deca-BDE (for example at 1 000 mg/kg) and does not contain nona-BDE is analysed. From the concentrations of deca-BDE and the decomposed product (nona-BDE) (9.3.2), the decomposition percentage is determined using Equation (11):

$$D = \frac{C_{\text{nona-BDE}}}{(C_{\text{deca-BDE}} + C_{\text{nona-BDE}})} \times 100 \quad (11)$$

where

$C_{\text{deca-BDE}}$ is the concentration of deca-BDE (mg/kg);

$C_{\text{nona-BDE}}$ is the concentration of nona-BDE (mg/kg);

D is the degradation ratio (%).

Confirm that the degradation ratio is 30 % or less. If the degradation ratio exceeds 30 %, the system shall be maintained to reduce the degradation ratio down to 30 %.

NOTE 1 Deca-BDE is known to become highly degradable in some types of polymers such as PE, PP and PS are suitable matrix polymers as standard samples for the thermal degradable test.

NOTE 2 A thermal degradable test is performed after 500 sample analysis.

11.2.5 RRF test

The RRF test shall be completed prior to sample testing, after Py/TD-GC-MS maintenance or when a significant change is made to the method or instrument type. The RRF test shall be performed after the degradation test (11.2.4). To assess the stability of the RRF, select the specific analyte and the appropriate substitute compound, analyse these polymer reference materials (for example at 1 000 mg/kg respectively), and calculate the concentration (See 9.3). The final concentration is determined (9.3) and the deviation of the quantitative results for each analyte is confirmed at less than 30 %. If more than 30 %, RRFs shall be re-determined.

NOTE Deca-BDE is known to become highly degradable in some types of polymers. When measuring PBBs and/or PBDEs, the RRF test performed by deca-BDE is sufficient to confirm the Py/TD-GC-MS system.

11.3 Method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ)

A method detection limit (MDL) study shall be completed before conducting sample testing and each time there is a significant change in the method or instrument type. The MDL is determined experimentally by performing replicate measurements on samples with the target substance present at a low-level concentration in the matrix, for example plastic. The MDL of deca-BDE is determined as a representative MDL of each congener of PBDEs and PBBs since deca-BDE shows the highest detection limit in PBDEs and PBBs. The MDL of each phthalate shall be determined, including DEHP. A minimum of six replicate measurements shall be performed to determine the calculable MDL. The complete MDL is determined by multiplying the standard deviation of the replicates by an appropriate coverage factor. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) recommends a factor of 3 for a minimum of six replicates, whilst the Environmental Protection Agency (EPA) utilizes a one-sided confidence interval with the multiplier equal to Student's t value chosen for the number of replicates and the level of confidence (e.g. $t = 3,36$ for six replicates for 99 % confidence). All analyses shall be consecutively performed to calculate the MDL.

Polymer reference material (100 mg/kg) is available for MDL determination. Put approximately 0,5 mg of the punched-out, cut or powdered reference into the sample cup (Figure D.1).

The following procedure is also used to prepare the method detection check sample:

- a) Inject 10 μ l of PS solution (50 mg/ml) and 0,5 μ l of standard mixture solution (100 μ g/ml) into the sample cup using a microlitre syringe.
- b) Dry the solvent at room temperature and then analyse the replicate samples.

NOTE Both the polymer solution and the standard solution can be injected to avoid the risk of volatilization of low boiling compounds (e.g. mono-BB, mono-BDE) when only the standard solution is injected.

Each substance shall have a calculated MDL of less than or equal to 100 mg/kg. If the calculated MDL for any of the substances is above these limits, the procedure and analysis shall be repeated.

The limit of quantification (LOQ) of each substance shall be at least threefold the respective MDL. Unlike the MDL, which relates to detection only, the limit of quantification (LOQ) is a concentration that can be accurately quantified for a given compound.

12 Test report

Information shall be given on the following aspects of the test:

- the sample;
- the international standard used (including its year of publication);
- the result(s);
- any deviations from the procedure;
- any unusual features observed;
- the date of the test.

Flow chart of screening and verification test method

Figure A.1 provides a flow chart as an example of how IEC 62321-3-1 [5], IEC 62321-3-2 [6], IEC 62321-3-3, IEC 62321-6 [7] and IEC 62321-8 [4] can be used for screening and verification tests of PBBs, PBDEs and phthalates in electrotechnical products when the internal acceptability threshold is set at 1 000 mg/kg with a tolerance of $\pm 50\%$ for phthalates and 1 000 mg/kg with a tolerance of $\pm 70\%$ for PBBs and PBDEs.

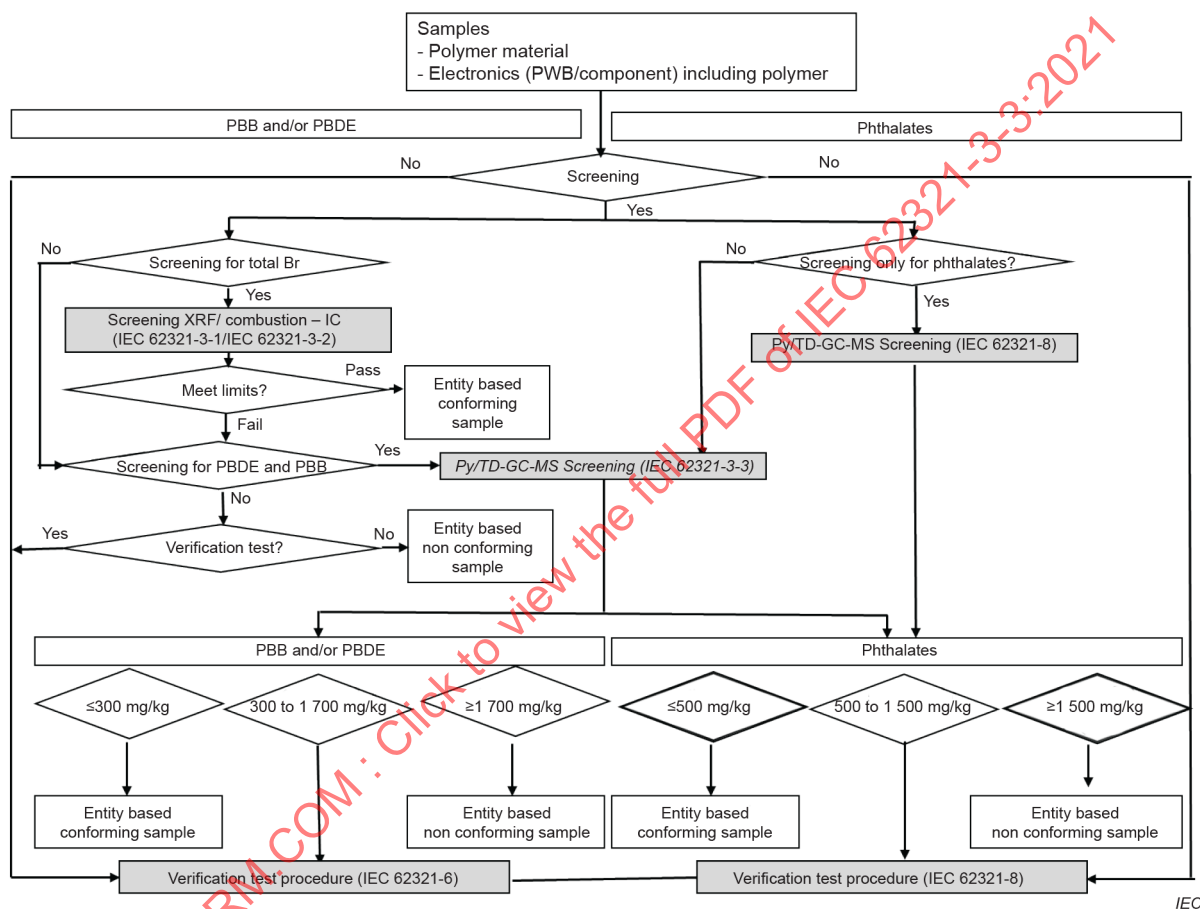


Figure A.1 – Flow chart for screening step and verification test step for PBDEs, PBBs and phthalates

After obtaining the samples containing polymer, it should be decided whether the screening procedures or the verification procedure is used. Table A.1 shows four screening methods included in the IEC 62321 series for PBBs, PBDEs and phthalates: IEC 62321-3-1, IEC 62321-3-2, IEC 62321-3-3 and IEC 62321-8. When the screening procedure for PBBs and PBDEs is taken, IEC 62321-3-1, IEC 62321-3-2, and/or IEC 62321-3-3 can be used. IEC 62321-3-1 and IEC 62321-3-2 specify a total bromine measurement method using an X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and combustion-ion chromatography (C-IC), respectively, therefore the detection of elevated total bromine level requires an additional verification method or a screening analysis to confirm the potential presence or quantity of PBB and/or PBDE compound species. IEC 62321-6 and IEC 62321-3-3 can be used for the verification and screening analysis, respectively. When the screening procedure for phthalates is taken, IEC 62321-3-3 or IEC 62321-8 can be used. IEC 62321-3-3 specifies a simultaneous screening method for PBBs, PBDEs and seven phthalates. IEC 62321-8 specifies a screening method only for seven phthalates.

NOTE PBB was not validated in the IIS test, but the threshold can be set to the same value as for PBDE because the physical and chemical properties of PBB are similar to those of PBDE. In fact, the sensitivities, repeatability, and recovery rates were at the same level.

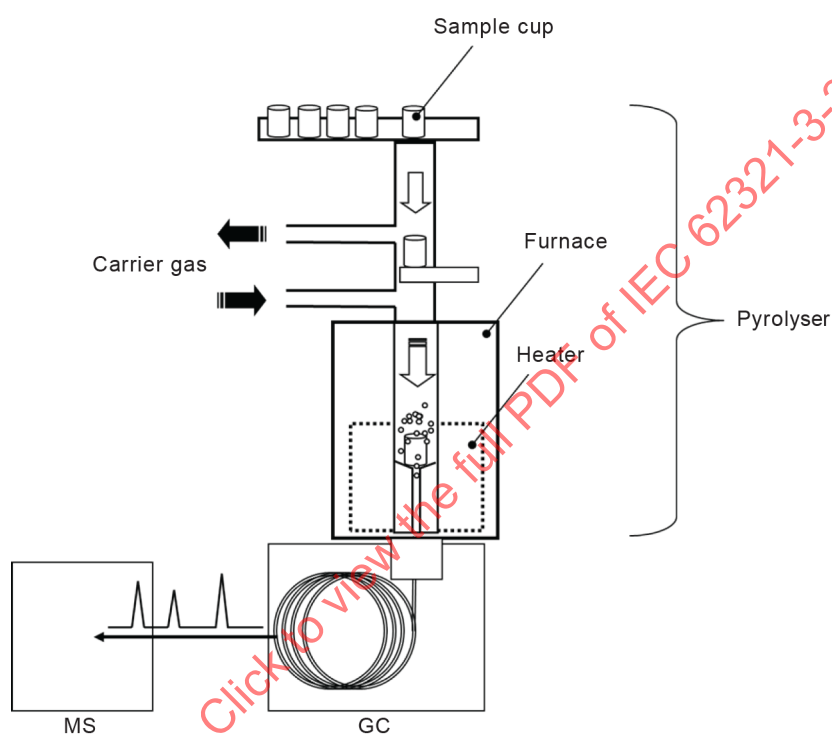
Table A.1 – Screening methods for phthalate esters, PBBs and PBDEs in the IEC 62321 series

IEC 62321	Analyte	Method	Comment
Part 3-1	Total bromine	XRF	
Part 3-2	Total bromine	C-IC	
Part 3-3	PBBs, PBDEs, DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP	Py/TD-GC-MS	Simultaneous screening method PBBs/PBDEs and seven phthalates.
Part 8	DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP	Py/TD-GC-MS	Screening method for seven phthalates. Verification test procedure is also included.

Annex B (informative)

Principle of Py/TD-GC-MS instruments

The pyrolyser heats the sample cup to vaporize the phthalates, PBBs and PBDEs from the polymer. At this time, by setting the temperature lower than the decomposition temperature of the polymer, the phthalates, PBBs and PBDEs can be selectively vaporized while suppressing the decomposition of the polymer. These vaporized compounds are introduced into the capillary column of the gas chromatograph (GC) by a carrier gas flowing at a constant flow rate towards the mass spectrometer (MS).



IEC

Key

- MS mass spectrometer
- GC gas chromatograph

Figure B.1 – Example of Py/TD-GC-MS instrument

Annex C (informative)

Other test methods

The following test methods (Table C.1) are examples of potential alternative test methods for the screening of poly- and mono-brominated biphenyls, mono- and poly-brominated diphenyl ethers and seven phthalates in polymers which are target compounds in IEC 62321-3-3. Because IIS was not performed with these methods, users shall evaluate the equivalency of the methods before use.

Table C.1 – Other test methods

Test methods	Reference
APCI-MS (Atmospheric pressure chemical ionization – Mass spectrometry)	[8]
IA-MS (Ion attachment – Mass spectrometry)	[4], [7]
FT-IR (Fourier transform – Infrared spectroscopy)	[9]
HPLC (High performance liquid chromatography)	[4]

Annex D (informative)

Commercially available reference solutions and materials²

D.1 Reference solution

Reference solutions are used for the determination of RRFs.

All brominated species from mono- to decabrominated biphenyl (PBB) and mono- to decabrominated diphenyl ether (PBDE) which are necessary for analysis should be included in the calibration. The availability of congener standards for a particular PBB or PBDE (e.g. penta-BDE) may vary from region to region. The following Table D.1 is an example list of typically available calibration congeners that have been found suitable for GC-MS analysis.

**Table D.1 – Example list of commercially available
reference solutions of PBBs and PBDEs**

PBB^a	Compound name
BB-003	4-bromobiphenyl
BB-015	4,4'-dibromobiphenyl
BB-029	2,4,5-tribromobiphenyl
BB-049	2,2',4,5'-tetrabromobiphenyl
BB-077	3,3',4,4'-tetrabromobiphenyl
BB-103	2,2',4,5',6-pentabromobiphenyl
BB-153	2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl
BB-169	3,3',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl
FR-250	Technical mixture of nonabromobiphenyl, octabromobiphenyl (80 %) and heptabromobiphenyl
BB-209	decabromobiphenyl
PBDE^a	Compound name
BDE-003	4-bromodiphenyl ether
BDE-015	4,4'-dibromodiphenyl ether
BDE-033	2,3,4-tribromodiphenyl ether
BDE-028	2,4,4'-tribromodiphenyl ether
BDE-047	2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether
BDE-099	2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether
BDE-100	2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenyl ether
BDE-183	2,2',3,4,4',5,6-heptabromodiphenyl ether
BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6-octabromodiphenyl ether
BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonabromodiphenyl ether
BDE-209	decabromodiphenyl ether
^a Ballschmiter and Zell classification numbers have been used for PBBs and PBDEs.	

² The names given in Annex D are examples of suitable products available commercially. This information is given for the convenience of users of this document and does not constitute an endorsement by IEC of these products.

Table D.2 is an example list of commercially available reference solutions of phthalates.

Table D.2 – Example list of commercially available reference solutions of phthalates

Compound name	CAS number	Product No.	Manufacturer
DIBP	84-69-5	43540-100 MG	Fluka
DBP	84-74-2	48559	Sigma-Aldrich
BBP	85-68-7	442503	Sigma-Aldrich
DEHP	117-81-7	D201154-5ML	Sigma-Aldrich
DNOP	117-84-0	48560-U	Sigma-Aldrich
DINP	68515-48-0 28553-12-0	376663-1L	Sigma-Aldrich
DIDP	26761-40-0	80135-10ML	Sigma-Aldrich

Technical calibration mixtures are also used as calibrants. The following technical calibration mixture has been found suitable for GC-MS analysis:

Phthalate standard solution III (DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP 100 µg/ml each in acetone), Product No.:34109-43, KANTO CHEMICAL CO., INC.

D.2 Polymer reference materials

Polymer reference materials are used as the substitute compound and QC sample. Table D.3 shows reference materials of PBBs/PBDEs considered suitable for Py/TD-GC-MS analysis.

NOTE Deca-BDE is known to become highly degradable in some types of polymers. Low degradable materials such as PP and PS are used.

Table D.3 – Example list of commercially available reference materials of PBBs, PBDEs and PS considered suitable for Py/TD-GC-MS

Product name	Specification	Manufacturer
ERM-EC591	Pellet of polypropylene containing tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa, deca-BDE at 2,5 mg/kg ~780 mg/kg and deca-BB at 740 mg/kg	Reference Materials and Measurements
NMIJ CRM 8108-b	Disk of polystyrene containing deca-BDE at 312 mg/kg	National Metrology Institute of Japan
NMIJ CRM 8110-a	Disk of polystyrene containing deca-BDE at 886 mg/kg	National Metrology Institute of Japan
PS (Attached to NMIJ CRM 8108-b and NMIJ CRM 8110-a)	Disk of polystyrene without containing analytes and other compounds that may interfere with the analysis	National Metrology Institute of Japan

Table D.4 shows reference materials of phthalates considered suitable for Py/TD-GC-MS analysis.

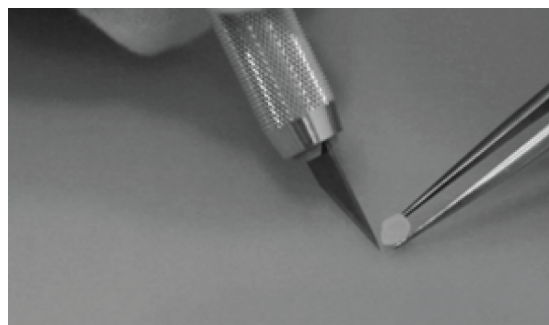
Table D.4 – Example list of commercially available reference materials of phthalates considered suitable for Py/TD-GC-MS

Product name	Specification	Manufacturer
NMIJ CRM 8152-a	Pellet of PVC resin containing DBP, BBP, DEHP, DEP (diethyl phthalate) and DCHP (dicyclohexyl phthalate). DMP (dimethyl phthalates), DIDP, DNOP and DEHA (di-(2-ethylhexyl adipate) are also contained with the informational values	National Metrology Institute of Japan
KRISS CRM 113-03-006	Pellet of PVC containing DBP, BBP, DEHP, and DNOP	Korean Research Institute for Standards and Science
CRM-PE001	Pellet of polyethylene containing DIDP, DINP, DEHP, BBP, DEP (diethyl phthalate), DMP (dimethyl phthalate), DBP and DNOP	SPEX CertiPrep, US
CRM-PVCBLK	Poly(vinyl chloride) Purity 99 %	SPEX CertiPrep, US
SVC-STC-105-5	Powder of PVC	SPEX CertiPrep, US
SVC-STC-112-5	Powder of PVC containing DIBP, DBP, DEHP, BBP, 300 mg/kg	SPEX CertiPrep, US
SVC-STC-111-5	Powder of PVC containing DIBP, DBP, DEHP, BBP, 500 mg/kg	SPEX CertiPrep, US
SVC-STC-93-5	Powder of PVC containing DIBP, DBP, DEHP, BBP, 1 000 mg/kg	SPEX CertiPrep, US
S225-31003-91	Sheet of polyethylene containing DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, and DIDP at 0 mg/kg, 100 mg/kg and 1 000 mg/kg	Shimadzu Corp.

Figure D.1 shows the procedure for Py/TD-GC-MS reference sample preparation. The sheet type allows for an easy preparation by punching it out using a puncher only. Organic solvents are not required for the sample preparation using these reference materials.



IEC



IEC

a) Sheet type punched twice using a micro-puncher

b) Pellet type cut off using a cutter to obtain approximately 0,5 mg

Figure D.1 – Sample preparation of reference materials

Annex E (informative)

Sampling procedure

E.1 Sample preparation using cutting tools

Cut the polymer sample into small pieces using cutting tools. The central part is recommended for the analysis because it is possible that the periphery may be contaminated due to migration of phthalate and loss of volatile compounds such as DIBP, DBP or BBP.

NOTE Cutting tools include nipper (a hand tool for cutting samples), micro spatula, tweezers, cutter, file, micro puncher and so on.

E.2 Sample preparation using cryogenic grinding mill

The mill is used if it is difficult to cut the sample using cutting tools. Cool the samples with liquid nitrogen and grind them using a cryogenic grinding mill. Sample size should be less than 0,5 mm. Clean the mill carefully and remove all sample particles to prevent cross contamination. There is a 5 min cooling period between grinding cycles.

E.3 Accurate weighing of sample

If variation of measured mass by a balance is large, it is recommended to check the accuracy of the weighing sample. Table E.1 shows the results of weighing the same sample. If the standard deviation is within 10 % of the average, it is possible to use the average value as the sample mass.

Table E.1 – Example of variation of weighting samples

	1 time (mg)	2 time (mg)	3 time (mg)	4 time (mg)	5 time (mg)	Average (mg)	Standard deviation	RSD (%)
Measurements	0,45	0,44	0,43	0,44	0,44	0,44	0,007	1,607

E.4 Method of sample injection

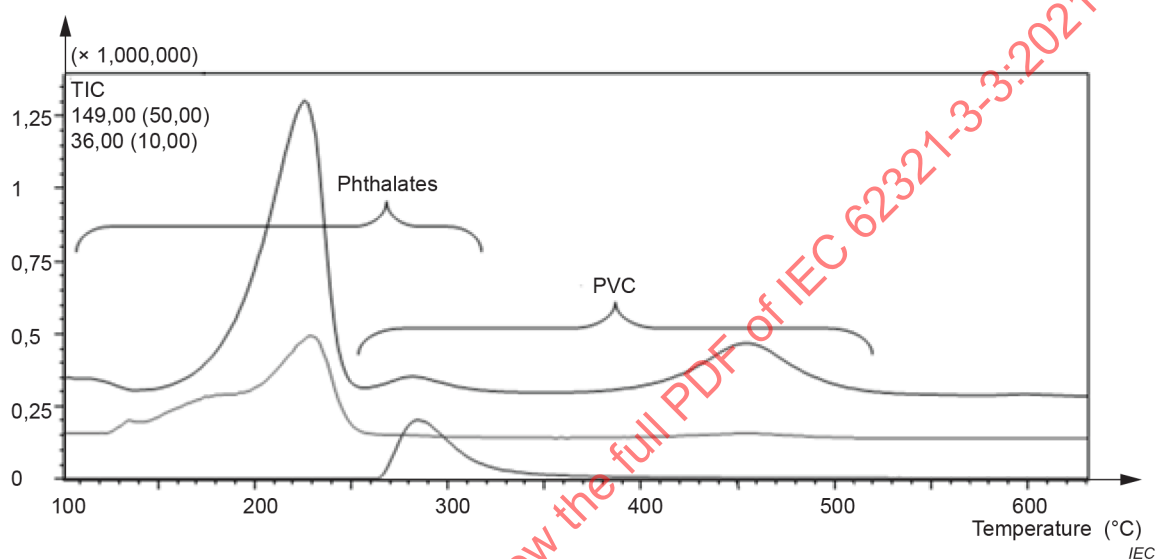
Put approximately 0,5 mg to 1,0 mg of glass wool into the sample cup to ensure that the sample powder does not spill out.

Annex F (informative)

Verification of the EGA thermal desorption zone

The thermal desorption zone for PBBs, PBDEs and phthalates as cited in 8.3 appears to be independent of the plasticizer used in the PVC formulation. The thermal desorption zone is easily determined using evolved gas analysis (EGA).

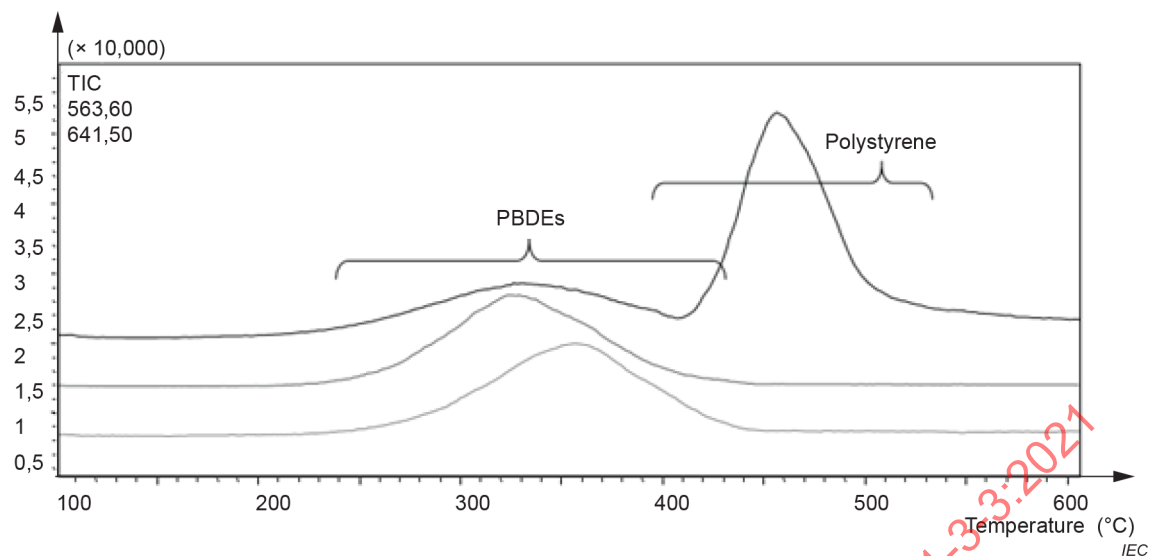
A typical EGA thermogram of PVC sample in operating conditions is presented in Figure F.1 and Figure F.2.



Key

Analytical conditions: pyrolysis furnace temperature, 100 °C $\rightarrow$ 20 °C/min $\rightarrow$ 700 °C; pyrolysis interface temperature, 300 °C (manual); GC column, deactivated SS tube (length 2,5 m; inner diameter 0,25 mm I.D.); injection port temperature, 320 °C; column oven temperature, 320 °C; carrier gas, 100 kPa (constant pressure); split ratio, 1/50.

Figure F.1 – Example of EGA thermogram of a PVC sample containing phthalates

**Key**

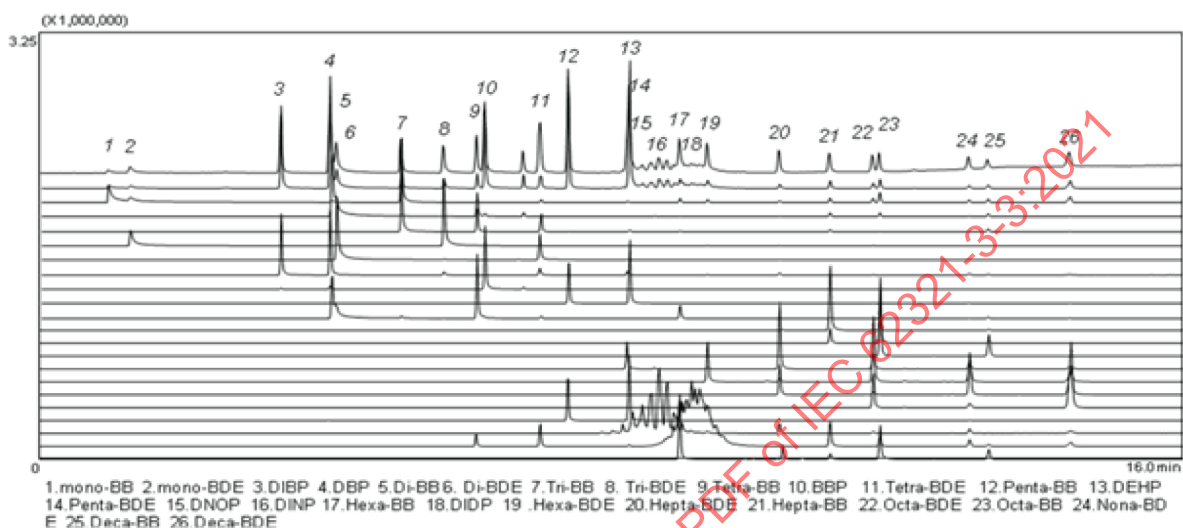
Analytical conditions: pyrolysis furnace temperature, 100 °C → 20 °C/min → 700 °C; pyrolysis interface temperature, 300 °C (manual); GC column, deactivated SS tube (length 2,5 m; inner diameter 0,25 mm I.D.); injection port temperature, 320 °C; column oven temperature, 320 °C; carrier gas, 100 kPa (constant pressure); split ratio, 1/50.

Figure F.2 – Example of EGA thermogram of a polystyrene sample containing PBDEs

Annex G (informative)

Example of chromatograms

The following chromatogram were obtained by Py/TD-GC-MS analysis using the parameters described in 8.3 (see Table 1).



IEC

Figure G.1 – Total ion current chromatogram of 0,1 µg of PBBs, PBDEs and phthalates mixture by Py/TD-GC-MS

Annex H (informative)

Examples of RRFs

Table H.1 lists examples of relative response factors determined using the Py/TD-GC-MS system provided by Shimadzu Corp³. These parameters can be applied to a different GC-MS system when the accuracy is satisfied.

Table H.1 – RRFs of analytes

Compound Name	Quantification ion (m/z)	Response factor	Compound Name	Quantification ion (m/z)	Response factor
Mono-BB	231,9	4,241	Tetra-BDE	325,8	1,922
Di-BB	311,8	2,087	Penta-BDE	403,7	1,533
Tri-BB	389,8	2,712	Hexa-BDE	483,6	1,654
Tetra-BB	309,8	0,772	Hepta-BDE	561,6	1,171
Penta-BB	387,7	0,624	Octa-BDE	641,5	1,213
Hexa-BB	467,6	0,628	Nona-BDE	719,4	1,003
Hepta-BB	545,6	0,459	Deca-BDE	799,3	0,718
Octa-BB	625,5	0,311	DIBP	223	0,935
Nona-BB	703,4	0,259	DBP	223	0,782
Deca-BB	783,3	0,285	BBP	206	2,198
Mono-BDE	247,9	3,326	DNOP	279	1,495
Di-BDE	327,8	3,417	DINP	293	1,878
Tri-BDE	405,8	1,684	DIDP	307	1,901
			DEHP (Substitute compound)	279	1,000

³ This information is given for the convenience of users of this document and does not constitute an endorsement by IEC.

Annex I (informative)

Sample analysis sequence

Table I.1 shows the recommended analysis sequence for Py/TD-GC-MS analysis.

Table I.1 – Sample analysis sequence for Py/TD-GC-MS analysis

No.	Sample	Purpose	Remarks
1	Blank sample	Check contamination and carry over	Refer to 11.2.2
2	100 mg/kg	Sensitivity check	Refer to 11.2.1
3	Substitute compound (DEHP 1 000 mg/kg)	Calibration	Refer to 9.3
4	Real sample 1		
5	Real sample 2		
-	-		
23	Real sample 20		
24	Substitute compound (DEHP 1 000 mg/kg)	Stability test	Refer to 11.2.3
25	Real sample 21		
26	Real sample 22		
27	Real sample 23		
28	Real sample 24		
29	Real sample 25		

Annex J (informative)

Results of international inter-laboratory study 3-3

See Table J.1, Table J.2 and Table J.3.

Table J.1 – Statistical data for phthalates

Parameter	Sample	μ mg/kg	ν mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg	p	Outlier labs / remarks
DIBP	IIS3-3_1	88,1	88	33	6,0	16,9	20,2	56,6	11	0
	IIS3-3_2	910,9	849	33	41,5	116,2	175,2	490,7	11	0
	IIS3-3_4	2,3	0	24	0,6	1,8	6,6	18,4	8	0
	IIS3-3_5	9,9	0	30	4,1	11,6	7,6	21,3	10	0
DBP	IIS3-3_1	86,5	84	30	8,0	22,3	23,6	66,0	10	1
	IIS3-3_2	935,8	810	33	43,0	120,4	116,2	325,3	11	0
	IIS3-3_4	3,1	0	21	1,5	4,1	4,4	12,2	7	1
	IIS3-3_5	129,9	0	27	31,2	87,4	54,4	152,3	9	1
BBP	IIS3-3_1	68,7	77	33	8,3	23,1	21,3	59,7	11	0
	IIS3-3_2	820,0	787	33	51,3	143,7	108,5	303,8	11	0
	IIS3-3_4	0,5	0	24	0,4	1,1	1,5	4,1	8	0
	IIS3-3_5	29,7	0	30	5,0	13,9	13,8	38,5	10	0
DEHP	IIS3-3_1	78,9	87	27	7,6	21,4	16,4	45,8	9	2
	IIS3-3_2	892,8	849	33	48,5	135,9	100,9	282,6	11	0
	IIS3-3_4	6,9	0	18	6,2	17,4	12,0	33,7	6	2
	IIS3-3_5	4 700,9	3 923	30	747,7	2 093,4	1 415,7	3 964,0	10	0
DNOP	IIS3-3_1	74,1	92	33	9,4	26,3	20,2	56,6	11	0
	IIS3-3_2	898,4	834	33	51,4	143,9	94,1	263,4	11	0
	IIS3-3_4	2,0	0	24	2,2	6,2	4,2	11,9	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	27	0,0	0,0	0,0	0,0	9	1
DINP	IIS3-3_1	64,2	93	28	9,9	27,8	18,3	51,4	10	0 ^a
	IIS3-3_2	697,3	1004	33	39,5	110,7	99,7	279,2	11	0
	IIS3-3_4	1,0	0	24	2,2	6,3	3,4	9,4	8	0
	IIS3-3_5	78,7	0	30	16,5	46,3	96,2	269,4	10	0
DIDP	IIS3-3_1	84,8	96	33	13,4	37,6	24,2	67,7	11	0
	IIS3-3_2	1 044,3	1 086	33	86,3	241,8	139,7	391,2	11	0
	IIS3-3_4	0,4	0	24	1,0	2,9	1,5	4,1	8	0
	IIS3-3_5	11,0	0	30	4,0	11,2	13,3	37,2	10	0

Key

- μ = General mean of the test property in mg/kg
 ν = 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 labs taken into calculation
^a Two single results eliminated.

Table J.2 – Statistical data for polybrominated biphenyls

Parameter	Sample	μ mg/kg	ν mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg	p	Outlier labs / remarks
Total PBB	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,5	0	24	0,4	1,0	1,4	4,0	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Mono-BB	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,0	0,0	0,0	0,0	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Di-BB	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,0	0,0	0,0	0,0	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Tri-BB	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,0	0,0	0,0	0,0	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Tetra-BB	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,4	0	24	0,2	0,6	1,0	2,9	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Penta-BB	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,1	0	24	0,2	0,5	0,2	0,7	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Hexa-BB	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,1	0	24	0,2	0,6	0,3	0,8	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Hepta-BB	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,0	0,0	0,0	0,0	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Octa-BB	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,0	0,0	0,0	0,0	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Nona-BB	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,0	0,0	0,0	0,0	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Deca-BB	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,0	0,0	0,0	0,0	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0

Key

μ = General mean of the test property in mg/kg
 ν = 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 labs taken into calculation

Table J.3 – Statistical data for polybrominated diphenyl ethers

Parameter	Sample	μ mg/kg	ν mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg	p	Outlier labs / remarks
Total PBDE	IIS3-3_1	45,7	83	18	9,4	26,2	16,5	46,2	6	5
	IIS3-3_2	929,2	884	29	100,6	281,6	244,9	685,6	10	1 ^a
	IIS3-3_4	744,5	886	17	86,8	243,0	172,9	484,1	5	2 ^a
	IIS3-3_5	0,0	0	27	0,0	0,0	0,0	0,0	9	1
Mono-BDE	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,0	0,0	0,0	0,0	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Di-BDE	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,0	0,0	0,0	0,0	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Tri-BDE	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,0	0,0	0,0	0,0	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Tetra-BDE	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,2	0	24	0,5	1,5	0,8	2,2	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	27	0,0	0,0	0,0	0,0	9	1
Penta-BDE	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,6	0	24	0,4	1,2	1,9	5,2	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Hexa-BDE	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,0	0,1	0,1	0,4	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Hepta-BDE	IIS3-3_1	0,0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS3-3_2	0,0	0	33	0,1	0,2	0,1	0,3	11	0
	IIS3-3_4	0,0	0	24	0,1	0,4	0,1	0,4	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Octa-BDE	IIS3-3_1	0,6	0	33	0,8	2,1	1,5	4,1	11	0
	IIS3-3_2	3,2	0	33	3,2	8,8	6,4	17,8	11	0
	IIS3-3_4	4,4	0	24	9,9	27,6	11,8	32,9	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Nona-BDE	IIS3-3_1	3,9	0	33	1,4	3,8	5,6	15,6	11	0
	IIS3-3_2	15,6	0	20	3,1	8,6	17,5	48,9	7	4
	IIS3-3_4	70,0	0	24	13,5	37,9	60,1	168,4	8	0
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
Deca-BDE	IIS3-3_1	37,8	83	18	9,4	26,3	18,9	52,9	6	5
	IIS3-3_2	879,3	884	30	125,9	352,6	254,7	713,2	10	0
	IIS3-3_4	611,4	886	21	84,7	237,0	210,9	590,4	7	1
	IIS3-3_5	0,0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0

Key

- μ = General mean of the test property in mg/kg
 ν = 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 labs taken into calculation
^a One additional result eliminated.

Bibliography

- [1] IEC Guide 108, *Guidelines for ensuring the coherence of IEC publications – Horizontal functions, horizontal publications and their application*
- [2] IEC 62321-1:2013, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 1: Introduction and overview*
- [3] IEC 62321-2:2013, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation*
- [4] IEC 62321-8:2017, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 8: Phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS)*
- [5] IEC 62321-3-1:2013, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 3-1: Screening – Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine by X-ray fluorescence spectrometry*
- [6] IEC 62321-3-2:2020, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 3-2: Screening – Fluorine, bromine and chlorine in polymer and electronics by combustion-ion chromatography (C-IC)*
- [7] IEC 62321-6:2015, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)*
- [8] PAINE, M.R.L., BARKER, P.J., & BLANKSBY, S.J., *Ambient ionisation mass spectrometry for the characterisation of polymers and polymer additives: A review*. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 808, pp. 70-82
- [9] MONROY, E., WOLFF, N., DUCRUET V., FEIGENBAUM, A., *A FTIR method for the determination of total specific migration of aromatic plasticizers from poly (vinyl chloride): Analysis*, 1993, 21, pp. 221-226
- [10] IEC 62321:2008⁴, *Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)*
- [11] EN 14372:2004, *Child use and care articles – Cutlery and feeding utensils – Safety requirements and tests*
- [12] ASTM D 7083 – 04, *Standard Practice for Determination of Monomeric Plasticizers in Poly (Vinyl Chloride) (PVC) by Gas Chromatography*, 2004
- [13] ASTM D 2124 – 99 (Reapproved 2011)⁵, *Standard Test Method for Analysis of Component in Poly(Vinyl Chloride) Compounds Using an Infrared Spectrophotometric Technique*

⁴ Withdrawn.

⁵ Withdrawn.

- [14] Canadian Test Method C-34, *Determination of phthalates in polyvinyl chloride consumer products*, December 2006
- [15] *Certification of the mass fractions of various polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), decabrominated biphenyl and total Br and total Sb in two polymer reference materials*, https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC49501/120-2008_as%20published.pdf
- [16] CPSC-CH-C1001-09.1, *Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates*, March 3, 2009
- [17] EPA method 1614, *Brominated Diphenyl Ethers in Water Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS*, August 2007
- [18] EPA method 8270D, *Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)*, February 2007
- [19] MARUYAMA, F., FUJIMAKI, S., SAKAMOTO, Y., KUDO, Y., MIYAGAWA, H., *Screening of phthalates in polymer materials by pyrolysis GC/MS*, Anal. Sci., 2015, 31, 3
- [20] ISO/IEC Guide 98 (all parts), *Uncertainty of measurement*
- [21] ISO 3696, *Water for analytical laboratory use – Specification and test methods*
- [22] ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*
- [23] KIM, J. W., KIM, Y.M., Moon, H. M., LEE, M.J., HOSAKA, A., WATANABE, A., TERAMAE, N., PARK, Y. K., MYUNG.S, W., *Rapid Quantification of N-Methyl-2-pyrrolidone in Polymer Matrices by Thermal Desorption-GC/MS*, Anal. Sci., 2017, 33
- [24] KIM, J. W., KIM, Y.M., Moon, H. M., HOSAKA, A., WATANABE, C., TERAMAE, N., Choe, E. K., MYUNG.S,W., *Comparative study of thermal desorption and solvent extraction-gas chromatography–mass spectrometric analysis for the quantification of phthalates in polymers*, Journal of Chromatography A, 2016, 1451
- [25] KUDO, Y., OBAYASHI, K., YANAGISAWA, H., MARUYAMA, F., FUJIMAKI, S., MIYAGAWA, H., NAKAGAWA, K., *Development of a screening method for phthalate esters in polymers using a quantitative database in combination with pyrolyzer/thermal desorption gas chromatography mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 2019, 1602
-

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	47
INTRODUCTION.....	49
1 Domaine d'application	50
2 Références normatives	50
3 Termes, définitions et termes abrégés	50
3.1 Termes et définitions	50
3.2 Termes abrégés	52
4 Principe	53
4.1 Présentation	53
4.2 Principe de l'essai.....	53
5 Réactifs et matériaux	54
6 Appareils	55
7 Échantillonnage	55
8 Procédure.....	55
8.1 Instructions générales pour l'analyse	55
8.2 Préparation des échantillons	56
8.2.1 Généralités	56
8.2.2 Échantillon de polymère	56
8.2.3 Solution mère ou matériau polymère de référence	56
8.3 Paramètres instrumentaux	56
8.4 Étalonage	58
8.4.1 Généralités	58
8.4.2 Détermination des RRF	58
9 Calcul de la concentration des PBB, des PBDE et des phtalates	60
9.1 Généralités	60
9.2 Détermination du RF de DEHP	60
9.3 Calcul	60
9.3.1 Calcul du RF	60
9.3.2 Calcul de la concentration	61
10 Fidélité	61
10.1 Estimation de la détection	61
10.2 Répétabilité et reproductibilité.....	63
11 Assurance qualité et contrôle de la qualité.....	67
11.1 Généralités	67
11.2 Contrôle de la qualité.....	67
11.2.1 Essai de sensibilité	67
11.2.2 Essai témoin.....	67
11.2.3 Essai de stabilité du système.....	68
11.2.4 Essai de dégradation	68
11.2.5 Essai de RRF	69
11.3 Limite de détection de la méthode (MDL) et limite de quantification (LOQ).....	69
12 Rapport d'essai	70
Annexe A (informative) Organigramme de la méthode d'essai de détection et de vérification.....	71
Annexe B (informative) Principe des instruments Py/TD-GC-MS	73

Annexe C (informative) Autres méthodes d'essai	74
Annexe D (informative) Solutions et matériaux de référence disponibles dans le commerce.....	75
D.1 Solution de référence.....	75
D.2 Matériaux polymères de référence	76
Annexe E (informative) Procédure d'échantillonnage	78
E.1 Préparation des échantillons à l'aide d'outils de coupe	78
E.2 Préparation des échantillons à l'aide d'un broyeur cryogénique	78
E.3 Exactitude de pesée de l'échantillon	78
E.4 Méthode d'injection de l'échantillon.....	78
Annexe F (informative) Vérification de la zone de thermodésorption par AGE	79
Annexe G (informative) Exemple de chromatogrammes	81
Annexe H (informative) Exemple de résultats de RRF obtenus.....	82
Annexe I (informative) Séquence d'analyse d'échantillon	83
Annexe J (informative) Résultats de l'étude internationale interlaboratoires 3-3	84
Bibliographie.....	87
 Figure A.1 – Organigramme de l'étape d'essai de détection et de l'étape d'essai de vérification des PBDE, PBB et phtalates	71
Figure B.1 – Exemple d'instrument Py/TD-GC-MS	73
Figure D.1 – Préparation d'échantillon de matériaux de référence.....	77
Figure F.1 – Exemple de thermogramme d'AGE d'un échantillon de PVC contenant des phtalates.....	79
Figure F.2 – Exemple de thermogramme d'AGE d'un échantillon de polystyrène contenant des PBDE	80
Figure G.1 – Chromatogramme du courant ionique total de 0,1 µg de mélange PBB/PBDE et phtalates par analyse Py/TD-GC-MS.....	81
 Tableau 1 – Conditions de mesure par Py/TD-GC-MS.....	57
Tableau 2 – Estimation de la détection et du seuil IIS3-3	62
Tableau 3 – Répétabilité et reproductibilité IIS3-3 (phtalate).....	64
Tableau 4 – Répétabilité et reproductibilité IIS3-3 (PBB).....	65
Tableau 5 – Répétabilité et reproductibilité IIS3-3 (PBDE)	66
Tableau A.1 – Méthodes de détection des esters de phtalates, des PBB et des PBDE de la série IEC 62321	72
Tableau C.1 – Autres méthodes d'essai	74
Tableau D.1 – Exemple de liste de solutions de référence de PBB et de PBDE disponibles dans le commerce	75
Tableau D.2 – Exemple de liste de solutions de référence de phtalates disponibles dans le commerce.....	76
Tableau D.3 – Exemple de liste de matériaux de référence de PBB, PBDE et de PS du commerce considérés comme appropriés pour l'analyse Py/TD-GC-MS.....	76
Tableau D.4 – Exemple de liste de matériaux de référence de phtalate du commerce considérés comme appropriés pour l'analyse Py/TD-GC-MS.....	77
Tableau E.1 – Exemple de variation du poids des échantillons de pesée	78
Tableau H.1 – RRF des analytes	82
Tableau I.1 – Séquence d'analyse d'échantillon pour l'analyse Py/TD-GC-MS	83

Tableau J.1 – Données statistiques pour les phtalates	84
Tableau J.2 – Données statistiques pour les diphenyles polybromés	85
Tableau J.3 – Données statistiques pour les diphenyléthers polybromés	86

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-3:2021

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES
DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –****Partie 3-3: Détection – Diphényles polybromés,
diphényléthers polybromés et phtalates dans les polymères
par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
par pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-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.

L'IEC 62321-3-3 a été établie par le comité d'études 111 de l'IEC: Normalisation environnementale pour les produits et les systèmes électriques et électroniques. Il s'agit d'une Norme internationale.

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

FDIS	Rapport de vote
111/626/FDIS	111/632/RVD

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

La langue employée pour l'élaboration de cette Norme internationale est l'anglais.

Ce document a été rédigé selon les Directives ISO/IEC, Partie 2, il a été développé selon les Directives ISO/IEC, Partie 1 et les Directives ISO/IEC, Supplément IEC, disponibles sous www.iec.ch/members_experts/refdocs. Les principaux types de documents développés par l'IEC sont décrits plus en détail sous www.iec.ch/standardsdev/publications.

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 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.

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 règlements relatifs aux déchets, aux substances et à la consommation d'énergie des produits électrotechniques.

L'utilisation des diphényles polybromés (PBB – polybrominated biphenyls), des diphényléthers polybromés (PBDE – polybrominated diphenyl ethers) et de certains phtalates dans les produits électrotechniques est préoccupante dans de nombreuses régions du monde.

L'objet du présent document est par conséquent de fournir, à une échelle mondiale et de manière cohérente, une méthode d'essai qui permette à l'industrie électrotechnique de déterminer les niveaux de diphényles polybromés (PBB), de diphényléthers polybromés (PBDE), de phtalate de diisobutyle (DIBP – di-isobutyl phthalate), de phtalate de dibutyle (DBP – di-n-butyl phthalate), de phtalate de benzyle et de butyle (BBP – benzylbutyl phthalate), de phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP – di-(2-ethylhexyl) phthalate), de phtalate de di-n-octyle (DNOP – di-n-octyl phthalate), de phtalate de di-isononyle (DINP – di-isononyl phthalate) et de phtalate de di-isodécyle (DIDP – di-iso-decyl phthalate) dans les produits électrotechniques.

AVERTISSEMENT – Il convient que les personnes utilisant le présent document aient une bonne connaissance des pratiques normales 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 veiller à la conformité au règlement national en vigueur.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF file IEC 62321-3-3:2021

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 3-3: Détection – Diphényles polybromés, diphényléthers polybromés et phtalates dans les polymères par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse par pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-GC-MS)

1 Domaine d'application

La partie 3-3 de l'IEC 62321 spécifie l'analyse de détection de diphényles polybromés (PBB), de diphényléthers polybromés (PBDE), de phtalate de diisobutyle (DIBP), de phtalate de dibutyle (DBP), de phtalate de benzyle et de butyle (BBP), de phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP), de phtalate de di-n-octyle (DNOP), de phtalate de di-isononyl (DINP) et de phtalate de di-isodécyle (DIDP) dans les polymères des produits électrotechniques en utilisant la méthode analytique de la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse par pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-GC-MS).

Cette méthode d'essai a été évaluée à l'aide de l'analyse de matériaux de PP (polypropylène), de PS (polystyrène) et de PVC (polychlorure de vinyle) qui contiennent du déca-BDE à des concentrations allant de 100 mg/kg à 1 000 mg/kg ainsi que des phtalates individuels à des concentrations comprises entre 100 mg/kg et 4 000 mg/kg, comme cela est décrit dans l'Annexe J. L'utilisation des méthodes décrites dans le présent document pour d'autres types de polymères, de PBB (mono à déca), de PBDE (mono à déca) et pour des phtalates ou des plages de concentration autres que ceux spécifiés ci-dessus n'a pas été évaluée spécifiquement.

Le présent document a le statut d'une norme horizontale conformément au Guide 108 de l'IEC [1]¹.

2 Références normatives

Le présent document ne contient aucune référence normative.

3 Termes, définitions et termes abrégés

3.1 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

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>

¹ Les chiffres entre crochets renvoient à la Bibliographie.

3.1.1**matériau de référence**

matériau, suffisamment homogène et stable en référence à des propriétés spécifiées, dont on a déterminé qu'il était adapté à l'utilisation qui en est prévue dans la mesure ou l'examen des propriétés nominales

[SOURCE: IEC 62321-1:2013, 3.1.7 [2]]

3.1.2**détection**

procédure analytique utilisée pour déterminer la présence ou l'absence de substances dans la partie ou section représentative d'un produit, eu égard à la (aux) valeur(s) choisie(s) comme critère(s) de présence, d'absence ou d'essais supplémentaires

Note 1 à l'article: Si les valeurs obtenues par la méthode de détection ne sont pas concluantes, une analyse supplémentaire ou d'autres mesures de suivi peuvent être nécessaires pour prendre la décision finale quant à la présence/absence de la substance ou du composé.

[SOURCE: IEC 62321-1:2013, 3.1.10]

3.1.3**étalon****référence d'étalonnage**

substance sous forme solide ou liquide, qui contient une ou des concentrations connues et stables d'analyte(s), utilisée pour établir la réponse des instruments en fonction de la ou des concentrations ou de la masse d'analyte(s)

3.1.4**facteur de réponse****RF**

rapport entre la masse d'un composé analysé et l'aire du pic de ce composé selon l'Équation (1)

$$RF = A / m \quad (1)$$

où

RF est le facteur de réponse;

A est l'aire du pic d'un composé;

m est la masse d'un composé.

Note 1 à l'article: L'abréviation "RF" est dérivée du terme anglais développé correspondant "response factor".

3.1.5**facteur de réponse relatif****RRF**

rapport entre les facteurs de réponse (RF) de deux composés – composé A et composé B – selon l'Équation (2)

$$RRF_{A/B} = RF_A / RF_B \quad (2)$$

où

$RRF_{A/B}$ est le facteur de réponse relatif du composé A par rapport au composé B;

RF_A est le facteur de réponse du composé A;

RF_B est le facteur de réponse du composé B.

Note 1 à l'article: L'abréviation "RRF" est dérivée du terme anglais développé correspondant "relative response factor".

3.1.6

composé de substitution

sert à calculer les facteurs de réponse relatifs (RRF) de chaque analyte

Note 1 à l'article: Il est possible de choisir plus d'un composé comme composé de substitution. Le RRF de l'analyte est le rapport entre le RF de l'analyte et ce composé de substitution. Le composé B dans l'Équation (3) correspond à ce composé. Il joue le même rôle que les étalons internes dans la correction du facteur de réponse. Cependant, il n'est pas compris dans les échantillons d'essai, et fait l'objet d'une analyse qui précède celle des échantillons d'essai. Le RF du composé de substitution et le RRF de l'analyte permettent de calculer le RF de chaque analyte.

$$RF_A = RRF_{A/B} \times RF_B \quad (3)$$

où

RF_A est le facteur de réponse du composé A;

RF_B est le facteur de réponse du composé B

3.2 Termes abrégés

BB-003	4-bromo biphényle
BB-015	4,4'-dibromo biphényle
BB-029	2,4,5-tribromo biphényle
BB-049	2,2',4,5'-tétrabromo biphényle
BB-103	2,2',4,5',6-pentabromo biphényle
BB-153	2,2',4,4',5,5'-hexabromo biphényle
BB-189	2,3,3',4,4',5,5'-heptabromo biphényle
BB-194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octabromo biphényle
BB-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonabromo biphényle
BB-209	décabromo biphényle
BBP	benzyl butyl phthalate (phtalate de benzyle et de butyle)
BDE-003	4-bromodiphényléther
BDE-015	4,4'-dibromodiphényléther
BDE-028	2,4,4'-tribromodiphényléther
BDE-047	2,2',4,4'-tétrabromodiphényléther
BDE-099	2,2',4,4',5-pentabromodiphényléther
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphényléther
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-heptabromodiphényléther
BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6-octabromodiphényléther
BDE-206	2,2',3,3,4,4',5,5',6-nonabromodiphényléther
BDE-209	décabromodiphényléther
MRC	matériau de référence certifié
DBP	di-n-butyl phthalate (phtalate de di-n-butyle)
DEHP	di-(2-éthylhexyl) phthalate (phtalate de bis(2-éthylhexyle))
DIBP	di-isobutyl phthalate (phtalate de di-isobutyle)
DIDP	di-isodecyl phthalate (phtalate de di-isodécyle)
DINP	di-isononyl phthalate (phtalate de di-isononyle)
DNOP	di-n-butyl phthalate (phtalate de di-n-octyle)
AGE	analyse des gaz émis
EI	electron ionization (ionisation par impact électronique)

GC	gas chromatography (chromatographe en phase gazeuse)
LOQ	limit of quantification (limite de quantification)
MDL	method detection limit (limite de détection de la méthode)
MS	mass spectrometry (spectrométrie de masse)
PBB	polybrominated biphenyl (diphényle polybromé)
PBDE	polybrominated diphenyl ether (diphényléther polybromé)
SMBP	système de mesure basé sur les performances
PE	polyéthylène
PP	polypropylène
PS	polystyrène
PVC	polyvinyl chloride (polychlorure de vinyle)
Py/TD-GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal desorption accessory (chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse par pyrolyse/thermodésorption)
CQ	contrôle de la qualité
RF	facteur de réponse
RRF	facteur de réponse relatif
SIM	selected ion monitoring (suivi d'un ion sélectionné)
THF	tétrahydrofurane

4 Principe

4.1 Présentation

Le concept de “détection” a été élaboré afin de réduire le nombre d'essais. La détection est effectuée avant toute autre analyse d'essai et son objectif principal consiste à déterminer rapidement si la partie ou la section détectée d'un produit:

- contient une certaine substance à une concentration sensiblement supérieure à sa valeur ou aux valeurs choisies comme critère, et peut donc être considérée comme inacceptable;
- contient une certaine substance à une concentration sensiblement inférieure à sa valeur ou aux valeurs choisies comme critère, et peut donc être considérée comme acceptable;
- contient une certaine substance à une concentration tellement proche de la ou des valeurs choisies comme critère qu'aucune décision concluante ne peut être prise quant à l'absence ou à la présence acceptable d'une certaine substance malgré la prise en considération de toutes les erreurs de mesure possibles et de tous les facteurs de sécurité possibles. Par conséquent, une action de suivi peut être exigée dans ce cas, y compris une analyse supplémentaire au moyen de procédures d'essai de vérification.

Cette méthode d'essai est conçue spécifiquement pour la détection de la présence de PBB, PBDE, DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP et de DIDP dans les polymères utilisés dans des produits électrotechniques à l'aide de la méthode analytique de Py/TD-GC-MS. L'Annexe A présente à titre d'exemple un organigramme qui représente le mode d'utilisation de cette méthode à des fins de détection.

4.2 Principe de l'essai

La méthode Py/TD-GC-MS utilise la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse couplée à un pyrolyseur/accessoire de thermodésorption (voir la Figure B.1 de l'Annexe B) afin de détecter la présence de PBB, de PBDE, de DIBP, de DBP, de BBP, de DEHP, de DNOP, de DINP et de DIDP dans les polymères utilisés dans des produits électrotechniques. Puisque la méthode Py/TD-GC-MS n'exige aucun processus d'extraction prolongé par solvant, une détection rapide des PBB, PBDE et des phtalates est admise.

L'échantillon de polymère est directement introduit dans le pyrolyseur qui extrait thermiquement les PBB, les PBDE et les phtalates d'un polymère dans une zone spécifique de chauffage. Les PBB, les PBDE et les phtalates thermiquement désorbés sont ensuite transférés vers le chromatographe en phase gazeuse. Les PBB, les PBDE et les phtalates sont séparés par une colonne capillaire de chromatographie en phase gazeuse et détectés par un spectromètre de masse. Les différents PBB, PBDE et phtalates sont identifiés en fonction des temps de rétention m/z (ions quantitatifs et de confirmation) et du rapport ionique résultant de l'analyse des échantillons étalon. Le mode de suivi de plusieurs ions sélectionnés (SIM) est utilisé comme mode de mesure de la méthode de spectrométrie de masse (MS) pour améliorer les limites de détection. Le calcul de la concentration des PBB, des PBDE et des phtalates présents dans l'échantillon d'origine est effectué à l'aide des facteurs de réponse (RF) et des facteurs de réponse relatifs (RRF) normalisés par le RF du composé de substitution. Les RRF peuvent être utilisés en continu en vérifiant l'exactitude. De plus, lorsque l'exactitude satisfait au taux de récupération compris entre 70 % et 130 % mesuré par l'essai de 11.2.5, alors les RRF mesurés par un système Py/TD-GC-MS différent peuvent être appliqués.

NOTE 1 De plus, le mesurage par balayage utilisant la méthode MS est utilisable pour vérifier l'existence d'interférences de matrice négatives provenant d'autres additifs dans le polymère. Les interférences de matrice négatives sont à l'origine de la suppression ionique, qui donne des résultats de concentration plus faible. Les mesurages par balayage/SIM (mesurages simultanés) sont également applicables.

NOTE 2 L'Annexe C décrit les méthodes d'essai alternatives possibles pour la détection.

NOTE 3 Étant donné que l'IEC 62321 (toutes les parties) fait usage du système de mesure fondé sur les performances (SMBP), les méthodes d'essai qui fournissent des critères de performance équivalents exigés dans le présent document n'empêchent pas l'utilisation de ce système.

5 Réactifs et matériaux

Tous les réactifs chimiques doivent être soumis à l'essai de contamination et déterminer les valeurs à blanc avant application, comme suit.

Lors du mesurage des PBB et/ou des PBDE, les matériaux faiblement dégradables (tels que PP et PS, etc.) doivent être utilisés comme un échantillon étalon pour la détermination des facteurs de réponse: voir l'Annexe D.

NOTE 1 Le déca-BB et le déca-BDE sont connus pour leur nature hautement dégradable dans certains types de polymères.

- a) matériau polymère témoin provenant d'une source pure qui ne contient pas les analytes spécifiques et autres composés qui peuvent perturber l'analyse par chevauchement de pics ou par suppression ionique: voir l'Annexe D;
- b) hélium (d'une pureté supérieure à une fraction volumique de 99,999 %);

NOTE 2 L'azote gazeux peut être utilisé s'il est confirmé que les performances exigées sont satisfaites.

- c) étalons: voir l'Annexe D;
- d) matériaux polymères de référence: L'un contient environ 100 mg/kg d'analytes (PBB, PBDE et/ou des phtalates) et l'autre 1 000 mg/kg;

Les réactifs chimiques suivants, lorsqu'ils servent à la préparation de l'échantillon de polymère, doivent être soumis à un essai analogue à l'essai susmentionné:

- e) toluène pour la préparation des PBB, PBDE et de la solution étalon des phtalates de qualité GC ou supérieure;
- f) THF pour la préparation de la solution de polymère, qualité GC ou supérieure.

6 Appareils

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) balance d'analyse d'une exactitude de mesure de 0,000 01 g (0,01 mg);
- b) laine de verre désactivée;
- c) nacelle contenant l'échantillon désactivée; si une nacelle contenant l'échantillon est réutilisée, le transfert d'analyte doit être confirmé par une analyse sans échantillon;

NOTE 1 Toute nacelle qui contient l'échantillon est cuite avant d'être réutilisée afin d'éviter toute contamination croisée. Toutefois, une nacelle qui contient l'échantillon réutilisée n'est pas réutilisée si elle provoque une certaine décomposition des PBDE et des PBB.

- d) chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse équipé d'un pyrolyseur/accessoire de thermodésorption, d'un injecteur avec division d'entrée/sans division d'entrée et d'un four à température programmable. Le spectromètre de masse doit être capable de réaliser un suivi de plusieurs ions sélectionnés (SIM) et un suivi de l'ionisation totale ("balayage complet");

NOTE 2 Afin d'assurer la répétabilité, un échantillonneur automatique est utilisé.

- e) pyrolyseur/ accessoire de thermodésorption;
- f) colonne capillaire.

Il convient d'utiliser les éléments suivants pour la préparation des échantillons au besoin:

- g) broyeur/ fraisage cryogénique, avec refroidissement par de l'azote liquide;
- h) outils de préparation d'échantillons de polymère destinés à couper ou limer le polymère, tels qu'une pince, une micro spatule, des pinces brucelles, un cutter, une lime et un micro poinçon;
- i) micro seringue ou pipettes automatiques;
- j) matériel en verre, fabriqué en verre marron ou ambré pour le stockage à long terme des PBDE.

NOTE 3 Pour éviter la décomposition et/ou la débromation des PBDE par la lumière UV pendant le stockage à long terme des échantillons, des appareils en verre marron ou ambre sont utilisés.

7 Échantillonnage

L'échantillon peut être soit coupé en petits morceaux à l'aide d'un cutter, soit limé.

8 Procédure

8.1 Instructions générales pour l'analyse

Il convient que la validation de l'instrumentation inclue les essais de potentielles contaminations croisées entre échantillons séquentiels. Des essais témoins supplémentaires ou une séquence d'essais inversée peuvent aider à identifier les contaminations croisées.

Il convient de suivre les instructions générales suivantes:

- a) Après l'analyse des échantillons d'essai à forte concentration d'analyte, il convient d'analyser les échantillons témoins tant que le niveau de fond des PBB, des PBDE et des phtalates n'a pas diminué à une valeur égale voire inférieure à 100 mg/kg.

NOTE Un matériau polymère témoin ou une nacelle qui contient l'échantillon témoin sont utilisés pour l'analyse de l'échantillon témoin.

- b) Pour réduire les valeurs à blanc, veiller à la propreté de tous les outils utilisés pour la préparation des échantillons.

8.2 Préparation des échantillons

8.2.1 Généralités

La préparation des échantillons exige un matériel de laboratoire propre (par exemple, un cutter, des pinces brucelles) pour éviter toute contamination croisée.

NOTE Si la distribution de l'analyte n'est pas uniforme, et qu'il n'est pas garanti qu'un échantillon d'une masse de 0,5 mg représente le degré de concentration, l'échantillon est prélevé à des emplacements différents, et correctement mélangé au moyen d'un fraisage cryogénique ou complètement dissous à l'aide d'un solvant comme le THF. Se reporter à l'IEC 62321-2 [3].

8.2.2 Échantillon de polymère

- Placer environ 0,5 mg d'échantillon coupé ou en poudre dans une nacelle qui contient l'échantillon préalablement pesée à l'aide d'une micro spatule ou de pinces brucelles.
- Enregistrer le poids total de la nacelle qui contient l'échantillon à 0,01 mg près, puis enregistrer le poids de l'échantillon en soustrayant celui de la nacelle qui contient l'échantillon du poids total.
- Placer une quantité appropriée de laine de verre désactivée dans la nacelle qui contient l'échantillon pour éviter que la poudre d'échantillon se répande.

NOTE Se reporter à l'Annexe E.

8.2.3 Solution mère ou matériau polymère de référence

La solution de PS (polystyrène) et la solution de mélange étalon sont utilisables pour vérifier l'étalonnage et la sensibilité. Lorsque les matériaux polymères de référence sont disponibles, ils doivent être utilisés pour vérifier l'étalonnage et la sensibilité. Une feuille ou un film de polymère de référence finement étiré(e) sont également utilisables. (voir l'Annexe D)

NOTE 1 Les concentrations de solution et les types de solvants suivants ne sont présentés qu'à titre d'exemple et peuvent donc être modifiés.

- Solution de PS: 50 mg/ml dans du solvant THF;

NOTE 2 L'autre type de polymère de base est utilisable s'il est complètement dissous par un solvant adapté.

NOTE 3 Le déca-BDE est connu pour sa nature hautement dégradable dans certains types de polymères pendant le mesurage des PBB et/ou des PBDE. La solution de PS est utilisée comme échantillon étalon pour la détermination des facteurs de réponse; se reporter à l'Annexe D.

- Solution de PBB: 50 µg/ml mono- à déca-BB dans du toluène;
- Solution de PBDE: 50 µg/ml mono- à déca-BDE dans du toluène;
- Solution de phtalate: 100 µg/ml dans un solvant organique tel que l'hexane ou le toluène; il convient que la solution de phtalate contienne tous les phtalates nécessaires à l'analyse du DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP et du DIDP;
- Solution mère de composé de substitution comme le DEHP: 100 µg/ml dans un solvant organique tel que l'hexane ou le toluène.

NOTE 4 Lorsque plus d'un composé est utilisé comme composé de substitution, chaque solution mère ou chaque mélange de solution est préparé.

8.3 Paramètres instrumentaux

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système Py/TD-GC-MS spécifique de manière à obtenir une séparation effective de chaque substance et à satisfaire aux exigences en matière de contrôle de la qualité (CQ) et de limites de détection de la méthode (MDL). Les paramètres suivants se sont révélés appropriés et sont présentés à titre d'exemple (voir le Tableau 1). Le chromatogramme du courant ionique total et le chromatogramme de masse sont présentés à l'Annexe G (voir la Figure G.1).

Tableau 1 – Conditions de mesure par Py/TD-GC-MS

Pyrolyseur				
Température du four	200 °C → (20 °C/min) → 300 °C → (5 °C/min) → 340 °C (1 min)			
Température de l'interface	300 °C (mode de commande de la température d'interface: manuel)			
GC				
Colonne	100 % de polydiméthylsiloxane, longueur 15 m, diamètre intérieur 0,25 mm, épaisseur de membrane 0,05 µm			
Température de la vanne d'injection	320 °C			
Température du four de la colonne	80 °C → (20 °C /min) → 300 °C (5 min)			
Mode d'injection	Avec division (rapport de division: 1/50)			
Gaz vecteur	Hélium, 1,5 ml/min, vitesse linéaire constante			
MS				
Température de la source d'ions	230 °C			
Méthode d'ionisation	Ionisation par impact électronique (EI), 70 eV.			
Surveillance de la charge massique des ions (m/z)	Nom du composé	Ion de quantification	Ion de confirmation-1	Ion de confirmation-2
	BB-003	231,9	233,9	-
	BB-015	311,8	309,8	313,8
	BB-029	389,8	387,8	391,8
	BB-049	309,8	307,8	467,7
	BB-103	387,7	385,7	545,6
	BB-153	467,6	465,6	627,5
	BB-189	545,6	543,6	705,4
	BB-194	625,5	623,5	627,5
	BB-206	703,4	701,4	705,4/(863,4)
	BB-209	783,3	781,3	785,3 (943,1; 215,8; 382,6; 384,5)
	BDE-003	247,9	249,9	
	BDE-015	327,8	325,8	329,8
	BDE-028	405,8	403,8	407,8
	BDE-047	325,8	323,8	483,7
	BDE-099	403,7	401,7	561,6
	BDE-153	483,6	481,6	643,5
	BDE-183	561,6	559,6	721,4
	BDE-203	641,5	639,5	643,5/(801,3)
	BDE-206	719,4	717,4	721,4/(879,2)
	BDE-209	799,3	797,3	959,1
	DIBP	223	205	149
	DBP	223	205	149
	BBP	206	91	149
	DEHP	279	167	149
	DNOP	279	167	149
	DINP	293	167	149
	DIDP	307	167	149
Plage de balayage	50 à 1 000 m/z			

NOTE 1 De plus, le mesurage par balayage utilisant la méthode MS est utilisable pour vérifier l'existence d'interférences de matrice négatives provenant d'autres additifs dans le polymère. Les interférences de matrice négatives sont à l'origine de la suppression ionique, qui donne un résultat de quantification erroné. Les mesurages simultanés par balayage et par SIM sont également applicables.

NOTE 2 Le mesurage par balayage utilisant la méthode MS est utilisable pour la détection d'autres additifs.

NOTE 3 DIDP et DINP présentent plusieurs pics de chromatogramme. Les aires de ces pics au-dessus de la ligne de base sont intégrées.

NOTE 4 Voir l'Annexe F pour une optimisation de la température du four.

NOTE 5 Il est possible d'utiliser une boîte source d'ions inerte ou traitée thermiquement afin de prévenir la décomposition des PBDE et des PBB.

8.4 Étalonnage

8.4.1 Généralités

Le RRF de chaque analyte doit être calculé à partir du RF de chaque analyte et de celui du composé de substitution. Le choix du composé de substitution est déterminant dans cette méthode. Le DEHP est un composé de prédilection, car il est thermiquement et chimiquement stable, surtout dans le processus d'analyse par Py/TD-GC-MS. Le composé de substitution peut être sélectionné pour chaque groupe d'analytes tels que les PBDE, les PBB et les phtalates, qui ont des propriétés physiques et chimiques proches. Les éléments suivants décrivent le cas où le DEHP est utilisé comme composé de substitution.

8.4.2 Détermination des RRF

Les RRF sont déterminés pour six phtalates (DIBP, DBP, BBP, DNOP, DINP et DIDP), le diphenyle mono à décabromé (PBB) et le diphenyléther mono à décabromé (PBDE). Pour les PBB et les PBDE, les RRF sont déterminés pour chaque congénère. Lorsque le DEHP est utilisé comme un composé de substitution, le RRF du DEHP est égal à 1.

Les RRF peuvent être utilisés en continu en vérifiant l'exactitude. De plus, lorsque l'exactitude satisfait au taux de récupération compris entre 70 % et 130 % mesuré par l'essai de 11.2.5, alors les RRF mesurés par un système Py/TD-GC-MS différent peuvent être appliqués.

NOTE 1 L'exactitude exigée pour les RRF est décrite en 11.2.3 et en 11.2.4.

La procédure de détermination du RRF à l'aide d'une solution est la suivante:

- a) Préparer 0,5 mg d'échantillon (par exemple, du polymère PS) dont la concentration d'analytes est de 1 000 mg/kg.
 - Injecter 10 µl de solution PS (50 mg/ml) dans la nacelle qui contient l'échantillon.
 - Injecter 10 µl de solution de PBB (50 µg/ml), 10 µl de solution de PBDE (50 µg/ml) et 5 µl de solution mère de phtalate (100 µg/ml) dans la même nacelle qui contient l'échantillon.
 - Sécher la solution à température ambiante.
- b) Analyser les échantillons.
- c) Enregistrer l'aire du pic.
- d) Calculer les RF du DEHP et ceux de chaque analyte à l'aide des Équations (4) et (5), respectivement.
- e) Calculer les RRF de chaque analyte à l'aide de l'Équation (8).

Les matériaux polymères de référence, tels que ceux qui contiennent ces analytes à une concentration de 1 000 mg/kg, peuvent être utilisés aussi bien que le DEHP à la concentration de 1 000 mg/kg comme un échantillon de composé de substitution.

- f) Analyser les matériaux polymères de référence (8.2.1).
- g) Enregistrer l'aire des pics.
- h) Calculer le RF du DEHP et celui de chaque analyte à l'aide des Équations (4) et (5).
- i) Calculer les RRF de chaque analyte à l'aide de l'Équation (8).

$$RF_{DEHP} = A_{DEHP} / m_{DEHP} \quad (4)$$

$$RF_A = A_A / m_A \quad (5)$$

où

RF_{DEHP} et RF_A sont les facteurs de réponse du DEHP et celui de l'analyte, respectivement (mg^{-1});

A_{DEHP} et A_A sont les aires des pics du DEHP et celle de l'analyte, respectivement;

m_{DEHP} et m_A sont les masses du DEHP et celle de l'analyte, respectivement (mg).

Lorsque les matériaux polymères de référence sont disponibles, utiliser environ 0,5 mg du matériau polymère de référence coupé ou en poudre, remplacer la masse du DEHP et celle de l'analyte dans les Équations (4) et (5) pour obtenir les Équations (6) et (7) suivantes.

$$m_{DEHP} = M_R \times C_{DEHP} \times 10^{-6} \quad (6)$$

$$m_A = M_R \times C_A \times 10^{-6} \quad (7)$$

où

M_R est la masse du matériau polymère de référence y compris le DEHP et l'analyte (mg);

C_{DEHP} et C_A sont la concentration du DEHP et celle de l'analyte, respectivement (mg/kg);

$$RRF_{A/DEHP} = RF_A / RF_{DEHP} \quad (8)$$

où

$RRF_{A/DEHP}$ est le facteur de réponse relatif de l'analyte par rapport au DEHP;

RF_A est le facteur de réponse de l'analyte (mg^{-1});

RF_{DEHP} est le facteur de réponse du DEHP (mg^{-1}).

NOTE 2 La solution polymère et la solution étalon peuvent être injectées simultanément afin d'éviter le risque de volatilisation des composés à bas point d'ébullition (par exemple, le mono-BB, le mono-BBDE) lorsque seule la solution étalon est injectée.

NOTE 3 DIDP et DINP présentent plusieurs pics de chromatogramme. Les aires totales de ces pics au-dessus de la ligne de base peuvent être intégrées.

NOTE 4 Voir l'Annexe H pour des exemples de RRF.

9 Calcul de la concentration des PBB, des PBDE et des phtalates

9.1 Généralités

Lorsque le DEHP est utilisé comme le composé de substitution, il ne doit pas être ajouté à un échantillon d'essai comme un étalon interne, car il fait partie des analytes. Il est donc analysé avant l'échantillon d'essai. Le RF de chaque analyte est calculé à partir du RF du composé de substitution et du RRF de l'analyte. La masse de l'analyte est calculée à partir de l'aire du pic et du RF de l'analyte.

La concentration finale de chaque phtalate doit être déterminée.

Seuls les composés PBB et PBDE détectés au-dessus de la limite de détection doivent être inclus dans la somme totale. Si l'un des PBDE (ou PBB, allant du mono- au déca-) vient à être détecté au-dessus de la limite de détection, il convient de le consigner avec chaque résultat de quantification.

9.2 Détermination du RF de DEHP

Un échantillon de composé de substitution est préparé et analysé avant l'analyse des échantillons d'essai pour calculer le RF de chaque analyte.

a) Un matériau polymère de référence qui contient le composé de substitution (DEHP) à une concentration de 1 000 mg/kg environ est utilisable. Placer environ 0,5 mg de matériau polymère de référence coupé ou en poudre dans une nacelle qui contient l'échantillon pour Py/TD-GC-MS (voir l'Annexe D).

b) Calculer le facteur de réponse RF_{DEHP-2} à l'aide de l'Équation (4):

NOTE La procédure suivante est également utilisée pour préparer d'autres échantillons de composés de substitution lorsque le matériau polymère de référence n'est pas disponible.

Injecter 10 µl de solution de PS (50 mg/ml) et 5 µl de solution étalon de DEHP (100 µg/ml) dans la nacelle qui contient l'échantillon. Sécher la solution à température ambiante.

9.3 Calcul

9.3.1 Calcul du RF

Lorsque l'échantillon du composé de substitution (DEHP) contient d'autres analytes, les RF de ces analytes sont déterminés à l'aide de l'Équation (5) sans utiliser le RRF du DEHP.

NOTE Cette procédure est la même que la procédure de détection de l'IEC 62321-8 [4].

Lorsque le matériau polymère de référence ne contient pas les analytes, les RF de ces analytes sont déterminés à l'aide de l'Équation (9):

$$RF_{A-2} = RRF_{A/DEHP} / RF_{DEHP-2} \quad (9)$$

où

$RRF_{A/DEHP}$ est le facteur de réponse relatif de l'analyte par rapport au DEHP;

RF_{A-2} est le facteur de réponse de l'analyte (mg^{-1});

RF_{DEHP-2} est le facteur de réponse du DEHP (mg^{-1}).

9.3.2 Calcul de la concentration

La concentration finale de chaque phtalate et de chaque congénère de PBB et de PBDE dans l'échantillon peut être calculée à l'aide de l'Équation (10):

$$C_{\text{final}} = A_{A-2} \times \left(\frac{1}{RF_{A-2}} \right) \times \left(\frac{1}{M_S} \right) \quad (10)$$

où

C_{final} est la concentration de chaque analyte dans l'échantillon en mg/kg;

A_{A-2} est l'aire du pic de chaque analyte;

RF_{A-2} est le facteur de réponse de chaque analyte (mg^{-1});

M_S est la masse de l'échantillon (kg).

NOTE Le RRF est déterminé pour chaque congénère de PBB et de PBDE. Par conséquent, C_{final} est déterminé pour chaque congénère de PBB et de PBDE.

$$C_{\text{total PBB}} = \Sigma (C_{\text{MonoBB}} + C_{\text{DiBB}} + \dots + C_{\text{DecaBB}}) \quad (11)$$

$$C_{\text{total PBDE}} = \Sigma (C_{\text{MonoBDE}} + C_{\text{DiBDE}} + \dots + C_{\text{DecaBDE}}) \quad (12)$$

où

$C_{\text{total PBB}}$ est la concentration de tous les PBB dans l'échantillon en mg/kg;

$C_{\text{total PBDE}}$ est la concentration de tous les PBDE dans l'échantillon en mg/kg;

$C_{\text{MonoBB}}, C_{\text{DiBB}}, \dots$ représentent les concentrations de chaque PBB dans l'échantillon en mg/kg;

$C_{\text{MonoBDE}}, C_{\text{DiBDE}}, \dots$ représentent les concentrations de chaque PBDE dans l'échantillon en mg/kg.

10 Fidélité

10.1 Estimation de la détection

Le Tableau 2 présente l'estimation globale de la détection à partir des résultats de l'étude internationale interlaboratoires 3-3 (IIS3-3).

L'estimation de la détection a été réalisée conformément à l'organigramme de l'Annexe A qui présente à titre d'exemple la manière dont la méthode Py/TD-GC-MS peut être utilisée pour la détection lorsque le seuil d'acceptabilité des teneurs individuelles en DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP, et de la teneur totale des PBB et des PBDE est défini à 1 000 mg/kg, respectivement. Les résultats de détection attendus sont indiqués comme suit: "BL" ("below limit", "sous la limite") pour les résultats admis, "OL" ("over limit", "au-dessus de la limite") pour les échecs et "INC" ("inconclusive", "peu concluant") pour les résultats exigeant un essai étalon GC-MS.

Tous les laboratoires (entre six et onze laboratoires) à l'exception d'un seul ont soumis des résultats d'estimation de seuil présentés dans le Tableau 2. Ce laboratoire a détecté du DNOP dans l'échantillon IIS3-3_5 en raison d'une identification erronée.

Tableau 2 – Estimation de la détection et du seuil IIS3-3

ID d'échantillon	Composé cible	Valeur moyenne mg/kg	Valeur attendue mg/kg	Résultats de détection attendus (BL, INC, OL)	Nombre de laboratoires proposant des résultats d'estimation de détection			Nombre de laboratoires ayant présenté des résultats d'estimation de seuil incorrects
					Phtalate mg/kg			
					≤ 500	500 à 1 500	≥ 1 500	
					PBB/ PBDE mg/kg			
					≤ 300	300 à 1 700	≥ 1 700	
IIS3-3_1	DIBP	88,1	88	BL	11	0	0	0
IIS3-3_1	DBP	86,5 (94,9)	84	BL	10 (11)	0	0	0
IIS3-3_1	BBP	68,7	77	BL	11	0	0	0
IIS3-3_1	DEHP	78,9 (103,9)	87	BL	9 (11)	0	0	0
IIS3-3_1	DNOP	74,1	92	BL	11	0	0	0
IIS3-3_1	DINP	64,2 (60,2)	93	BL	10 (11)	0	0	0
IIS3-3_1	DIDP	84,8	96	BL	11	0	0	0
IIS3-3_1	PBB	0,0	0	BL	11	0	0	0
IIS3-3_1	PBDE	45,7 (25,1)	83	BL	6 (11)	0	0	0
IIS3-3_2	DIBP	910,9	849	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	DBP	935,8	810	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	BBP	820,0	787	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	DEHP	892,8	849	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	DNOP	898,4	834	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	DINP	697,3	1 001	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	DIDP	1 044,3	1 086	INC	0	11	0	0
IIS3-3_2	PBB	0,0	0	BL	11	0	0	0
IIS3-3_2	PBDE	929,2 (895,1)	884	INC	0	10 (11)	0	0
IIS3-3_4	DIBP	2,3	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	DBP	3,1 (15,1)	0	BL	7 (8)	0	0	0
IIS3-3_4	BBP	0,5	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	DEHP	6,9 (52,3)	0	BL	6 (8)	0	0	0
IIS3-3_4	DNOP	2,0	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	DINP	1,0	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	DIDP	0,4	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	PBB	0,5	0	BL	8	0	0	0
IIS3-3_4	PBDE	744,5 (635,1)	886	INC	0	6 (8)	0	0
IIS3-3_5	DIBP	9,9	0	BL	10	0	0	0
IIS3-3_5	DBP	129,9 (117,0)	0	BL	9 (10)	0	0	0
IIS3-3_5	BBP	29,7	0	BL	10	0	0	0
IIS3-3_5	DEHP	4 700,9	3 923	OL	0	0	10	0
IIS3-3_5	DNOP	0,0 (5 314,7)	0	BL	9	0	(1)	(1)
IIS3-3_5	DINP	78,7	0	BL	10	0	0	0
IIS3-3_5	DIDP	11,0	0	BL	10	0	0	0
IIS3-3_5	PBB	0,0	0	BL	10	0	0	0
IIS3-3_5	PBDB	0,0 (9,0)	0	BL	9 (10)	0	0	0

ID d'échantillon	Composé cible	Valeur moyenne	Valeur attendue	Résultats de détection attendus	Nombre de laboratoires proposant des résultats d'estimation de détection			Nombre de laboratoires ayant présenté des résultats d'estimation de seuil incorrects
					Phtalate mg/kg			
					≤ 500	500 à 1 500	≥ 1 500	
					PBB/ PBDE mg/kg			
		mg/kg	mg/kg	(BL, INC, OL)	≤ 300	300 à 1 700	≥ 1 700	

Légende

BL Sous la limite (Below limit)

INC Valeur attendue peu concluante (Inconclusive expected value)

OL Au-dessus de la limite (Over limit)

() Y compris les données de base

2021

Voir l'Annexe J pour les données prises en compte.

10.2 Répétabilité et reproductibilité

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques indépendants obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans le même laboratoire par le même opérateur utilisant le même matériel dans un court intervalle de temps, appartiennent à la plage de valeurs moyennes indiquée dans le Tableau 3, le

Tableau 4 et le Tableau 5 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essai et le résultat d'essai obtenu ne dépasse pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoires (IIS) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de trois 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 indiquée dans le Tableau 3, le

Tableau 4 et le Tableau 5 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essai et le résultat d'essai obtenu ne dépasse pas la limite de reproductibilité R déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoires (IIS) dans plus de 5 % des cas.

Tableau 3 – Répétabilité et reproductibilité IIS3-3 (phtalate)

Phtalate	Échantillon	Valeur moyenne μ mg/kg	Répétabilité r mg/kg	Reproductibilité R mg/kg
DIBP	IIS3-3_1	88,1	16,9	56,6
	IIS3-3_2	910,9	116,2	490,7
	IIS3-3_4	2,3	1,8	18,4
	IIS3-3_5	9,9	11,6	21,3
	IIS3-3_1	86,5	22,3	66,0
DBP	IIS3-3_2	935,8	120,4	325,3
	IIS3-3_4	3,1	4,1	12,2
	IIS3-3_5	129,9	87,4	152,3
	IIS3-3_1	68,7	23,1	59,7
	IIS3-3_2	820,0	143,7	303,8
BBP	IIS3-3_4	0,5	1,1	4,1
	IIS3-3_5	29,7	13,9	38,5
	IIS3-3_1	78,9	21,4	45,8
	IIS3-3_2	892,8	135,9	282,6
	IIS3-3_4	6,9	17,4	33,7
DEHP	IIS3-3_5	4 700,9	2 093,4	3 964,0
	IIS3-3_1	74,1	26,3	56,6
	IIS3-3_2	898,4	143,9	263,4
	IIS3-3_4	2,0	6,2	11,9
	IIS3-3_5	0,0	0	0
DNOP	IIS3-3_1	64,2	27,8	51,4
	IIS3-3_2	697,3	110,7	279,2
	IIS3-3_4	1,0	6,3	9,4
	IIS3-3_5	78,7	46,3	269,4
	IIS3-3_1	84,8	37,6	67,7
DIDP	IIS3-3_2	1 044,3	241,8	391,2
	IIS3-3_4	0,0	2,9	4,1
	IIS3-3_5	11,0	11,2	37,2

Tableau 4 – Répétabilité et reproductibilité IIS3-3 (PBB)

PBB	Échantillon	Valeur moyenne μ mg/kg	Répétabilité r mg/kg	Reproductibilité R mg/kg
PBB total	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,5	1,0	4,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Mono-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Di-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Tri-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Tétra-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,4	0,6	2,9
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Penta-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,1	0,5	0,7
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Hexa-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,1	0,6	0,8
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Hepta-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Octa-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Nona-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Déca-BB	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0

PBB	Échantillon	Valeur moyenne μ mg/kg	Répétabilité r mg/kg	Reproductibilité R mg/kg
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0

Tableau 5 – Répétabilité et reproductibilité IIS3-3 (PBDE)

PBDE	Échantillon	Valeur moyenne μ mg/kg	Répétabilité r mg/kg	Reproductibilité R mg/kg
PBDE total	IIS3-3_1	45,7	26,2	46,2
	IIS3-3_2	929,2	281,6	685,6
	IIS3-3_4	744,5	243,0	484,1
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Mono-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Di-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Tri-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Tétra-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,2	1,5	2,2
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Penta-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,6	1,2	5,2
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Hexa-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_4	0,0	0,1	0,4
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Hepta-BDE	IIS3-3_1	0,0	0,0	0,0
	IIS3-3_2	0,0	0,2	0,3
	IIS3-3_4	0,0	0,4	0,4
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Octa-BDE	IIS3-3_1	0,6	2,1	4,1

PBDE	Échantillon	Valeur moyenne μ mg/kg	Répétabilité r mg/kg	Reproductibilité R mg/kg
	IIS3-3_2	3,2	8,8	17,8
	IIS3-3_4	4,4	27,6	32,9
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Nona-BDE	IIS3-3_1	3,9	3,8	15,6
	IIS3-3_2	15,6	8,6	48,9
	IIS3-3_4	70,0	37,9	168,4
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0
Déca-BDE	IIS3-3_1	37,8	26,3	52,9
	IIS3-3_2	879,3	352,6	713,2
	IIS3-3_4	611,4	237,0	590,4
	IIS3-3_5	0,0	0,0	0,0

11 Assurance qualité et contrôle de la qualité

11.1 Généralités

Le cas échéant, les articles sur l'assurance et le contrôle de la qualité des méthodes d'essai doivent inclure les exigences relatives à l'échantillon de contrôle en ce qui concerne la fréquence d'essai et les critères d'acceptation.

11.2 Contrôle de la qualité

11.2.1 Essai de sensibilité

La sensibilité instrumentale doit être confirmée par le rapport signal sur bruit (S/B) de 50 ng d'analytes avec chaque séquence d'échantillons. Le rapport S/B confirmé doit être supérieur à 30. Des analytes optimaux peuvent être choisis pour cet essai, mais le DEHP doit être inclus.

Le matériau polymère de référence (100 mg/kg) est utilisé comme échantillon de contrôle de sensibilité. Placer environ 0,5 mg de matériau polymère de référence poinçonné, coupé ou en poudre dans la nacelle qui contient l'échantillon (Figure D.1).

NOTE 1 La procédure suivante permet également de préparer l'échantillon de contrôle de sensibilité. À ce moment-là, la solution polymère et la solution étalon peuvent être injectées simultanément afin d'éviter le risque de volatilisation des composés à bas point d'ébullition (par exemple, le mono-BB, le mono-BBDE) lorsque seule la solution étalon est injectée.

- Injecter 10 μ l de solution de PS (50 mg/ml) et 0,5 μ l de solution de mélange étalon (100 μ g/ml) dans la nacelle qui contient l'échantillon à l'aide d'une seringue à graduation en microlitres.
- Sécher la solution à température ambiante.

NOTE 2 Un exemple de séquence d'analyse d'échantillons est présenté à l'Annexe I.

11.2.2 Essai témoin

Au début de chaque série d'échantillons, un essai témoin doit être effectué afin de confirmer l'absence de transfert d'analyte d'un échantillon à un autre. Ceci est particulièrement important lorsqu'il s'agit d'analyser des échantillons comportant des niveaux élevés de PBB, de PBDE et de phtalates. Une contamination éventuelle de l'instrument par des analytes donne lieu à de faux résultats positifs. Après l'analyse d'un échantillon à concentration élevée (plus de 1 %), il convient d'analyser les échantillons témoins tant que le niveau de fond de chacun des PBB, des PBDE et des phtalates n'a pas diminué à une valeur inférieure ou égale à 100 mg/kg. Les

échantillons analysés par suite d'une forte contamination doivent faire l'objet d'une nouvelle analyse lorsque le transfert d'analyte est confirmé.

NOTE 1 Un matériau polymère témoin ou une nacelle qui contient l'échantillon témoin sont utilisés pour l'analyse de l'échantillon témoin.

NOTE 2 Un exemple de séquence d'analyse d'échantillons est présenté à l'Annexe I.

11.2.3 Essai de stabilité du système

Le moment de l'essai de stabilité du système dans une séquence d'échantillons doit être déterminé à l'avance. Lorsque le moment est déterminé dans une séquence d'échantillons, un matériau polymère de référence du DEHP à 1 000 mg/kg doit être analysé. Le taux de récupération pour le DEHP doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le taux de récupération se situe en dehors de cette plage, l'analyse est interrompue. Tous les échantillons injectés avant le dernier essai de stabilité satisfaisant peuvent être consignés dans le rapport d'essai, mais les échantillons injectés après l'essai de stabilité défaillant doivent faire l'objet d'une nouvelle analyse au moyen d'un essai témoin, d'un essai de sensibilité et d'un étalonnage.

NOTE 1 Lorsque le contrôle de stabilité est effectué tous les vingt échantillons, il n'est pas nécessaire de déterminer à l'avance le nombre d'échantillons qui assurent la stabilité en séquence.

NOTE 2 Si l'essai de stabilité échoue à plusieurs reprises, procéder à l'entretien du système afin de revenir aux conditions de fonctionnement optimales.

NOTE 3 La procédure suivante est également utilisée pour préparer d'autres échantillons de composés de substitution lorsque le matériau polymère de référence n'est pas disponible.

- Injecter 10 µl de solution de PS (50 mg/ml) et 5 µl de solution étalon de DEHP (100 µg/ml) dans la nacelle qui contient l'échantillon.
- Sécher la solution à température ambiante.

11.2.4 Essai de dégradation

L'essai de dégradation doit être effectué avant l'essai de RRF (11.2.5) pour confirmer l'inertie du système Py/TD-GC-MS. La contamination et la détérioration de la colonne capillaire et du trajet de l'échantillon du pyrolyseur sont susceptibles de stimuler la dégradation du déca-BDE qui est un composé relativement thermolabile. Un matériau polymère de référence qui contient du déca-BDE (par exemple, à une concentration de 1 000 mg/kg) et non du nona-BDE est analysé. À partir des concentrations du déca-BDE et du produit décomposé (nona-DBE) (0), le pourcentage de décomposition est déterminé à l'aide de l'Équation (11):

$$D = \frac{C_{\text{nona-BDE}}}{(C_{\text{deca-BDE}} + C_{\text{nona-BDE}})} \times 100 \quad (11)$$

où

$C_{\text{deca-BDE}}$ est la concentration en déca-BDE (mg/kg);

$C_{\text{nona-BDE}}$ est la concentration en nona-BDE (mg/kg);

D est le taux de dégradation (%).

Confirmer que le taux de dégradation est inférieur ou égal à 30 %. Si le taux de dégradation est supérieur à 30 %, le système doit faire l'objet de maintenance pour réduire le taux de dégradation jusqu'à 30 %.

NOTE 1 Le déca-BDE est connu pour sa nature hautement dégradable dans certains types de polymères tels que le PE. Le PP et le PS sont des matrices de polymères appropriés utilisés comme des échantillons étalons pour l'essai de dégradation thermique.

NOTE 2 Un essai de dégradation thermique est effectué après l'analyse de 500 échantillons.

11.2.5 Essai de RRF

L'essai de RRF doit être terminé avant l'essai de l'échantillon, après l'entretien selon la méthode Py/TD-GC-MS ou lorsqu'une modification significative est apportée à la méthode ou au type d'instrument. L'essai de RRF doit être réalisé après l'essai de dégradation (11.2.4). Pour évaluer la stabilité du RRF, sélectionner l'analyte spécifique et le composé de substitution approprié, analyser ces matériaux polymères de référence (par exemple, respectivement à 1 000 mg/kg), et calculer la concentration (voir le 9.3). La concentration finale est déterminée (9.3) et l'écart des résultats quantitatifs pour chaque analyte est confirmé comme étant inférieur à 30 %. S'il est supérieur à 30 %, les RRF doivent être à nouveau déterminés.

NOTE Le déca-BDE est connu pour sa nature hautement dégradable dans certains types de polymères. L'essai de RRF effectué à l'aide du déca-BDE est suffisant pour confirmer le système Py/TD-GC-MS lors du mesurage des PBB et/ou des PBDE.

11.3 Limite de détection de la méthode (MDL) et limite de quantification (LOQ)

Une étude de la limite de détection de la méthode (MDL) doit être effectuée avant de réaliser les essais sur les échantillons et à chaque changement significatif de la méthode ou du type d'instrument. La MDL est déterminée expérimentalement en répétant les mesurages sur des échantillons dont la substance cible est présente à faible concentration dans la matrice (par exemple, du plastique). La MDL du déca-BDE est déterminée comme une MDL représentative de chaque congénère des PBDE et des PBB puisque le déca-BDE présente la limite de détection la plus élevée dans les PBDE et les PBB. La MDL de chaque phtalate doit être déterminée, y compris le DEHP. Au moins six répétitions de mesurages doivent être effectuées pour déterminer la MDL calculable. La MDL complète est déterminée en multipliant l'écart-type des répétitions par un facteur d'élargissement approprié. L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry) recommande un facteur 3 pour au moins six répétitions, tandis que l'Agence pour la protection de l'environnement (EPA, Environmental Protection Agency) utilise un intervalle de confiance unilatéral avec un multiplicateur égal à la valeur t de Student, choisi en fonction du nombre de répétitions et du niveau de confiance (par exemple, $t = 3,36$ pour six répétitions avec un niveau de confiance de 99 %). Toutes les analyses doivent être réalisées consécutivement pour calculer la MDL.

Le matériau polymère de référence (100 mg/kg) est utilisable pour la détermination de la MDL. Placer environ 0,5 mg de matériau de référence poinçonné, coupé ou en poudre dans la nacelle qui contient l'échantillon (Figure D.1).

La procédure suivante permet également de préparer l'échantillon de contrôle de détection de la méthode:

- Injecter 10 μ l de solution de PS (50 mg/ml) et 0,5 μ l de solution de mélange étalon (100 μ g/ml) dans la nacelle qui contient l'échantillon à l'aide d'une seringue à graduation en microlitres.
- Sécher le solvant à température ambiante puis analyser les échantillons de répétition.

NOTE La solution polymère et la solution étalon peuvent être injectées simultanément afin d'éviter le risque de volatilisation des composés à bas point d'ébullition (par exemple, le mono-BB, le mono-BBDE) lorsque seule la solution étalon est injectée.

Chaque substance doit avoir une valeur MDL calculée inférieure ou égale à 100 mg/kg. Si la MDL calculée pour chaque substance se situe au-dessus de ces limites, la procédure et l'analyse doivent être répétées.

La limite de quantification (LOQ) de chaque substance doit être au moins égale à trois fois la MDL associée. Contrairement à la MDL, qui ne concerne que la détection, la limite de quantification (LOQ) est une concentration qui peut être quantifiée avec exactitude pour un composé donné.

12 Rapport d'essai

Des informations doivent être fournies sur les aspects suivants de l'essai:

- l'échantillon;
- la norme internationale utilisée (y compris son année de publication);
- le ou les résultats;
- tout écart par rapport à la procédure;
- toute caractéristique inhabituelle observée;
- la date de l'essai.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-3:2021

Annexe A (informative)

Organigramme de la méthode d'essai de détection et de vérification

La Figure A.1 représente un organigramme démontrant la manière dont les normes IEC 62321-3-1 [5], l'IEC 62321-3-2 [6], l'IEC 62321-3-3, l'IEC 62321-6 [7] et l'IEC 62321-8 [4] peuvent être utilisées pour les essais de détection et de vérification des PBB, des PBDE et des phtalates dans les produits électrotechniques lorsque le seuil d'acceptabilité interne est fixé à 1 000 mg/kg $\pm$ 50 % pour le phtalate et à 1 000 mg/kg $\pm$ 70 % pour le PBB et le PBDE.

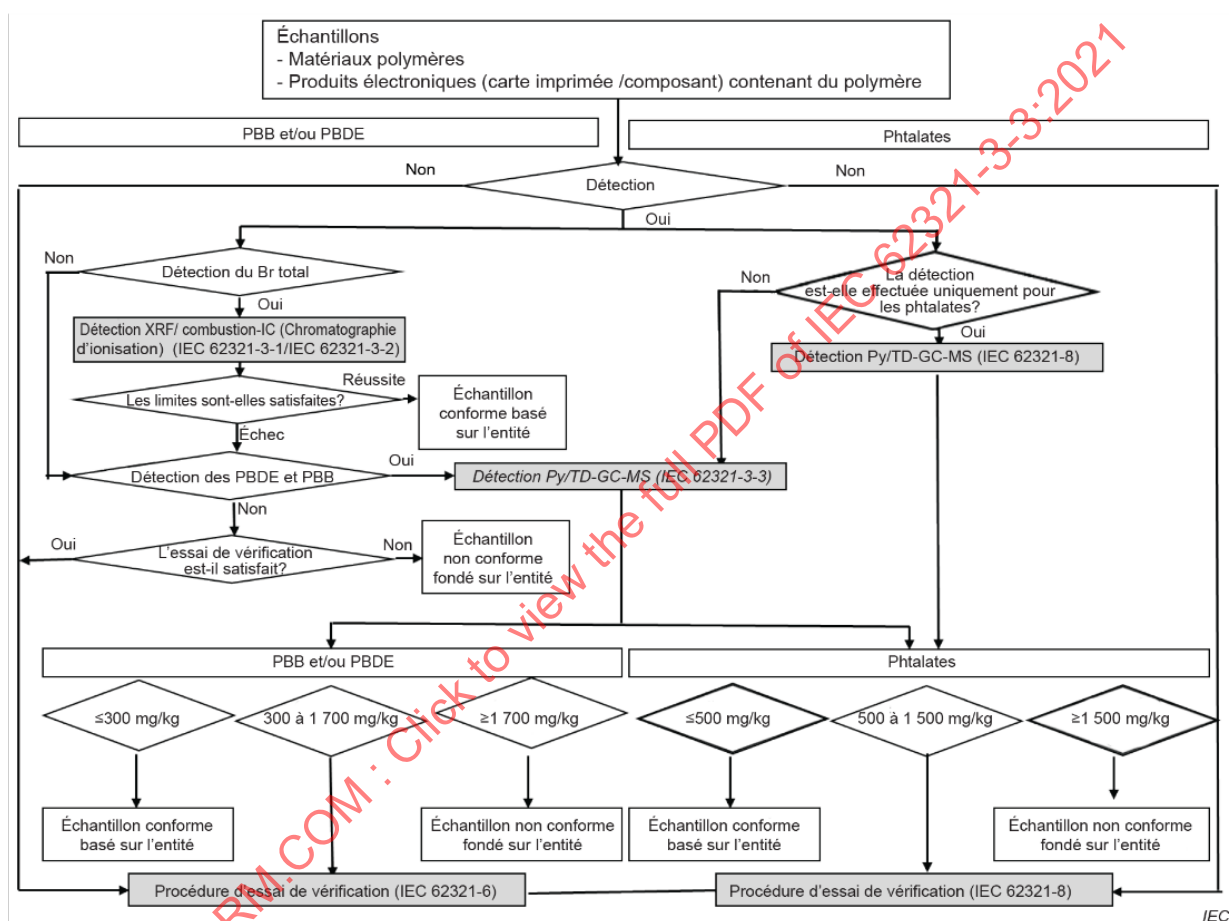


Figure A.1 – Organigramme de l'étape d'essai de détection et de l'étape d'essai de vérification des PBDE, PBB et phtalates