

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



HORIZONTAL STANDARD

NORME HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in
polymers by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 6: Diphényles polybromés et diphényléthers polybromés dans des
polymères par chromatographie en phase gazeuse–spectrométrie de masse
(GC-MS)**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2015 IEC, Geneva, Switzerland

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

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

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

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

About the IEC

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

About IEC publications

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

IEC Catalogue - webstore.iec.ch/catalogue

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

IEC publications search - www.iec.ch/searchpub

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

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

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

Electropedia - www.electropedia.org

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

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

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

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

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

A propos de l'IEC

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

A propos des publications IEC

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

Catalogue IEC - webstore.iec.ch/catalogue

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

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

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

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

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

Electropedia - www.electropedia.org

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

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

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

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

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

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



HORIZONTAL STANDARD

NORME HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in
polymers by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 6: Diphényles polybromés et diphényléthers polybromés dans des
polymères par chromatographie en phase gazeuse–spectrométrie de masse
(GC-MS)**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 13.020; 43.040.10

ISBN 978-2-8322-2689-6

**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.....	6
INTRODUCTION.....	8
1 Scope.....	9
2 Normative references.....	9
3 Terms, definitions and abbreviations	10
3.1 Terms and definitions	10
3.2 Abbreviations	10
4 Principle	11
5 Reagents and materials	11
6 Apparatus.....	11
7 Sampling	12
8 Procedure	12
8.1 General instructions for the analysis	12
8.2 Sample preparation	12
8.2.1 Stock solution	12
8.2.2 Pre-extraction of the Soxhlet extractors	13
8.2.3 Extraction	13
8.2.4 Alternative extraction procedures for soluble polymers.....	13
8.2.5 Addition of the internal standard (IS)	14
8.3 Instrumental parameters.....	14
8.4 Calibrants	16
8.5 Calibration	17
8.5.1 General	17
8.5.2 PBB (1 µg/ml for each congener), PBDE (1 µg/ml for each congener) and surrogate standard (1 µg/ml) stock solution.....	18
8.5.3 Standard solutions	18
9 Calculation of PBB and PBDE concentration	19
9.1 General.....	19
9.2 Calculation.....	19
10 Precision	21
10.1 Threshold judgement.....	21
10.2 Repeatability and reproducibility	22
11 Quality assurance and control.....	22
11.1 Resolution.....	22
11.2 Performance	23
11.3 Limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ).....	24
12 Test report.....	25
Annex A (informative) Determination of PBB and PBDE in polymers by ion attachment mass spectrometry (IAMS)	26
A.1 Principle	26
A.2 Reagents and materials.....	26
A.3 Apparatus	26
A.4 Sampling.....	27
A.4.1 General	27
A.4.2 Qualitative stage	27

A.4.3	Semi-quantitative stage	27
A.5	Procedure	27
A.5.1	General instructions for the analysis	27
A.5.2	Sample preparation	27
A.5.3	Instrumental parameters	28
A.5.4	Calibrants	29
A.5.5	Calibration	29
A.6	Calculation of PBB and PBDE concentration	30
A.6.1	General	30
A.6.2	Calculation	31
A.6.3	Judgement of ambiguous spectrum	32
A.7	Precision	34
A.7.1	Threshold judgement	34
A.7.2	Repeatability and reproducibility	34
A.8	Quality assurance and control	35
A.8.1	Sensitivity	35
A.8.2	Recovery	35
A.8.3	Blank test	36
A.8.4	Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ)	36
A.9	Test report	36
Annex B (informative)	Diagram of an IAMS instrument	37
Annex C (informative)	Determination of PBB and PBDE in polymers by high-pressure liquid chromatography – Ultra violet detection (HPLC-UV)	38
C.1	Principle	38
C.2	Reagents and materials	38
C.3	Apparatus	38
C.4	Sampling	39
C.5	Procedure	39
C.5.1	General instructions for the analysis	39
C.5.2	Sample preparation	39
C.5.3	Instrumental parameters	40
C.5.4	Calibrants	40
C.6	Calibration	41
C.6.1	General	41
C.6.2	Standard solutions	41
C.7	Calculation of PBB and PBDE concentration	42
C.7.1	General	42
C.7.2	Calculation	42
C.8	Precision	43
C.8.1	Threshold judgement	43
C.8.2	Repeatability and reproducibility	43
C.9	Quality assurance and control	44
C.9.1	Standards spike recovery	44
C.9.2	Internal control samples and blanks	44
C.9.3	Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ)	45
C.10	Test report	45
Annex D (informative)	Examples of chromatograms at suggested conditions	46
D.1	GC-MS method	46
D.2	IAMS method	48

D.3 HPLC-UV method.....	52
Annex E (informative) Example applicability of the IAMS, HPLC and GC-MS test methods	53
Annex F (informative) Results of international interlaboratory study 4B (IIS4B).....	54
Bibliography	57
Figure A.1 – Mass spectra of Deca BB and TBBA obtained in scan mode and profile mode	33
Figure A.2 – Identification of Tetra-BDE and Penta-BDE by isotope pattern recognition	33
Figure B.1 – Diagram of an IAMS instrument	37
Figure D.1 – Total ion chromatogram of PBDE mixture, BDE-1 to BDE-206 (5 µg/ml), BDE-209 (50 µg/ml)	47
Figure D.2 – Total ion chromatogram of PBB mixture (3,5 µg/ml)	47
Figure D.3 – Total ion chromatogram of PBB and PBDE mixtures (BDE-1 to BDE-206 5 µg/ml, BDE-209 50 µg/ml, PBBs 3,5 µg/ml)	48
Figure D.4 – Mass spectrum of each PBDE congener by IAMS-1 (TriBDE to HexaBDE)	49
Figure D.5 – Mass spectrum of each PBDE congener by IAMS-2 (HeptaBDE to DecaBDE)	49
Figure D.6 – Mass spectra of technical OctaBDE(a) as mixture	50
Figure D.7 – Temperature-programmed chromatography of each PBDE congener in the quantitative analysis of the reference material (ERM EC-590)	51
Figure D.8 – Chromatogram and UV spectrum of DecaBDE	52
Figure D.9 – Chromatogram and UV spectrum of decaBB	52
Figure D.10 – Chromatogram and UV Spectrum of OctaBDE.....	52
Figure D.11 – Chromatogram and UV spectrum of octaBB	52
Figure E.1 – Flow chart, example applicability of the IAMS, HPLC and GC-MS test methods	53
Table 1 – Matrix spiking solution	13
Table 2 – Reference masses for the quantification of PBBs	15
Table 3 – Reference masses for the quantification of PBDEs	16
Table 4 – Example list of commercially available calibration congeners considered suitable for this analysis.....	17
Table 5 – Calibration solutions of PBBs and PBDEs	18
Table 6 – IIS4B threshold judgement.....	21
Table 7 – IIS4B repeatability and reproducibility	22
Table 8 – Example calculation.....	23
Table A.1 – Measurement condition of IAMS	28
Table A.2 – Example list of commercially available calibrant reference materials considered suitable for this analysis	29
Table A.3 – Example PBDE response factor standards (i.e. BDE-WD (Wellington), solution/ mixture of polybrominated diphenyl ether congeners(PBDE))	29
Table A.4 – Calibrant amounts	30
Table A.5 – Response factor of each PBDE congener ^a	32
Table A.6 – IIS4B threshold judgement.....	34
Table A.7 – IIS4B repeatability and reproducibility	35

Table C.1 – Example list of commercially available technical calibration mixtures considered suitable for this analysis	41
Table C.2 – Standard stock solution concentrations (mg/100 ml).....	41
Table C.3 – IIS4B threshold judgement	43
Table C.4 – IIS4B Repeatability and reproducibility.....	44
Table D.1 – PBB and PBDE congeners in the mixture	46
Table F.1 – Statistical Data for GC-MS	54
Table F.2 – Statistical data for IAMS	55
Table F.3 – Statistical data for HPLC-UV	56

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-6:2015

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)

FOREWORD

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

International Standard IEC 62321-6 has been prepared by IEC technical committee 111: Environmental standardization for electrical and electronic products and systems.

It has the status of a horizontal standard in accordance with IEC Guide 108.

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

This first edition of IEC 62321-6 is a partial replacement of IEC 62321:2008, forming a structural revision and generally replacing Annex A.

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

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

FDIS	Report on voting
111/368/FDIS	111/379/RVD

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

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

A list of all parts in the IEC 62321 series, 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 publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

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

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

INTRODUCTION

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

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

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

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-6:2015

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)

1 Scope

This Part of IEC 62321 specifies one normative and two informative techniques for the determination of polybrominated biphenyls (PBB) and diphenyl ethers (PBDE) in polymers of electrotechnical products.

The gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) test method is suitable for the determination of monobrominated to decabrominated biphenyls (PBB) and monobrominated to decabrominated diphenyl ethers (PBDE).

Annexes A and C contain methods using ion attachment mass spectrometry (IAMS) coupled with direct injection probe (DIP) and high-pressure liquid chromatography coupled to photo diode array ultra violet detector (HPLC-PDA/UV). These techniques have utility as fast, qualitative or semi-quantitative type methods but are subject to limitations including interferences or the number or type of PBB and PBDE compounds within their scope.

The ion attachment mass spectrometry (IAMS) technique is limited to the determination of decabromo biphenyl and technical mixtures of decabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether, and pentabromo diphenyl ether flame retardant compounds. The determination of other PBBs or PBDEs by this method has not been evaluated.

The high-pressure liquid chromatography technique is limited to the determination of technical mixtures of decabromodiphenyl ether, octabromo diphenyl ether, decabromo biphenyl and octabromo biphenyl technical flame retardants. The determination of other PBBs or PBDEs by this method has not been evaluated.

These test methods have been evaluated for use with PS-HI (polystyrene, high-impact) and PC/ABS (a blend of polycarbonate and acrylonitrile butadiene styrene) containing individual PBDEs between 20 mg/kg to 2 000 mg/kg and total PBDEs between 1 300 mg/kg to 5 000 mg/kg as depicted in this standard including in Annex F. The use of these methods for other polymer types, PBBs or other PBDE compounds or concentration ranges other than those specified above has not been specifically evaluated.

2 Normative references

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

IEC 62321:2008, *Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)*

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

IEC 62321-2:2013, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation*

3 Terms, definitions and abbreviations

3.1 Terms and definitions

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

3.1.1

semi-quantitative

level of accuracy in a measurement amount where the relative uncertainty of the result is typically 30 % or better at a defined level of confidence of 68 %

3.1.2

technical mixture

commercial product (e.g. flame retardants) manufactured for industrial use whose purity is not as clearly defined as an individual high purity calibration standard

3.2 Abbreviations

BDE	brominated diphenyl ether
BFR	brominated flame retardant
Br	bromine
CIC	combustion – ion chromatography
DIP	direct injection probe
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry
HPLC-UV	high-performance liquid chromatography-ultra violet
IAMS	ion attachment mass spectrometry
IS	internal standard
MDL	method detection limit
LOD	limit of detection
LOQ	limit of quantification
PBB	polybrominated biphenyl
PBDE	polybrominated diphenyl ether
PDA	photodiode array (UV) detector
PS-HI (or HIPS)	high impact polystyrene
PTV	programmed temperature vaporising
QC	quality control
SIM	single (or “selected”) ion monitoring
XRF	X-ray fluorescence spectroscopy
TICS	tentatively identified compounds
RSD	relative standard deviation
CCC	continuing calibration check standard
BSA	bis(trimethylsilyl)acetamide
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
BCR 681	Bureau Communautaire de Référence

NOTE BCR 681 contains 7 trace elements in a polyethylene matrix.
The certified value for Br is 98 mg/kg ± 5 mg/kg

GC	gas chromatography
ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene plastic
PDA/UV	photo diode array ultra violet detector
OFP	octafluoro pentanol
PTFE	polytetrafluoroethylene

4 Principle

PBB and PBDE compounds are quantitatively determined using Soxhlet extraction of the polymers with separation by gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) qualitatively and quantitatively using single (or “selected”) ion monitoring (SIM).

5 Reagents and materials

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

- a) toluene (GC grade or higher);
- b) helium (purity of greater than a volume fraction of 99,999 %);
- c) technical BDE-209 with BDE-209 ~ 96,9 % and BDE-206 ~ 1,5 % solution;
- d) calibrants: refer to 8.4;
- e) surrogate and internal standards
 - surrogate standard used to monitor analyte recovery according to 8.2.1 a), 8.2.3 c), 8.2.4 e), 8.5.2 and 8.5.3, e.g. DBOFB (4, 4'-dibromooctafluorobiphenyl) (n),
 - internal standard used to correct for injection errors, according to 8.2.1 b), 8.2.5 and 8.5.3, e.g. CB209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decachlorobiphenyl).

The standards are acceptable when using a quadrupole-type mass spectrometer. A high-resolution mass spectrometer will require the use of other suitable standard substances having a mass and elution time similar to that of the analyte. ¹³C-labelled nonaBDE and ¹³C-labelled decaBDE are recommended for the high-mass PBDEs.

NOTE The standards suggested are adequate for measuring the concentrations of mono- through octaBDE. Due to their low mass and “high” volatility, these standards can be inadequate for measuring decaBDE and nonaBDE concentrations. By far the best calibration standard for these specific analytes would be ¹³C-labelled decaBDE or one of the ¹³C-labelled nonaBDEs. Some laboratories, operating on the principal of high volume/low price, can find these labelled materials too expensive for their business plan. A potential low-cost substitute is decaBB (BB 209). BB 209 has a high mass (943,1 g/mol versus 959,1g/mol for decaBDE or 864,2 g/mol for nonaBDE), which elutes just before the three nonaBDEs on a typical DB-5 column. The presence of significant quantities of decaBB in the sample itself can readily be determined by monitoring the peak area of this standard, and comparing it to what is expected from the added quantity of decaBB. The use of the suggested labelled standards or decaBB can be limited to those analyses where the only analytes of interest are decaBDE and/or the nonaBDEs. With additional experimentation it can be possible to identify alternate standards that have the high mass and low volatility necessary for the quantification of the nonaBDEs and decaBDE.

6 Apparatus

The following items shall be used for the analysis:

- a) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 1 g;
- b) 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml volumetric flasks;
- c) Soxhlet extractors
 - 30 ml Soxhlet extractors,
 - 100 ml round-bottomed flask,
 - ground-in stopper NS 29/32,

- Dimroth condenser NS 29/32,
 - boiling stones (e.g. glass pearls or Raschig rings);
 - d) extraction thimble (cellulose, 30 ml, ID 22 mm, height 80 mm);
 - e) glass wool (for extraction thimble);
 - f) deactivated injector liner (for GC-MS);
 - g) heating jackets;
 - h) funnel;
 - i) aluminium foil;
- NOTE Brown or amber vessels as indicated in the text of the procedure can also be used.
- j) Microlitre syringe or automatic pipettes;
 - k) Pasteur pipette;
 - l) 1,5 ml sample vials with 100 µl glass insert and a screw cap with polytetrafluoroethylene (PTFE) gasket or, depending on the analytical system, a comparable sample receptacle. Brown or amber vessels shall be used as indicated in the text of the procedure.
 - m) mini-shaker (also known as vortexer or vortex mixer);
 - n) a gas chromatograph with a capillary column coupled to a mass spectrometric detector (electron ionization, EI) is used for the analysis. The mass spectrometric detector shall be able to perform selective ion monitoring and have an upper mass range of at least 1 000 m/z. The high-range mass is required to unambiguously identify decaBDE and nonaBDE. The use of an autosampler is strongly recommended to ensure repeatability;
 - o) a column length of approximately 15 m has sufficient separation efficiency for PBB and PBDE compounds (see 8.3 a) for example of suitable column);
 - p) 0,45 µm PTFE filter membrane.

7 Sampling

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

8 Procedure

8.1 General instructions for the analysis

The following general instructions shall be followed:

- a) In order to reduce blank values, ensure the cleanliness of all glass equipment (excluding volumetric flasks) and deactivate glass wool (see Clause 6 e)) by subjecting it to 450 °C for at least 30 min. To avoid decomposition and/or debromination of PBDEs by UV light during extraction and analysis, glass equipment made from brown or amber glass shall be used.

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

- b) If the amount of Br in the sample (determined by XRF, CIC or other means) is considerably above the 0,1 % range, it will be necessary to carry out the analysis using an adjusted sample size or by repeating the analysis using an extract that has been appropriately diluted prior to internal standard addition.

8.2 Sample preparation

8.2.1 Stock solution

The following stock solutions shall be prepared:

- a) surrogate standard (to monitor analyte recovery): 50 µg/ml in toluene (e.g. DBOFB);
- b) internal standard (to correct for injection error): 10 µg/ml in toluene (e.g. CB209);
- c) polybrominated biphenyl (PBB) solution: 50 µg/ml in an organic solvent;
- d) polybrominated diphenyl ether (PBDE) solution: 50 µg/ml in an organic solvent; all brominated species from mono- to decabrominated biphenyl (PBB) and mono- to decabrominated diphenyl ether (PBDE) shall be included in the PBB and PBDE stock solutions (see 8.4). Other stock solution concentrations can be utilized providing the standard solution concentrations given in 8.5.3 can be achieved.
- e) matrix spiking solution; containing a total of four calibration congener standards in toluene as indicated in Table 1. The addition of 1 ml of a matrix spiking solution containing each of the four congeners in a concentration of 10 µg/ml is suitable for delivery of the required 10 µg (see 11.2 b)) in the matrix spike sample.

Table 1 – Matrix spiking solution

Level of bromination	Number of PBDE congeners	Number of PBB congeners
Mono to penta	1	1
Hexa- to deca-	1	1

8.2.2 Pre-extraction of the Soxhlet extractors

To clean the Soxhlet extractors (see Clause 6 c)), a 2 h pre-extraction is carried out with 70 ml of toluene. The washing solvent is discarded.

8.2.3 Extraction

The following steps shall be followed for sample extraction:

- a) Quantitatively transfer 100 mg ± 10 mg of the sample into the extraction thimble (see Clause 6 d)) through a funnel (see Clause 6 h)). In order to ensure a quantitative transfer, the funnel is rinsed with approximately 10 ml of toluene extraction solvent. Record the sample mass to the nearest 0,1 mg.
- b) 200 µl of the surrogate standard (see 8.2.1 a)) (50 µg/ml) is added (in accordance with 8.2.1).
- c) In order to prevent the sample from floating, the extraction thimble is closed with glass wool (see Clause 6 e)). Approximately 60 ml of solvent is placed in the 100 ml round-bottomed flask, the equipment is covered with aluminium foil to exclude light and the sample is extracted for at least 2 h with each cycle being approximately 2 min to 3 min. Shorter extraction times may result in lower recoveries of the analytes, particularly for the higher molecular mass PBDEs.
- d) The extract is placed in a 100 ml volumetric flask and the round-bottomed flask is rinsed with approximately 5 ml of solvent.

NOTE If the solution exhibits turbidity due to the matrix, this can be reduced by adding 1 ml of methanol. The difference between the density of methanol and toluene can be disregarded in this case in the calculation.

- e) The volumetric flask is filled with 100 ml of solvent. For a soluble polymer sample, the alternative extraction procedure may be applied as described in 8.2.4.

8.2.4 Alternative extraction procedures for soluble polymers

For a soluble polymer sample, especially PS-HI (or HIPS), the following alternative extraction procedure may be applied:

- a) Weigh 100 mg of sample to the nearest 0,1 mg in a brown or amber vial (see Clause 6 l)) (at least 20 ml in volume).

NOTE 1 Other sample amounts can be used for samples with potentially very low or very high PBB or PBDE concentrations.

- b) Transfer 9,8 ml of the appropriate solvent to the vial, and record the mass of the mixture.

NOTE 2 The solvent volume can be adjusted accordingly for samples with potentially very low or very high PBB or PBDE concentrations.

- c) Add 200 µl of the surrogate standard (see 8.2.1 a)) (50 µg/ml) to the vial and record the new mass. Record the total mass of the sample, solvent, vial and cap.
- d) Tightly cap the sample vial. Place it in an ultra sonic bath and sonicate for 30 min until the sample has been dissolved. A small piece of adhesive tape may be used to prevent the cap from vibrating loose. After the sample has dissolved, allow the vial to cool and record the mass. Verify that the mass is the same as recorded in step c) above.
- e) Transfer 1,0 ml of the solution to a brown or amber vial (at least 12 ml in volume) and weigh the aliquot to the nearest 0,1 mg.
- f) Choose a non-solvent for the polymer that is a good solvent for PBB/PBDE. Transfer 9,0 ml of the non-solvent to the vial and record the mass of vial and contents to the nearest 0,1 mg.
- g) Allow the polymer to settle out or filter the mixture through a 0,45 µm PTFE membrane. Alternatively, transfer a 1,0 ml aliquot of solution to a 10 ml volumetric flask and weigh the aliquot accurately to 0,1 mg. Bring the volume up to the mark with fresh solvent, record the final mass and mix well.

NOTE 3 For example, dissolve a sample of PS-HI in toluene, then dilute a 1,0 ml aliquot of the solution with 9,0 ml of isooctane.

- h) If the polymer precipitation step was followed, prepare a 10 % solution of the solvent in the non-solvent and use a calibrated volumetric flask to determine the density of the mixture. Use this density in later calculations.
- i) Prepare a blank extraction and dilution by the same procedure.
- j) Follow the analytical procedures and parameters described in 8.2.5, 8.3, 8.4 and 8.5. Calculate the PBB or PBDE concentration in the sample according to Clause 9.

8.2.5 Addition of the internal standard (IS)

Prepare a 1 ml aliquot of each sample and standard to be analysed and place it in a appropriate sample vial. Add 20 µl of internal standard solution (see 8.2.1 b)) to the vial and cap the vial. Invert the vial two times to mix.

Inject 1 µl of the sample solution into the GC-MS and analyse it according to the parameters described in 8.3.

8.3 Instrumental parameters

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

- a) GC column: non-polar (phenyl-arylene-polymer equivalent to 5 % phenyl-methyl-polysiloxane), length 15 m; internal diameter 0,25 mm; film thickness 0,1 µm. A high-temperature column (maximum = 400 °C) shall be used for the stated GC conditions in the method.
- b) PTV (programmed temperature vaporising), cool on-column, split/splitless injector or comparable injections systems can be used. The following parameters are recommended/ optional:
- 1) PTV programme: 50 °C to 90 °C (0 min) at 300 °C/min to 350 °C (15 min); modus: split purge time 1 min; purge flow 50 ml/min.

NOTE 1 The initial temperature can be adjusted by the operator, depending on the boiling point of the solvent used.

The use of an on-column injector can also be suggested as another means of introducing the sample. This is particularly beneficial for the sensitivity of heavier

congeners like octaBDE and nonaBDE. However, caution is advised due to sensitivity to matrix effects.

- 2) Split/splitless programme: injection temperature 280 °C, 1,0 µl splitless injection for 0,5 min duration. Split vent flow ~ 50,0 ml/min.
- c) Injector liner: 4 mm single bottom taper glass liner with glass wool at bottom (deactivated).
- NOTE 2 Additional deactivation of a purchased deactivated injector liner can be performed. This is especially useful if the "PR-206" quality control requirements in 11.3 cannot be achieved. An example of a chemical deactivation procedure is as follows: take a commercially available, factory-deactivated liner (split/splitless single-taper with glass wool at the bottom) and immerse it in 5 % dimethyldichlorosilane (DMDCS) in dichloromethane or toluene for 15 min. Pick it up with forceps and drain and immerse it three times in the DMDCS to make sure the glass wool has been thoroughly covered and flushed. Drain once more and blot the residue solution onto a clean wiper. Immerse the liner in methanol for 10 min to 15 min, and again drain/immerse three times. Rinse it inside and out with methanol from a squeeze bottle, followed by dichloromethane from a squeeze bottle. Transfer the liner to a vacuum oven purged with nitrogen and dry it at 110 °C for at least 15 min. Once dry it is ready for use.
- d) Carrier: helium (see Clause 5, b)), 1,0 ml/min, constant flow.
- e) Oven: 110 °C for 2 min, 40 °C/min ramp to 200 °C; 10 °C/min ramp to 260 °C; 20 °C/min ramp to 340 °C for 2 min.
- f) Transfer line: 300 °C, direct.
- g) Ion source temperature: 230 °C.
- h) Ionization method: electron ionization (EI), 70 eV.
- i) Dwell time: 80 ms.

NOTE 3 To achieve the required data quality for a PBB or PBDE GC peak, 3 to 4 scans of the quantification ions selected can be acquired per second. This will give the appropriate dwell time for each ion (m/z) to be monitored. The scan rate will result in a dwell time in the range of 80 ms per ion. It is noted that by default some software sets the dwell time as a function of the scan rate. The analysis of PBBs and PBDEs is carried out in SIM (single ion monitoring) modus with the mass traces (the bold mass traces have been used for quantification) given in Tables 2 and 3. These have been found suitable and are provided as examples.

Table 2 – Reference masses for the quantification of PBBs

Type of PBB	Ions (m/z) monitored in the extract		
Mono	231,9^a	233,9	
Di	309,8	311,8	<u>313,8^b</u>
Tri	387,8	389,8	<u>391,8</u>
Tetra	307,8	309,8	<u>467,7</u>
Penta	385,7	387,7	<u>545,6</u>
Hexa	465,6	467,6	<u>627,5</u>
Hepta	543,6	545,6	<u>705,4</u>
Octa	623,5	625,5	<u>627,5</u>
Nona	701,4	703,4	<u>705,4 (863,4)^c</u>
Deca	781,3	783,3	<u>785,3 (943,1; 215,8, 382,6; 384,5)</u>
^a Bold = quantification ions. ^b Underlined = identification ions. ^c Brackets () = optional ions.			

Table 3 – Reference masses for the quantification of PBDEs

Type of PBDE	Ions (m/z) monitored in the extract		
Mono	247,9^a	249,9	
Di	325,8	327,8	<u>329,8^b</u>
Tri	403,8	405,8	<u>407,8</u>
Tetra	323,8	325,8	<u>483,7</u>
Penta	401,7	403,7	<u>561,6</u>
Hexa	481,6	483,6	<u>643,5</u>
Hepta	559,6	561,6	<u>721,4</u>
Octa	639,5	641,5	<u>643,5 (801,3)^c</u>
Nona	717,4	719,4	<u>721,4 (879,2)</u>
Deca	797,3	799,3	<u>959,1</u>
^a Bold = quantification ions. ^b Underlined = identification ions. ^c Brackets () = optional ions.			

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

8.4 Calibrants

All brominated species from mono- to decabrominated biphenyl (PBB) and mono- to decabrominated diphenyl ether (PBDE) shall be included in the calibration. The availability of congener standards for a particular PBB or PBDE (e.g. pentaBDE) may vary from region to region. The following Table 4 is an example list of typically available calibration congeners that have been found suitable for this analysis.

Table 4 – Example list of commercially available calibration congeners considered suitable for this analysis

PBB ^a	Compound name
BB-003	4-Bromo biphenyl
BB-015	4,4'-Dibromo biphenyl
BB-029	2,4,5-Tribromo biphenyl
BB-049	2,2',4,5'-Tetrabromo biphenyl
BB-077	3,3',4,4'-Tetrabromo biphenyl
BB-103	2,2',4,5',6-Pentabromo biphenyl
BB-153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromo biphenyl
BB-169	3,3',4,4',5,5'-Hexabromo biphenyl
FR-250	Technical mixture of nonabromo biphenyl, octabromo biphenyl (80 %) and heptabromo biphenyl
BB-209	Decabromo biphenyl
PBDE ^a	Compound name
BDE-003	4-Bromo diphenyl ether
BDE-015	4,4'-Dibromo diphenyl ether
BDE-033	2',3,4-Tribromo diphenyl ether
BDE-028	2,4,4'-Tribromo diphenyl ether
BDE-047	2,2',4,4'-Tetrabromo diphenyl ether
BDE-099	2,2',4,4',5-Pentabromo diphenyl ether
BDE-100	2,2',4,4',6-Pentabromo diphenyl ether
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromo diphenyl ether
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromo diphenyl ether
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromo diphenyl ether
BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6-Octabromo diphenyl ether
BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromo diphenyl ether
BDE-209	Decabromo diphenyl ether
^a Ballschmiter and Zell classification numbers have been used for PBBs and PBDEs.	

8.5 Calibration

8.5.1 General

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

NOTE Linear regression calibration is most desirable. In the event that the linear regression fit requirement (a relative standard deviation (RSD) of less than or equal to 15 %) cannot be achieved, the use of a polynomial calibration is suitable if another statistical treatment (e.g. coefficient of correlation or curve fit of 0.995 or better) can demonstrate acceptability.

8.5.2 PBB (1 µg/ml for each congener), PBDE (1 µg/ml for each congener) and surrogate standard (1 µg/ml) stock solution

100 µl of each PBB (see 8.2.1 c)) and each PBDE (see 8.2.1 d)) stock solution (50 µg/ml) and 100 µl of the surrogate stock solution (see 8.2.1 a)) (50 µg/ml) is placed in a 5 ml volumetric flask and filled up with extraction solvent up to the mark.

8.5.3 Standard solutions

The following calibration solutions are produced from the stock solution of the PBB (1 µg/ml for each congener), PBDE (1 µg/ml for each congener) and surrogate standard (1 µg/ml) (8.5.2). The volumes indicated in Table 5 are placed in a 1 ml volumetric flask with a pipette and filled with extraction solvent up to the mark. 20 µl of 10 µg/ml internal standard solution (see 8.2.1 b)) is then added.

For decaBDE, the calibration range suggested in Table 5 may have to be modified. When establishing a calibration curve for decaBDE, the lower range should be set according to the instrument's sensitivity. A higher concentration may be used for the upper range to account for the generally high (a mass fraction of 10 % to 12 %) levels of decaBDE normally found in samples.

Table 5 – Calibration solutions of PBBs and PBDEs

No.	Volume PBB+PBDE+surrogate µl (see 8.5.2)	Volume internal standard µl (see 8.2.1 b))	c(PBB) c(PBDE) ng/ml per congener	c(Surrogate) ng/ml
1	50	20	50	50
2	150	20	150	150
3	250	20	250	250
4	350	20	350	350
5	450	20	450	450

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

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

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

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

where

A is the peak area of PBB, PBDE or the surrogate in the calibration solution;

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

c is the concentration of PBB, PBDE or the surrogate per congener (ng/ml);

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

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

- a* is the slope of the calibration curve;
b is the intercept on the y-axis of the calibration curve.

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

9 Calculation of PBB and PBDE concentration

9.1 General

Only detected PBB and PBDE compounds shall be included in a total summation.

In the event that there are no PBDEs or no PBBs detected in the sample, the total PBDE (or PBB) shall be reported as a function of the congener(s) with the highest method detection limits. For example, if the method detection limit is 20 mg/kg for decaBB and 10 mg/kg for all other PBBs, and no PBBs are found in the sample, the total PBB shall be reported as <20 mg/kg.

Analytes detected below the limit of quantification (and above the limit of detection) shall be summed using the limit of quantification for the analyte detected. For example, if decaBB is found above the limit of detection but below the limit of quantification, and if the limit of quantification is 60 mg/kg for decaBB and no other PBBs were found above the limit of detection in the sample, the total PBB shall be reported as 60 mg/kg.

9.2 Calculation

Quantify the samples using the calibration curve. The instrument software usually performs the quantification. Normally, the calibration level of the internal standard for all five calibration levels are set to 1 in the instrument method, but it can also be performed manually using the equation of the fit from the calibration.

For a linear fit, the equation takes the form of

$$y = ax + b \quad (2)$$

where

- y* is the response factor or ratio (A/A_{IS}) for the congener in the sample;
a is the slope of the line that best fits the calibration obtained in Equation (1);
x is the instrumental result (c/c_{IS} where c_{IS} is commonly = 1) in ng/ml (the concentration of the congener in the extract);
b is the intercept on the y-axis of the calibration curve.

For a quadratic fit the equation takes the form of:

$$y = ax^2 + bx + c \quad (3)$$

where

- y* is the response factor or ratio (A/A_{IS}) for the congener in the sample;
a and *b* are constants that correspond to the curve that best fits the calibration;
x is the instrumental result in ng/ml (the concentration of the congener in the extract);
c is the y intercept or the concentration when the response factor equals 0.

Equation (2), which is in the form of a linear equation, can be rewritten in the form of Equation (4):

$$c = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \left(\frac{c_{IS}}{a} \right) \quad (4)$$

where

A is the peak area of PBB, PBDE or the surrogate;

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

c is the (intermediate) concentration of PBB, PBDE or the surrogate per congener in ng/ml;

c_{IS} is the concentration of the internal standard in ng/ml.

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

a is the slope of the calibration curve;

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

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

If the concentration of each congener in a sample does not fall within the range of its respective calibrants, prepare a serial sample dilution that will bring the concentration of the congener to the midpoint of the calibration. Analyse the dilution and use the dilution factor to quantify the concentration of those congeners that were not within the calibration range in the original analysis. The dilution factor (D) can be calculated by dividing the final volume of the dilution by the volume of the aliquot:

$$D = \frac{V_f}{V_a} \quad (5)$$

where

D is the dilution factor;

V_f is the final volume in ml;

V_a is the volume of the aliquot in ml.

Equation (4) does not give the final concentration as the volume of the organic solvent, the mass of the sample and the volume of the extract and any dilution factor needs to be taken into account. A conversion factor (F) to convert the units from ng to μg is also needed. The final concentration of PBB, PBDE or the surrogate per congener in the sample can be calculated by using Equation (6):

$$c_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \times \frac{c_{IS}}{a} \times \frac{V}{m} \times F \quad (6)$$

where

c_{final} is the concentration of PBB, PBDE or the surrogate per congener in the sample in $\mu\text{g/g}$;

V is the final extraction volume (100 ml);

m is the mass of the sample in grams;

F is a conversion factor for ng to μg (1×10^{-3}).

The calculation example shown above is for linear regression calibration only. A separate calculation is required if polynomial regression calibration is utilized.

The total results are the sum of the concentration of each PBB (total PBBs) and the sum of the concentrations of each PBDE (total PBDEs).

The total PBDEs or the total PBBs can be calculated by summing the measured concentrations of all of the signals identified as a PBDE or PBB. The PBBs and the PBDEs that are included in the total results shall include all the signals with appropriate mass, retention time and ion ratios for a PBB or a PBDE. The PBBs and PBDEs included in the totals shall not be limited only to those used in the calibration solutions since most entities are interested in the concentration of the total PBBs and total PBDEs, not specific isomers.

The calibration solutions can be used to establish an average response factor for each degree of bromination within the PBDEs and PBBs. The average response factors can then be used in the calculation of the measured concentration of detected congeners in the sample that are not included in the calibration (e.g. tentatively identified compounds or “TICS”, see also 8.3). Automatic integration of signals meeting the criteria for a PBB or a PBDE is a common function of software used in GC-MS trace analysis.

The PBDEs isolated from the sample extraction (see 8.2.3) are quantified by adding the internal standard (CB 209) (see 8.2.1 b)) to an extract aliquot, injecting the solution into the GC-MS, measuring the area of the analyte peak(s) and the area of the CB 209 peak and calculating the concentration of the analyte according to Equations (4) and (6). Data on the surrogate standard (DBOFB) (see 8.2.1 a)) are used for quality control purposes (see 11.2 d)) and are not used in the calculation of the analyte concentration(s) in the sample.

10 Precision

10.1 Threshold judgement

The overall threshold judgement with respect to compliance with a maximum allowable concentration limit of <1 000 mg/kg total PBB or PBDE from interlaboratory study 4B (IIS 4B) results is shown in Table 6.

Table 6 – IIS4B threshold judgement

Sample ID/ Compound type	Expected threshold judgement P or F ^a	Number of laboratories submitting threshold judgement results	Number of laboratories submitting correct threshold judgement results	Number of laboratories submitting incorrect threshold judgement results
IIS4B-K01 / Total PBB	P	11	11	0
IIS4B-K01 / Total PBDE	F	11	10	1
IIS4B-L02 / Total PBB	P	11	11	0
IIS4B-L02 / Total PBDE	P	11	11	0
IIS4B-M03 / Total PBB	P	11	11	0
IIS4B-M03 / Total PBDE	F	11	11	0
^a An expected threshold judgement of “P” refers to a result <1 000 mg/kg and an expected threshold judgement of “F” refers to a result >1 000 mg/kg.				

10.2 Repeatability and reproducibility

When the values of two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table 7 below, the absolute difference between the two test results obtained will not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international interlaboratory study 4B (IIS 4B) results in more than 5 % of cases.

When the values of two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited in Table 7 below, the absolute difference between the two results will not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis of interlaboratory study 4B (IIS 4B) results in more than 5 % of cases.

Table 7 – IIS4B repeatability and reproducibility

Parameter	Mean value mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Total PBDE	1 298	203,4	429,1
Total PBDE	4 620	586,1	2 490,5
HexaBDE	94	9,3	47,2
HexaBDE	306	52,5	206,8
HeptaBDE	519	129,8	304,7
HeptaBDE	1 748	318,4	939,7
OctaBDE	484	75,1	124,2
OctaBDE	1 688	203,4	741,1
NonaBDE	211	43,9	131,8
NonaBDE	696	177,7	499,1
DecaBDE	12	10,1	37,0
DecaBDE	81	26,3	73,7

See Annex F for supporting data.

11 Quality assurance and control

11.1 Resolution

At least annually (or any time instrumental parameters are changed), a 5 µg/ml solution of technical decaBDE (BDE-209, e.g. Wellington Laboratories¹ Cat. # TBDE-83R or equivalent with BDE-209 ~ 96,9 % and BDE-206 ~ 1,5 %) with internal standard shall be analysed to confirm that the GC-MS system and parameters are suitable for the accurate determination of nonaBDEs in the presence of BDE-209 and to demonstrate that congener degradation is not occurring. After the concentration (in µg/ml) of BDEs 206 and 209 measured in the injection solution is measured, the 206/(206 + 209) per cent ratio ("PR – 206") is calculated as shown below.

¹ Wellington Laboratories Cat. N°. TDE-83R is an example of a suitable product supplied available commercially. This information is given for the convenience of users of this document and does not constitute an endorsement by IEC of this product.

$$PR = \frac{c_A}{c_A + c_B} \times 100 \quad (7)$$

where

PR is the per cent ratio, “PR-206”;

c_A is the measured concentration of BDE-206 in $\mu\text{g/ml}$;

c_B is the measured concentration of BDE-209 in $\mu\text{g/ml}$.

Table 8 gives an example calculation.

Table 8 – Example calculation

BDE congener	Theoretical injection concentration $\mu\text{g/ml}$	Measured concentration $\mu\text{g/ml}$	PR-206 %
BDE-209	4,845	5,200	$(0,107 / 5,307) \times 100 = 2,01$
BDE-206	0,076	0,107	
Total		5,307	

A calculated PR-206 in the injection $<4,0$ is acceptable and samples can be tested. A calculated PR-206 $>4,0$ is unacceptable and samples shall not be tested until this condition is corrected. Effective corrections include replacement of the injection liner, reduction of the injection temperature, reduction of oven temperature or times, etc. New limits of detection (LOD) studies are required if the instrumental parameters are changed.

11.2 Performance

The following steps are taken for the quality control:

- One reagent blank shall be extracted with each sequence of samples. The reagent blank is 60 ml of only solvent taken through the entire extraction procedure according to 8.2.3 or 8.2.4. The concentration of any PBB or PBDE compounds found in the method blank shall be less than the method detection limits (see 11.3) for each compound.
- One sample per sequence or one every ten samples, depending on the sample load, shall be spiked with $10 \mu\text{g}$ of each congener in the matrix spiking solution (see 8.2.1 e). The following formula shall be used for calculation:

$$R = \frac{C_m - C}{C_s} \times 100 \quad (8)$$

where

R is the recovery of each PBB or PBDE congener in %;

C_m is the concentration of each PBB or PBDE congener in the matrix spike in ng/ml ;

C is the concentration of each PBB or PBDE congener in the original sample in ng/ml ;

C_s is the concentration of PBB or PBDE spike solution in ng/ml .

The per cent recovery for each congener shall be between 50 % and 150 %. The per cent recovery for each matrix spike shall be recorded and tracked in a spreadsheet to determine possible matrix effects in the analysis.

- After every tenth sample run and at the end of each sample set, analyse a continuing calibration check standard (CCC). A CCC is an unextracted mid-range calibrant that is analysed as a sample. The per cent recovery for each congener shall be between 70 % and 130 %. If the per cent recovery for any congener in the CCC standard falls outside of

this range, the CCC standard should be reinjected within 12 h. If the recovery is still out of range after re-injection of the CCC standard, the analysis is stopped and maintenance shall be performed on the system to return it to optimal operating conditions. All samples injected before the last successful CCC standard may be reported, but all samples after the failing CCC standard shall be re-analysed with a new calibration.

- d) The surrogate recovery shall be monitored for each sample. Per cent (%) surrogate recovery shall be calculated by the following formula:

$$SR = \frac{ms}{10 \text{ } \mu\text{g}} \times 100 \quad (9)$$

where

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

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

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

- e) From the results of the five calibrants (according to Table 5), calculate the average response (peak area) for the internal standard. The internal standard (IS) response for each sample shall be monitored throughout the analysis and compared to the average. If, at any point in the analysis, the IS response fluctuates below 50 % or above 150 % of the average, the sample is deemed out of control and shall be re-analysed. If the IS response is still out of range, check the results of the duplicate extract. If both are out of range and biased in the same direction, report data as suspect due to matrix effects.
- f) A solvent blank run between each injection is recommended in order to be certain that there is no analyte carry-over from sample to sample. This is particularly important when samples containing high levels of decaBDE and/or potentially interfering brominated flame retardants are analysed. Failure to determine that the instrument is free of contaminating analytes may result in falsely elevated results. It is recommended that the solvent shall contain a small amount of silylating agent (BSA, BSTFA) to maintain the inertness of the injector liner.
- g) The retention time of analytes having an identification mass corresponding to BDE-209 and BDE-206 shall be within ± 20 s of the BDE-209 and BDE-206 standards used in the calibration solutions and the corresponding retention time difference between BDE-209 and BDE-206 shall be less than 130 % of the difference between BDE-209 and BDE-206 standards used in the calibration solutions in order to be confirmed as being BDE-209 and/or BDE-206. Peaks eluting outside this range cannot be identified as BDE-209 and/or BDE-206. (Samples containing decaBDE will have BDE-206 as the dominant nonaBDE.) The use of retention times as a confirmation criterion is a widely accepted practice.

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

A limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) study shall be completed before conducting testing and each time there is a significant change in the method or instrument type. The LOD or MDL is most appropriately determined experimentally by performing replicate, independent measurements on low-level or fortified sample matrices (e.g. plastic) carried out through the entire test procedure, including extraction. A minimum of six replicates and analyte concentrations of 3 to 5 times the estimated LOD or MDL shall be performed for this analysis. The complete LOD or MDL for an entire test procedure is determined by multiplying the standard deviation of the replicates by an appropriate factor. IUPAC recommends a factor of 3 for a minimum of six replicates, whilst EPA utilizes a one-sided confidence interval with the multiplier equal to Student's *t* value chosen for the number of replicates and the level of confidence (e.g. *t* = 3,36 for six replicates for 99 % confidence).

- a) Mill approximately 2 g of suitable polymer from a pure source known not to contain brominated flame retardants or other compounds that may interfere with the analysis (e.g. polyethylene material BCR-681 or other).
- b) Weigh out 100 mg of the milled polymer and place it in a new extraction thimble. Repeat this step six more times.
- c) Place the extraction thimble in the Soxhlet extraction apparatus.
- d) Spike the thimble with 5 µg of each calibration congener approximating the concentration of the lowest concentration calibrant.
- e) Use the procedure (extraction according to 8.2.3 or 8.2.4) to extract each of the samples. Analyse accordingly.
- f) The per cent recovery of each congener shall be between 70 % and 130 %. If the recovery is above or below these limits, the analysis shall be repeated. If the recovery is outside of these limits a second time, the entire extraction and analysis procedure shall be repeated.
- g) Each congener shall have a calculated LOD or MDL of less than or equal to 100 mg/kg. If the calculated LOD or MDL for any of the congeners is above these limits, the procedure, extraction and analysis shall be repeated for that/those congener(s).
- h) The limits of quantification (LOQ) for each congener shall be, at a minimum, three times the respective LOD or MDL. Unlike the LOD or MDL, which relates to detection only, the limit of quantification (LOQ) is a concentration that can be accurately quantified for a given compound.

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

12 Test report

For the purpose of this part of IEC 62321, IEC 62321-1:2013, 4.8 (Test report) applies in addition to the following:

- identification of technical mixtures (if any) used for calibration.

Annex A (informative)

Determination of PBB and PBDE in polymers by ion attachment mass spectrometry (IAMS)

A.1 Principle

The ion attachment mass spectrometry (IAMS) method is suitable to identify brominated flame retardants (BFRs) based on their different mass number and isotope distribution pattern. This method allows the direct analysis of a polymer sample without prior pre-treatment process.

NOTE While not specifically evaluated by this method, IAMS can be similarly used for the determination of tribrominated to decabrominated biphenyls (PBB) and tribrominated to decabrominated diphenyl ethers (PBDE) compounds. Mono- and di-brominated PBB and PBDE compounds cannot be accurately measured by this technique due to their volatility profile.

The IAMS method is suitable for the fast qualitative and semi-quantitative analysis of decabromobiphenyl and technical mixtures of decabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether and pentabromodiphenylether flame retardant compounds in the range of 100 mg/kg to 2 000 mg/kg and as high as 100 000 mg/kg for decaBDE. Since isomers cannot be identified, only the PBBs and PBDEs with the same number of bromine attached are distinguished. For single congener analysis GC-MS should be used.

A.2 Reagents and materials

- Tetrahydrofuran (GC grade or higher).
- Dry air (a dew point is less than -50°C , grade 3).
- Calibrants: refer to A.5.4 and 8.4.
- PBDE response factor standard: refer to Table A.3.
- Internal standard (IS) in a polymer matrix (for correcting recovery ratio and instrumental fluctuation). The internal standard shall be present in the polymeric matrix at ~0,2 % by weight, with a mass number up to 500 and a boiling point in the range of DecaBDE. An ABS or polystyrene resin containing IRGANOX259, (1,6-Hexamethylenebis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]), CAS: 35074-77-2, Formula: $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{O}_6$) has been found suitable.

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

A.3 Apparatus

The following items shall be used for the analysis:

- Analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 01 g (0,01 mg).
- Cryogenic grinding with liquid N_2 cooling.
- Sample pan (made of stainless steel, diameter 4 mm).
- Nipper (a kind of hand tool to cut a sample).
- Medicine spoon.
- Tweezers.
- Metallic rod (~4 mm diameter).
- Mass spectrometer equipped with an ion attachment ion source ("IAMS"). The IAMS equipment consists of the Li^+ attachment reaction chamber with Li^+ emitter. Additionally, the IAMS coupled with direct injection probe (DIP) which has capability of programmed heating up to 350°C . The thermal desorbed sample molecules (M) form adducts $((\text{M} + \text{Li})^+)$

with Li^+ in the reaction chamber. Nitrogen gas of around 50 Pa is introduced into the reaction chamber which has the function to decelerate Li^+ and to remove excess energies of Li^+ adducts. In the polymer analysis, since irreducible gas from the matrix decreases the sensitivity of Li^+ , it is desirable to use dry air instead of nitrogen to oxidize the sample. The mass spectrometric detector shall be able to perform selective ion monitoring and have an upper mass range of at least 1 000 m/z. See Annex B for an informative diagram of an IAMS instrument.

A.4 Sampling

A.4.1 General

Sampling shall be performed as described in IEC 62321-2. Unless indicated otherwise (e.g. “..using a nipper.”), cryogenic grinding with liquid nitrogen cooling is recommended to achieve the particle size reduction specified.

A.4.2 Qualitative stage

The sample is cut into pieces using a nipper.

A.4.3 Semi-quantitative stage

- a) The sample shall be ground as small as 500 μm in diameter.
- b) PBB/PBDE calibrants shall be also ground in the same way.

A.5 Procedure

A.5.1 General instructions for the analysis

- a) Prior to the sample measurement, the IAMS equipment should be optimized to clearly observe an intensity of calibrant containing approximately 300 mg/kg of DecaBDE above background noise.
- b) A signal-background ratio (S/B) at m/z 966 of more than 10 is required.

A.5.2 Sample preparation

A.5.2.1 General

A two-stage measurement is performed. The first stage is qualitative for identifying PBB/PBDE using a full scan mode. Samples that have detectable PBBs/PBDEs in the first stage continue to the second stage quantitative analysis using the SIM mode.

A.5.2.2 Qualitative stage

- a) Approximately 0,5 mg to 1,5 mg of sample is pressed on the sample pan using a metallic rod in such manner that thermal conductivity is secured.
- b) Place the sample pan into the DIP and insert it to the instrument.

A.5.2.3 Semi-quantitative stage

- a) Approximately 0,5 mg of internal standard with the matrix A.2 e) is weighed precisely into the sample pan.
- b) Approximately 0,5 mg to 1,5 mg of ground sample is weighed precisely into the sample pan.
- c) Place the sample pan into the DIP and insert it into the instrument.

NOTE Refer to the flow chart (see Annex E) for an example of qualitative and semi-quantitative applicability.

Different conditions might be necessary to optimize a specific IAMS system to achieve effective determination of PBBs and PBDEs and meet the QC and MDL requirements. The following parameters (see Table A.1) have been found suitable and are provided as an example:

- a) In case of interference existence in qualitative (SCAN-mode) analysis, other relative isomer-ion of PBBs/PBDEs shall be applicable for quantification using a SIM-mode measurement.
- b) 1 µg of DecaBDE reagent should be measured in profile mode for checking whether the mass axis has shifted. If the central axis is within $\pm 0,15$ m/z at 966,17 m/z, analysis can be continued. If it is more than $\pm 0,15$, the analysis shall be stopped and mass tuning should be carried out using perfluorokerosene with EI mode.

NOTE To achieve the required data quality for a PBB or PBDE mass spectrum, the minimum mass resolution is 1 500 minimum (m/z 966) in order to identify ambiguous samples.

- c) In the analysis, the detector response of the octafluoropentanol (OFP) introduced into the instrument as a standard gas should be carefully monitored. If the OFP ion intensity (m/z 239) decreases below 50 % of the expected normal value during heating of the sample, the analysis shall be repeated changing the sample amount and heating ratio (e.g. the sample amount is 0,5 mg, the temperature program starts at 30 °C with 64 °C/min up to 300 °C (hold time 2,5 min)). If the intensity is still below 50 %, this method cannot be used and the GC-MS method shall be applied.

Table A.1 – Measurement condition of IAMS

Ion source temperature	220 °C					
DIP temperature	For resin	30 °C (128 °C/min) 180 °C (64 °C/min) 300 °C (3min)				
	For reagent	30 °C (128 °C/min) 130 °C (32 °C/min) 180 °C (64 °C/min) 300 °C (1 min)				
Ionization method	Ion attachment (Li ⁺)					
Ionization pressure	50 Pa with dry air (dew point <70°C)					
Qualitative analysis (SCAN)	Mass range: 200 m/z – 1 000 m/z Cycle time: 2,5 s/scan					
Quantitative analysis (Selected ion monitoring)		Monitored ion (m/z)				
	OFP ^a	239,0				
	Tri-BB	412,8 ^b	<u>414,8</u> ^c	Tri-BDE	396,8	<u>398,8</u>
	Tetra-BB	492,7	<u>490,7</u>	Tetra-BDE	476,7	<u>474,7</u>
	Penta-BB	570,6	<u>572,6</u>	Penta-BDE	554,6	<u>556,6</u>
	Hexa-BB	650,5	<u>648,5</u>	Hexa-BDE	634,5	<u>632,5</u>
	Hepta-BB	730,4	<u>728,4</u>	Hepta-BDE	714,4	<u>712,4</u>
	Octa-BB	808,4	<u>806,4</u>	Octa-BDE	792,3	<u>794,3</u>
	Nona-BB	886,3	<u>888,3</u>	Nona-BDE	870,3	<u>872,3</u>
	Deca-BB	966,2	<u>964,2</u>	Deca-BDE	950,2	<u>948,2</u>
Dwell time	150 ms					

^a Octafluoropentanol gas is used in order to monitor the variation of Li⁺ intensity.

^b Bold = Quantification ions.

^c Underlined = Identification ions.

A.5.4 Calibrants

Tables A.2 and A.3 show the commercially available reference materials used as calibrants (and to correct for polymer matrix interferences) and PBDE response factor standards considered suitable for this analysis.

Table A.2 – Example list of commercially available calibrant reference materials considered suitable for this analysis

PBB – PBDE Mixture	Compound name(s)
NMIJ CRM8108-b, CRM8110-a	Decabromo diphenyl ether
IRMM ERM590, ERM591	Technical mixture of pentabromo diphenyl ether, octabromo diphenyl ether, decabromo diphenyl ether and decabromo biphenyl.

Table A.3 – Example PBDE response factor standards (i.e. BDE-WD (Wellington), solution/ mixture of polybrominated diphenyl ether congeners(PBDE))

Common name	Commercial name	Chemical name	Concentration µg/ml
Mono-BDE	BDE-1	2-Bromodiphenyl ether	1,0
	BDE-3	4- Bromodiphenyl ether	
Di-BDE	BDE-10	2,6- Dibromodiphenyl ether	1,0
	BDE-15	4,4'- Dibromodiphenyl ether	
Tri-BDE	BDE-30	2,4,6- Tribromodiphenyl ether	1,0
	BDE-37	3,4,4'- Tribromodiphenyl ether	
Tetra-BDE	BDE-54	2,2',6,6'- Tetrabromodiphenyl ether	1,0
	BDE-60	2,3,4,4'- Tetrabromodiphenyl ether	
Penta-BDE	BDE-82	2,2',3,3',4- Pentabromodiphenyl ether	1,0
	BDE-104	2,2',4,6,6'- Pentabromodiphenyl ether	
Hexa-BDE	BDE-128	2,2',3,3',4,4'- Hexabromodiphenyl ether	2,0
	BDE-155	2,2',4,4',6,6'- Hexabromodiphenyl ether	
Hepta-BDE	BDE-170	2,2',3,3',4,4',5- Heptabromodiphenyl ether	2,0
	BDE-188	2,2',3,4',5,6,6'- Heptabromodiphenyl ether	
Octa-BDE	BDE-195	2,2',3,3',4,4',5,6- Octabromodiphenyl ether	2,0
	BDE-202	2,2',3,3',5,5',6,6'- Octabromodiphenyl ether	
Nona-BDE	BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6- Nonabromodiphenyl ether	5,0
	BDE-208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'- Nonabromodiphenyl ether	
Deca-BDE	BDE-209	Decabromodiphenyl ether	5,0

A.5.5 Calibration

A.5.5.1 General

Wherever possible, the solvent used for sample and standard solutions shall be the same to avoid any potential solvent effects.

A.5.5.2 Standard materials

The use of internal standards (A.2.e) with melting points that are higher than the target analytes (PBB, PBDE) are required to avoid interference caused by vaporization of the sample matrix (e.g. resin) or analytes.

To have the same matrix effect as the actual sample, standard reference materials are considered more suitable to make calibration curve (calibrant). Standard reference materials (Table A.2)) are used for calibration.

Adequate amounts of calibrants are weighed into the each sample pan. Calibrant reference materials (see Table A.2) in the concentrations as given in Table A.4 are used for calibration.

Table A.4 – Calibrant amounts

	Calibrant reference materials	Amount IS with material mg	Concentration calibrant mg/kg	Amount calibrant mg	Absolute amount (PBDE) ng
1	CRM-8108-b	0,2	312	0,25	78
2	CRM-8108-b	0,2	312	0,5	156
3	CRM-8110-a	0,2	886	0,35	310
4	CRM-8110-a	0,2	886	0,7	620
5	CRM-8110-a	0,2	886	1,5	1 330

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

To produce the calibration straight lines the response $A/A_{IS} \times m_{IS}$ is plotted against the concentration c

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

$$\frac{A}{A_{IS}} \times m_{IS} = ac + b \quad (\text{A.1})$$

where

A is the peak area of PBB, PBDE in the calibration solution;

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

c is the concentration of PBB, PBDE in ng;

m_{IS} is the mass of the internal standard in milligrams;

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

a is the slope of the calibration curve;

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

A.6 Calculation of PBB and PBDE concentration

A.6.1 General

Only detected PBB and PBDE values shall be included in a total summation. It is pointless to include limits of detection in the summation for non-detected analytes.

NOTE If large amounts of Tetrabromobisphenol A (2,3-dibromopropylether) are found together with small amounts of DecaBDE, 500 mg/kg of DecaBDE can be distinguished from 1 % or less of tetrabromobisphenolA (2,3-dibromopropylether) by summing the mass profile from 1 min to 1min and 16 s. If 1 % or more of Tetrabromobisphenol A (2,3-dibromopropylether) is present, move to the GC-MS method (see 8.2).

In the event that there are no PBDEs or no PBBs detected in the sample, the total PBDE (or PBB) shall be reported as a function of the congener(s) with the highest method detection limits. For example, if the method detection limit was 20 mg/kg for decaBB and 10 mg/kg for all other PBBs, and no PBBs were found in the sample, the total PBB shall be reported as <20 mg/kg.

Analytes detected below the limit of quantification (and above the limit of detection) shall be summed using the limit of quantification for the analyte detected. For example, if decaBB was found above the limit of detection but below the limit of quantification, and if the limit of quantification was 60 mg/kg for decaBB, and no other PBBs were found above the limit of detection in the sample, the total PBB shall be reported as 60 mg/kg.

A.6.2 Calculation

For a linear fit, the equation takes the following form:

$$y = ax + b \quad (\text{A.2})$$

where

- y is the response factor or ratio ($A/A_{IS} \times m_{IS}$) for the congener in the sample;
- a is the slope of the line that best fits the calibration obtained in Equation (A.1);
- x is the instrumental result (the mass in ng of the congener in the extract);
- b is the intercept on the y-axis of the calibration.

For a quadratic fit the equation takes the following form:

$$y = ax^2 + bx + c \quad (\text{A.3})$$

where

- y is the response factor or ratio ($A/A_{IS} \times m_{IS}$) for the congener in the sample;
- a and b are constants that correspond to the curve that best fits the calibration;
- x is the absolute amount of the analyte in ng;
- c is the y intercept or the concentration when the response factor equals 0.

The calibration solution or calibrant (e.g. ERM EC-590) can be used to establish an average response factor for each degree of bromination for PBBs and PBDEs.

The average response factor for each congener can then be used in the calculation of the measured concentration of detected congeners in the sample that are not included.

The response factor of deca-BDE for example that is calculated from the BDE-WD (Wellington) is displayed in Table A 5. The final concentration of PBB, PBDE per congener in the sample can be calculated by using Equation (A.4):

$$c_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{IS}} \times m_{IS} - b \right) \times \left(\frac{1}{a} \right) \times \frac{1000}{m} \times S \quad (\text{A.4})$$

where

- c_{final} is the concentration of PBB, PBDE or the surrogate per congener in the sample in $\mu\text{g/g}$;

- A is the peak area of DecaBDE in the standard;
 A_{IS} is the peak area of the internal standard;
 m_{IS} is the mass of the internal standard in milligrams;
 a is the slope of the calibration curve;
 b is the intercept on the y-axis of the calibration curve.
 m is the mass of the sample in milligrams;
 S is the response factor of each congener (refer to Table A.5).

Table A.5 – Response factor of each PBDE congener^a

PBDE congener	Monitored ion m/z	Injection amount μg	Response factor VS DecaBDE
Tri-BDE	412,8	0,2	0,14
Tetra-BDE	492,7	0,2	0,11
Penta-BDE	570,6	0,2	0,21
Hexa-BDE	650,5	0,4	0,32
Hepta-BDE	730,4	0,4	0,56
Octa-BDE	808,4	0,4	0,62
Nona-BDE	886,3	1,0	0,93
Deca-BDE	966,2	0,5	1,00
NOTE The response factor VS DecaBDE for Decabromo biphenyl (DecaBB) is 0,70 which can be determined using CRM (ERM590, ERM591).			
^a Reference standard: BDE-WD (Wellington), solution/mixture of polybrominated diphenyl ether congeners (PBDE)			

A.6.3 Judgement of ambiguous spectrum

When the nominal mass of $m/z = 950$ is detected, it has the ambiguity to be DecaBB ($m/z = 950,17$) or tetrabromobisphenol A (2,3-dibromopropylether) (CAS:21850-44-2, $m/z = 950,50$) (voir la Figure A.1). The following procedure should be performed for clear identification:

- measure an ambiguous sample near $m/z = 950$ profile using a profile mode method;
- judgement can be performed by the difference of the isotopic pattern and the accurate mass number of the two compounds;
- the accurate mass number is the intersection obtained by extending a perpendicular line from the center of highest peak to the mass (X) axis.

NOTE If large amounts of Tetrabromobisphenol A (2,3-dibromopropylether) are found together with small amounts of DecaBB, 500 mg/kg of DecaBB can be distinguished from 1 % or less of TetrabromobisphenolA (2,3-dibromopropylether) by summing the mass profile from 1 min to 1 min and 16 s. If 1 % or more of Tetrabromobisphenol A (2,3-dibromopropylether) is present, move to the GC-MS method (see 8.2).

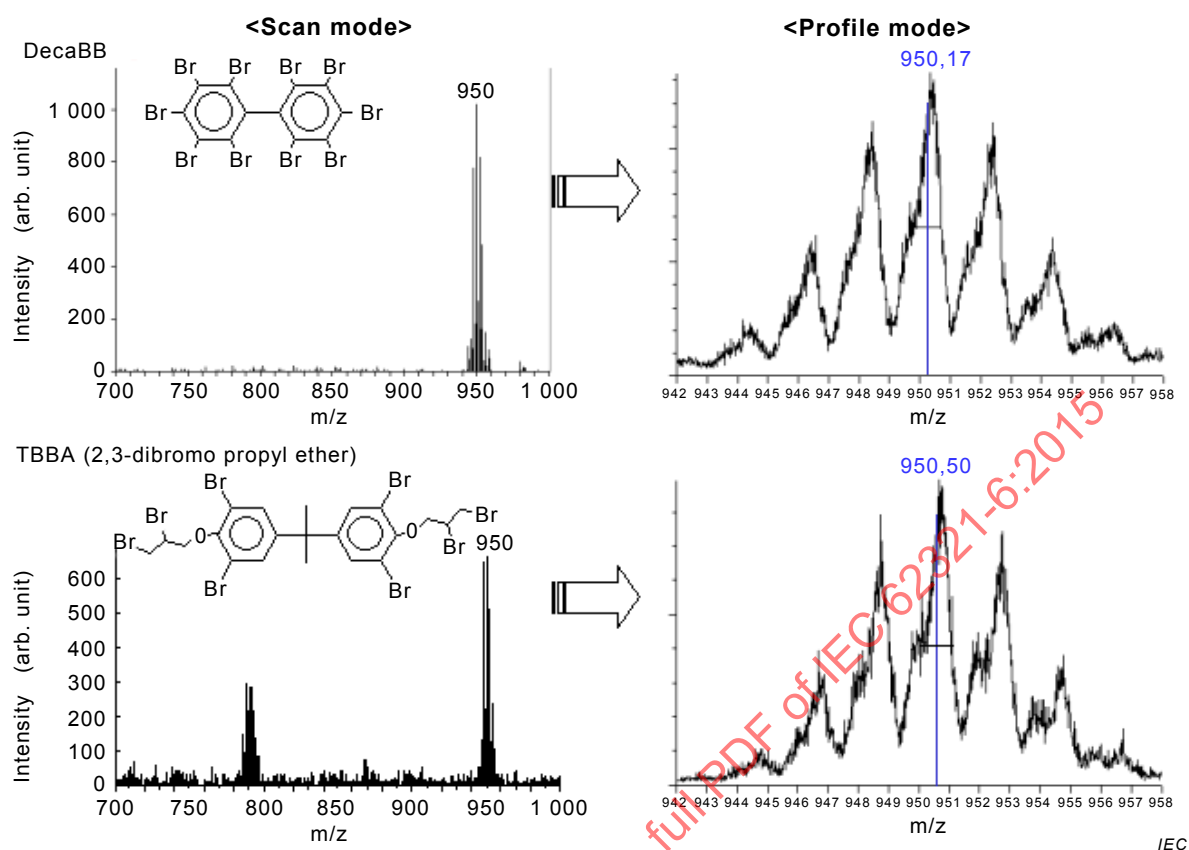


Figure A.1 – Mass spectra of Deca BB and TBBA obtained in scan mode and profile mode

In the event that paraffin wax is interfering with the quantification ion for Tetra-, Penta- and Hexa-BDE, especially in the presence of polypropylene or polystyrene, the identification can be ensured by the isotope pattern recognition of each congener as shown below (see Figure A.2).

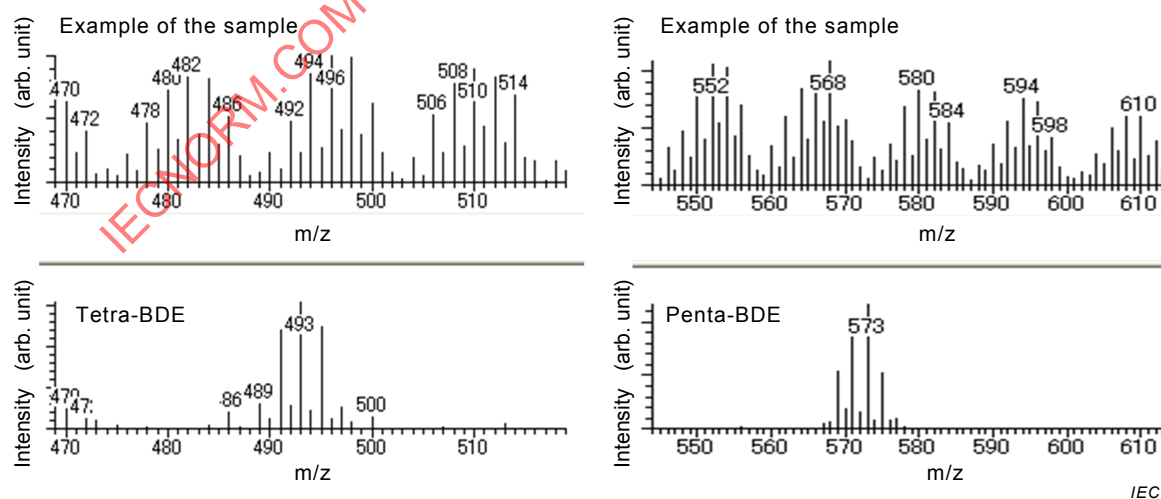


Figure A.2 – Identification of Tetra-BDE and Penta-BDE by isotope pattern recognition

A.7 Precision

A.7.1 Threshold judgement

The overall threshold judgement with respect to compliance with a maximum allowable concentration limit of < 1 000 mg/kg total PBB or PBDE from interlaboratory study 4B (IIS 4B) results is shown in Table A.6.

Table A.6 – IIS4B threshold judgement

Sample ID/ compound type	Expected threshold judgement P or F ^a	Number of laboratories submitting threshold judgement results	Number of laboratories submitting correct threshold judgement results	Number of laboratories submitting incorrect threshold judgement results
IIS4B-K01 / Total PBB	P	7	6	1
IIS4B-K01 / Total PBDE	F	7	5	2
IIS4B-L02 / Total PBB	P	7	7	0
IIS4B-L02 / Total PBDE	P	7	6	1
IIS4B-M03 / Total PBB	P	7	6	1
IIS4B-M03 / Total PBDE	F	7	5	2
^a An expected threshold judgement of “P” refers to a result < 1 000 mg/kg and an expected threshold judgement of “F” refers to a result > 1 000 mg/kg.				

A.7.2 Repeatability and reproducibility

When the values of two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator, using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table A.7 below, the absolute difference between the two test results obtained will not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international interlaboratory study 4B (IIS 4B) results in more than 5 % of cases.

When the values of two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited Table A.7 below, the absolute difference between the two results will not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis of interlaboratory study 4B (IIS 4B) results in more than 5 % of cases.

Table A.7 – IIS4B repeatability and reproducibility

Parameter	Mean value [mg/kg]	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
Total PBDE	1 026	303,5	421,4
Total PBDE	4 844	519,8	2 010,0
HexaBDE	66	76,7	431,7
HexaBDE	333	53,9	75,6
HeptaBDE	390	129,8	222,3
HeptaBDE	1 869	512,6	818,7
OctaBDE	457	124,7	316,6
OctaBDE	1 921	295,5	1 205,9
NonaBDE	165	39,3	254,4
NonaBDE	518	261,0	964,1
DecaBDE	2	2,9	16,6
DecaBDE	109	25,2	75,9

Refer also to Annex F for supporting data.

NOTE Use of the internal standard (e.g. described in Clause A.2 and in A.5.2.3, A.5.5 and A.6.2) was not included in the IIS4B. Although not used in the IIS4B, the inclusion of internal standard as described in this Annex A is expected to improve the repeatability and reproducibility of the IAMS method.

A.8 Quality assurance and control

A.8.1 Sensitivity

Instrumental sensitivity shall be confirmed by the S/N ratio of 1 µg deca-BDE (S/B ≥ 30).

A high concentration (500 µg/ml) of deca-BDE (BDE-209) is needed.

NOTE Such a concentration can be made by dissolving decaBDE reagent (>98 %) in tetrahydrofuran, because a commercial solution with high concentration is not available.

A.8.2 Recovery

- 2 µl of deca-BDE solution (500 µg/ml) is measured with each sequence according to the instrumental test conditions listed in Table A.1.
- Around 1 mg of certified reference material (e.g. NMIJ CRM8108-a) is measured with each sequence according to the instrumental test conditions listed in Table A.1.
- Recovery is carried out by means of the following formulae:

$$C_m = \frac{A_{RM}}{A_S} \times \frac{1000}{m} \quad (\text{A.5})$$

$$R = \frac{C_m}{C} \times 100 \quad (\text{A.6})$$

where

C_m is the concentration of deca-BDE carried out by CRM measurement in mg/kg;

A_{RM} is the peak area of DecaBDE in the CRM;

A_S is the peak area of DecaBDE in the solution;

- m is the mass of the CRM in milligrams;
 R is the recovery of deca-BDE in %;
 C is the concentration of deca-BDE in the CRM certified value in mg/kg.

The per cent recovery for each congener shall be between 50 % and 150 %. The per cent recovery for each matrix spike shall be recorded and tracked in a spreadsheet to determine possible matrix effects in the analysis.

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

A.8.3 Blank test

A blank cup shall be measured according to the instrumental test conditions listed in Table A.1. If the result is more than 30 mg/kg, appropriate maintenance (cleaning) of the equipment should be performed and the blank cup remeasured with acceptable results prior to collecting sample data.

A.8.4 Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ)

A limits of detection (LOD) study shall be completed before conducting this testing and each time there is a significant change in the method or instrument type. MDLs are defined as the minimum concentration of a substance that can be measured and reported with 99 % confidence from which a qualitative detection of a sample is permissible in a given matrix concerning the analyte. The MDL is obtained by calculating the standard deviation for a minimum of seven replicate analyses. The standard deviation is then multiplied by the Student's t value for the total number of replicates (n) for $n-1$ degrees of freedom.

All analyses used to calculate an MDL should be consecutive.

- Mill approximately 2 g of suitable polymer from a pure source known not to contain brominated flame retardants or other compounds that may interfere with the analysis (e.g. polystyrene material CRM8108-a or other).
- Analyse each of the samples according to the instrumental test conditions listed in Table A.1. The per cent recovery of each congener shall be between 70 % and 130 %. If the recovery is above or below these limits, the analysis shall be repeated.
- Deca-BDE congener shall have a calculated MDL of less than or equal to 100 mg/kg. If the calculated LOD is above these limits, the procedure shall be repeated.

A.9 Test report

For the purpose of this part of IEC 62321, IEC 62321-1:2013, 4.8 (Test report) applies, in addition to the following:

- identification of technical mixtures (if any) used for calibration.

Annex B (informative)

Diagram of an IAMS instrument

Figure B.1 is a basic diagram of an IAMS instrument arrangement. It is presented for information purposes. Other suitable arrangements may be possible providing the quality control assurance and control requirements can be achieved.

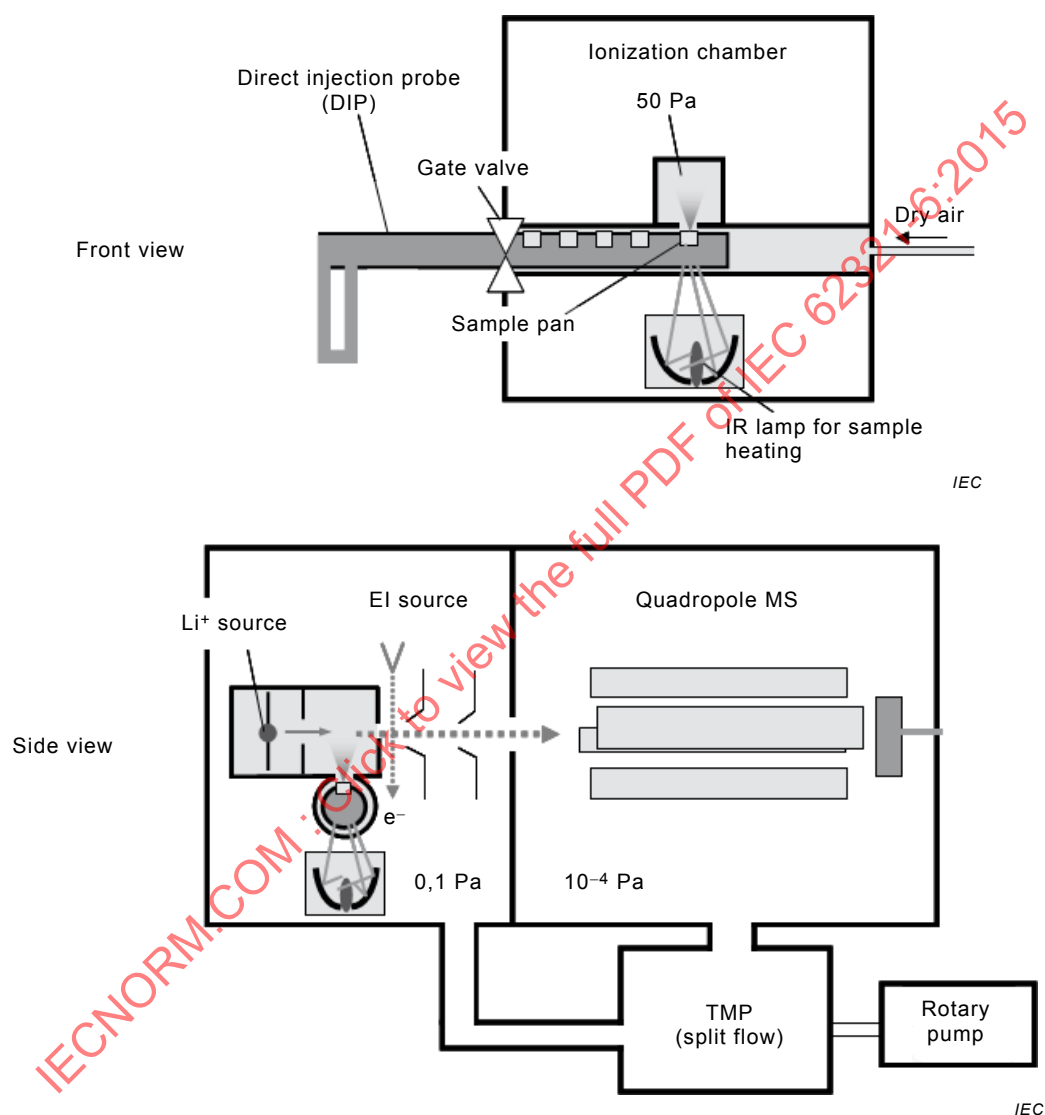


Figure B.1 – Diagram of an IAMS instrument

Annex C

(informative)

Determination of PBB and PBDE in polymers by high-pressure liquid chromatography – Ultra violet detection (HPLC-UV)

C.1 Principle

In the HPLC-UV method, technical octabromo biphenyl (octaBB), decabromo biphenyl (decaBB), octabromo diphenylether (octaBDE) and decabromo diphenylether (decaBDE) flame retardant compounds are determined using ultra sonic (qualitative analysis) or Soxhlet (for quantitative analysis) extraction followed by high-pressure, liquid chromatography separation and photo diode array ultra violet detection. The qualitative or semi-quantitative limitations of this method are dictated by the presence of interferences between octaBDE, decaBB and octaBB, octaBDE and other polymer additives. The HPLC-UV method is suitable for the qualitative analysis of octaBB, decaBB, decaBDE and octaBDE compounds in the range of >50 mg/kg to 2 000 mg/kg and as high as 2 000 mg/kg for decaBDE and semi-quantitative analysis of octaBB, decaBB, decaBDE and octaBDE compounds in the same respective range. This method is mainly targeted for analysis of commercial flame retardant products (e.g. technical mixtures) rather than single flame retardant congeners. For single congener analysis, GC-MS should be used.

C.2 Reagents and materials

- a) Methanol (HPLC grade);
- b) Acetic acid (HAc) (p.A. analytical grade >99,5 %);
- c) n-Propanol (HPLC grade);
- d) Calibrants: refer to Table C.1.

C.3 Apparatus

The following items shall be used for the analysis:

- a) Analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 1 g;
- b) Extraction unit;
- c) Ultra sonic bath;
- d) High-performance liquid chromatograph (HPLC) system equipped with a PDA/UV detector, autosampler, pump and column oven;
- e) Volumetric flasks;
- f) Adjustable pipettes;
- g) 12 mm × 32 mm vials;
- h) Paper filters, medium-fast filtration, general laboratory use;
- i) Column: C18 250/4 100-7 (C18 stationary phase, 250 mm in length and 4 mm in diameter, 10 µm pore size with 7 µm particle size) configured with an C18 8/4 100-5 pre-column (C18 stationary phase, 8 mm in length and 4 mm in diameter, 100 µm pore size with 5 µm particle size) or suitable equivalent;
- j) Extraction vessels;
- k) Soxhlet extractors:
 - 30 ml Soxhlet extractors,
 - 100 ml round-bottomed flask,
 - ground-in stopper NS 29/32,

- Dimroth condenser NS 29/32,
- boiling stones (e.g. glass pearls or Raschig rings);
- extraction thimble (cellulose, 30 ml, ID 22 mm, height 80 mm);
- glass wool (for extraction thimble).

C.4 Sampling

As described in IEC 62321-2, unless indicated otherwise (e.g. “..using a nipper.”), cryogenic grinding with liquid nitrogen cooling is recommended to achieve a particle size of ~1 mm.

C.5 Procedure

C.5.1 General instructions for the analysis

The method is capable of qualitatively identifying technical flame retardants by comparison of the typical fingerprint peak sequence in the retention time chromatogram as well as by comparison of UV-spectra of the peaks with the data base entries of the reference standards of the same composition. Any flame retardants of the PBB/PBDE family will result in detectable peaks. Due to the above mentioned combination of both parameters, the identification of the relevant compounds is easy. Usually, unambiguous identification is possible. Quantification is facilitated by integration over all peaks and using mg/l units rather than molar expressions. If peak sequences with the required retention time pattern are detected but under interference with other peaks, or if more than one flame retardant is detected in a sample with overlay in the retention time, GC-MS analysis is recommended as the verification method for both identification and quantification. The method is not primarily designed for single congener detection as required for testing of biological samples. Due to low chromatographic resolution compared to GC-MS, the differentiation of the single congeners is not possible in every case.

The detector used is a PDA wavelength scanning detector. It is used in the scan mode to record complete UV spectra.

The sample preparation requires clean glassware (e.g. single use items) to avoid cross contamination. The validation of the instrumentation should include testing of potential cross contaminations between sequent samples. Additional blanks or inverted sequence of testing will help to exclude that issue.

Qualitative identification of the BFRs of interest is achieved utilizing both retention times and UV spectra. UV data from the largest peak of the technical flame retardant mixtures as well as retention times are compared between the sample and reference chromatogram. In the event that the difference in retention times or correlation of UV spectra between sample and standard chromatograms are found to be greater than those observed between two standard chromatograms of the same BFR, the qualitative identification is suspect and GC-MS should be used as the reference method.

C.5.2 Sample preparation

C.5.2.1 Qualitative extraction

- 100 ± 20 mg of the sample is extracted in 2 ml of n-Propanol for 15 min in an ultra sonic bath at 50 °C of water temperature. The exact weight is recorded to the nearest 1 mg.
- The sample extract solution is then cooled for 1 h (< 8 °C) and filtered through a paper filter.
- The extract is transferred into a 2 ml HPLC testing vial with PTFE coated seal.

C.5.2.2 Semi-quantitative extraction

C.5.2.2.1 Pre-extraction of the Soxhlet extractors

To clean the Soxhlet extractors (C3 k), a 2 h pre-extraction is carried out with 70 ml of toluene. The washing solvent is discarded.

C.5.2.2.2 Extraction

- Approximately (20 ± 5) mg of the sample is weighed into cellulose extraction thimbles for Soxhlet extraction. The exact weight is noted.
- Approximately 70 ml of n-Propanol is used for extraction under reflux. In order to prevent the sample from floating, the thimble is closed with glass wool. The equipment is covered with aluminium foil to exclude light and the sample is extracted for at least 2 h with each cycle being approximately 2 min to 3 min. Shorter extraction times may result in lower recoveries of the analytes, particularly for the higher molecular mass PBDEs.
- After 2 h of reflux followed by cooling for 1 h ($<8^{\circ}\text{C}$), the solvent is filtered through a paper filter and filled to 100 ml in a volumetric flask at ambient temperature.
- The extract is transferred into a 2 ml HPLC sample or autosampler vial with PTFE coated seal. If the sample is stored and not measured directly it should be stored in brown or amber glass.

NOTE The flow chart in Annex E gives an example of qualitative and semi-quantitative applicability.

C.5.3 Instrumental parameters

C.5.3.1 General

Different conditions might be necessary to optimize a specific HPLC-PDA system to achieve effective determination of PBBs and PBDEs and meet the QC and limits of detection (LOQ) requirements. The following parameters have been found suitable and are provided as an example:

C.5.3.2 Liquid (mobile) phase

The liquid phase used is 99,90 % methanol/0,10 % acetic acid (volume fraction). n-Propanol is used as the solvent for the dissolution of pure standards and for the extraction of samples.

C.5.3.3 Stationary (column) phase

C18 250/4 100-7 (C18 stationary phase, 250 mm in length and 4 mm in diameter, 100 μm pore size with 7 μm particle size) configured with an C18 8/4 100-5 pre-column (C18 stationary phase, 8 mm in length and 4 mm in diameter, 100 μm pore size with 5 μm particle size) (see C 3 i)).

C.5.3.4 Measurement conditions

The run time is 10 min at a flow rate of 1,2 ml/min. The liquid phase is methanol with a volume fraction of 0,1 % HAc. Data are collected in the scan mode between 400 nm and 200 nm. The injection volume used is 10 μl and the column temperature is $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$.

C.5.4 Calibrants

Technical calibration mixtures are used as calibrants. Table C.1 shows technical calibration mixtures considered suitable for this analysis.

Table C.1 – Example list of commercially available technical calibration mixtures considered suitable for this analysis

PBB – PBDE CAS# / Trade name	Compound name(s)
13654-09-6	Decabromo biphenyl
FR-250	Octabromo biphenyl (technical grade)
DE-79	Octabromo diphenyl ether (technical grade)
DE-83R	Decabromo diphenyl ether (technical grade)

C.6 Calibration

C.6.1 General

Wherever possible, the solvent used for HPLC and GC-MS sample and standard solutions shall be the same to avoid any potential solvent effects.

C.6.2 Standard solutions

Standard stock solutions from technical grades of flame-retardants as referred to in Tables C.1, in the concentrations as given in Table C.2, are used for calibration. The concentrations are given in mg/100 ml because of the technical mixtures of different compounds.

Table C.2 – Standard stock solution concentrations (mg/100 ml)

Compound	DecaBDE	OctaBDE	DecaBB	OctaBB
Concentration in mg/100 ml.	1	2	2	2
	0,75	1	1	1
	0,50	0,75	0,75	0,75
	0,25	0,50	0,50	0,50
	0,1	0,25	0,25	0,25
	0,05	0,1	0,1	0,1
		0,05	0,05	0,05

To produce the calibration straight lines, the signal area of DecaBDE is plotted against the absolute amount ng.

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

$$y = ax + b \quad (\text{C.1})$$

where

y is the peak area of the calibrant;

x is the absolute amount of the calibrant;

a is the slope of the calibration curve;

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

C.7 Calculation of PBB and PBDE concentration

C.7.1 General

Only detected PBB and PBDE values shall be included in a total summation. It is pointless to include limits of detection in the summation for non-detected analytes.

NOTE If large amounts of tetrabromobisphenol A (2,3-dibromopropylether) are found together with small amounts of decaBDE, 500 mg/kg of decaBDE can be distinguished from 1 % or less of tetrabromobisphenol A (2,3-dibromopropylether) by summing the mass profile from 1 min, to 1 min and 16 s. If 1% or more of tetrabromobisphenol A (2,3-dibromopropylether) is present, move to the GC-MS method (see 8.2).

In the event that there are no PBDEs or no PBBs detected in the sample, the total PBDE (or PBB) shall be reported as a function of the congener(s) with the highest method detection limits. For example, if the method detection limit was 20 mg/kg for decaBB and 10 mg/kg for all other PBBs, and no PBBs were found in the sample, the total PBB shall be reported as <20 mg/kg.

Analytes detected below the limit of quantification (and above the limit of detection) shall be summed using the limit of quantification for the analyte detected. For example, if decaBB is found above the limit of detection but below the limit of quantification, and if the limit of quantification was 60 mg/kg for decaBB, and no other PBBs are found above the limit of detection in the sample, the total PBB shall be reported as 60 mg/kg.

C.7.2 Calculation

For the HPLC-UV measurement and data evaluation, the instrument supplier instructions are followed.

Basically, the principles for calculating the concentration manually is similar to the GC-MS method as described in Clause 9.

Technical decaBDE mixtures can precipitate from extraction solutions. This is not an issue for testing after qualitative extraction (see C.5.2.1). For testing after semi-quantitative extraction (see C.5.2.2) it is important to make sure that the found concentration is well within the calibration range. It might become necessary to repeat the extraction with a lower amount of sample in the same volume for the semi-quantitative measurement.

For a linear fit, the equation takes the following form:

$$y = ax + b \quad (\text{C.2})$$

where

y is the signal area for the analyte in the sample; either single peaks or peak groups can be used, assuming that for calibration and calculation of concentration the same parameters for integration are used;

a is the slope of the line that best fits the calibration obtained in Equation (2);

x is the calibrated concentration in mg/100 ml;

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

For a quadratic fit, the equation takes the following form:

$$y = ax^2 + bx + c \quad (\text{C.3})$$

where

y is the signal area for the analyte in the sample; either single peaks or peak groups can be used, assuming that for calibration and calculation of concentration the same parameters for integration are used;

a and b are constants that correspond to the curve that best fits the calibration;

x is the calibrated concentration in mg/ml;

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

Dilutions are calculated in exactly the same way as for GC-MS.

C.8 Precision

C.8.1 Threshold judgement

The overall threshold judgement with respect to compliance with a maximum allowable concentration limit of <1 000 mg/kg total PBB or PBDE from interlaboratory study 4B (IIS 4B) results is shown in Table C.3.

Table C.3 – IIS4B threshold judgement

Sample ID / compound type	Expected Threshold Judgement P or F ^a	Number of laboratories submitting threshold judgement results	Number of laboratories submitting correct threshold judgement results	Number of laboratories submitting incorrect threshold judgement results
IIS4B-K01 / Total PBB	P	6	6	0
IIS4B-K01 / Total PBDE	F	6	2	4
IIS4B-L02 / Total PBB	P	6	6	0
IIS4B-L02 / Total PBDE	P	6	6	0
IIS4B-M03 / Total PBB	P	6	6	0
IIS4B-M03 / Total PBDE	F	6	6	0
a An expected threshold judgement of "P" refers to a result <1 000 mg/kg and an expected threshold judgement of "F" refers to a result >1 000 mg/kg.				

C.8.2 Repeatability and reproducibility

When the values of two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table C.4 below, the absolute difference between the two test results obtained will not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international interlaboratory study 4B (IIS 4B) results in more than 5 % of cases.

When the values of two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited Table C.4 below, the absolute difference between the two results will not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis of interlaboratory study 4B (IIS 4B) results in more than 5 % of cases.

Table C.4 – IIS4B Repeatability and reproducibility

Parameter	Mean value mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
Total PBDE	1 136	159,3	985,3
Total PBDE	3 563	638,5	2 133,5
HexaBDE	Not reported	0,0	0,0
HexaBDE	Not reported	0,0	0,0
HeptaBDE	Not reported	0,0	0,0
HeptaBDE	Not reported	0,0	0,0
OctaBDE	587	181,6	378,6
OctaBDE	2 344	384,2	1 960,5
NonaBDE	Not reported	0,0	0,0
NonaBDE	Not reported	0,0	0,0
DecaBDE	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
DecaBDE	Below detection limit	Not applicable	Not applicable

NOTE Only small amounts (18 mg/kg) of DecaBDE were expected for the samples evaluated in the last two rows of Table C.4. Two laboratories reported detection of DecaBDE, while four laboratories reported "below detection limit". The expected value is at or near the lower end of the limit of quantification for this method. Therefore repeatability and reproducibility values are not applicable.

Refer also to Annex F for supporting data.

C.9 Quality assurance and control

C.9.1 Standards spike recovery

In order to determine the accuracy, trueness and recovery, the following spike recovery experiments should be carried out:

- spike the extract of a sample with independent flame retardant standards;
- determine the recoveries for independent standards.

For both sets of experiments, the recovery to the given value shall be in the range of 90 % to 110 %.

C.9.2 Internal control samples and blanks

Frequent recalibration including measurements of internal control samples and blank values are measured to make sure the instrument is running properly.

The quality of the measurement is ensured by limiting the validity of the liquid standard solutions to 6 months.

Each month a full recalibration is required.

Independent quality control standards are used to maintain the peak areas of, for example a DecaBDE standard as a quality control card. Acceptable recovery rates for the independent validation standard are 70 % to 130 % for qualitative and 90 % to 110 % for quantitative samples.

C.9.3 Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ)

A limits of detection (LOD) study shall be completed before conducting this test and each time there is a significant change in the method or instrument type. Limits of detection (LOQ) are defined as the minimum concentration of a substance that can be measured and reported with 99 % confidence from which a qualitative detection of a sample is permissible in a given matrix concerning the analyte. The limits of detection (LOQ) is obtained by calculating the standard deviation for a minimum of seven replicate analyses. The standard deviation is then multiplied by the Student's t value for the total number of replicates (n) for $n-1$ degrees of freedom.

All analysis used to calculate an MDL should be consecutive.

- a) Mill approximately 2 g of suitable polymer from a pure source known not to contain brominated flame retardants or other compounds that may interfere with the analysis (e.g. polyethylene material BCR-681 or other).
- b) Weigh out 100 mg of the milled polymer and place it in a new extraction thimble. Repeat this step six more times.
- c) Place the extraction thimble in the Soxhlet extraction apparatus.
- d) Spike the thimble with 5 µg of each calibration congener approximating the concentration of the lowest concentration calibrant.
- e) Use the procedure (according to 8.2.3 or 8.2.4) to extract each of the samples. Analyse accordingly.
- f) The per cent recovery of each congener shall be between 70 % and 130 %. If the recovery is above or below these limits, the analysis shall be repeated. If the recovery is outside of these limits a second time, the entire extraction and analysis procedure shall be repeated.
- g) Each technical flame retardant shall have a calculated MDL of less than or equal to 100 mg/kg.

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

C.10 Test report

For the purpose of this part of IEC 62321, IEC 62321-1:2013, 4.8 (Test report) applies, in addition to that shown below.

- identification of technical mixtures (if any) used for calibration.

Annex D (informative)

Examples of chromatograms at suggested conditions

D.1 GC-MS method

Table D.1 shows PBB and PBDE congeners in the mixture used for the examples of chromatograms shown in Figures D.1 to D.3.

Table D.1 – PBB and PBDE congeners in the mixture

PBB congeners	PBDE congeners
B-2 = 3-Bromo biphenyl	BDE-1 = 2-Bromo diphenyl ether
B-10 = 2,6-Dibromo biphenyl	BDE-7 = 2,4-Dibromo diphenyl ether
B-30 = 2,4,6-Tribromo biphenyl	BDE-28 = 2,4,4'-Tribromo diphenyl ether
B-80 = 3,3',5,5'-Tetrabromo biphenyl	BDE-47 = 2,2',4,4'-Tetrabromo diphenyl ether
B-103 = 2,2',4,5',6-Pentabromo biphenyl	BDE-99 = 2,2',4,4',5-Pentabromo diphenyl ether
B-169 = 3,3',4,4',5,5'-Hexabromo biphenyl	BDE-100 = 2,2',4,4',6-Pentabromo diphenyl ether
B-194 = 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octabromo biphenyl	BDE-154 = 2,2',4,4',5,6'-Hexabromo diphenyl ether
B-206 = 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromo biphenyl	BDE-183 = 2,2',3,4,4',5',6-Heptabromo diphenyl ether
B-209 = Decabromo biphenyl	BDE-203 = 2,2',3,4,4',5,5',6-Octabromo diphenyl ether
–	BDE-206 = 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromo diphenyl ether
–	BDE-209 = Decabromo diphenyl ether

The following chromatograms were obtained by using the GC parameters described in 8.3.

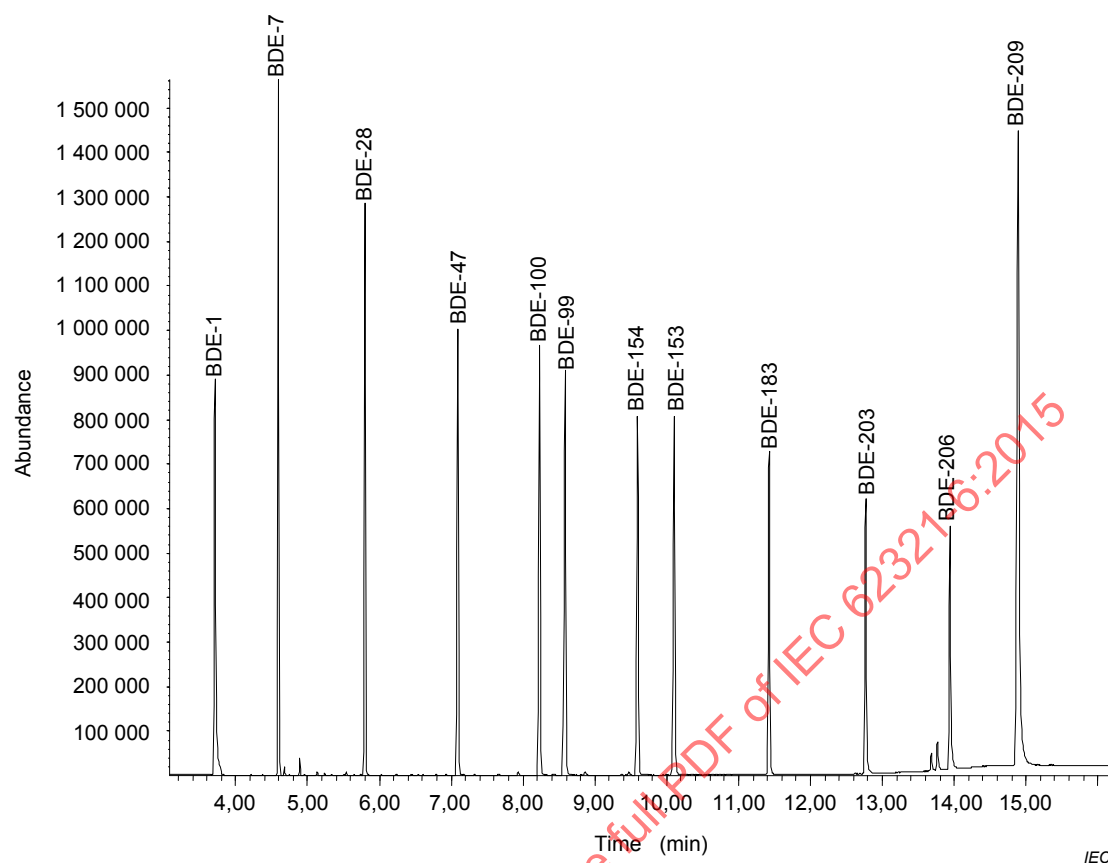


Figure D.1 – Total ion chromatogram of PBDE mixture, BDE-1 to BDE-206 (5 µg/ml), BDE-209 (50 µg/ml)

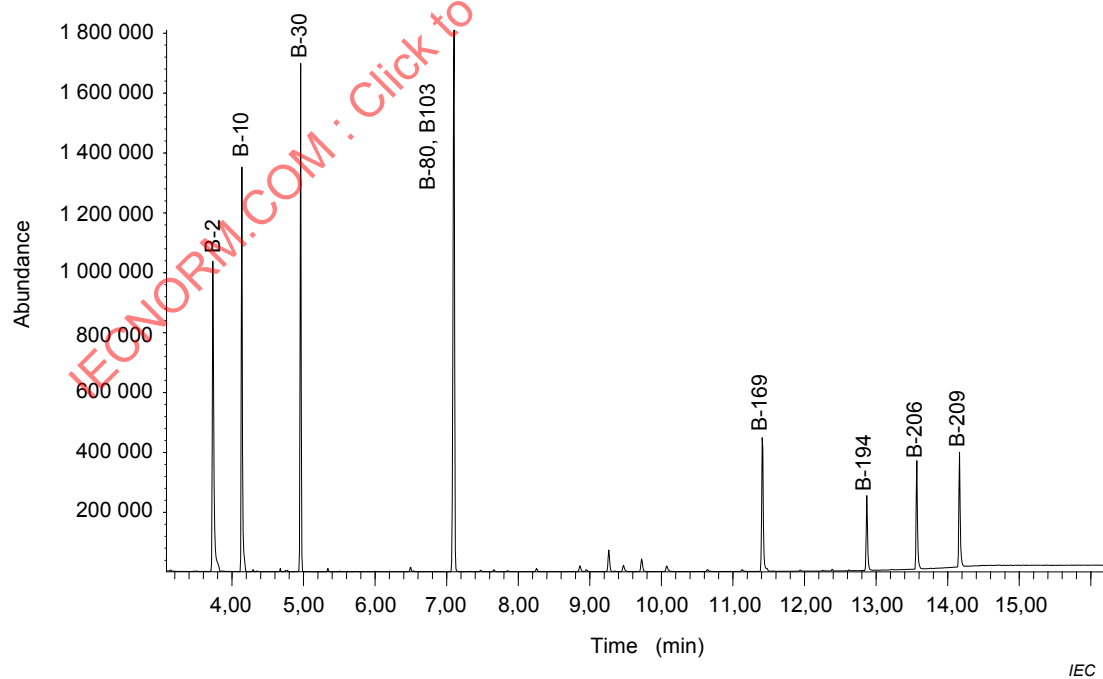


Figure D.2 – Total ion chromatogram of PBB mixture (3,5 µg/ml)

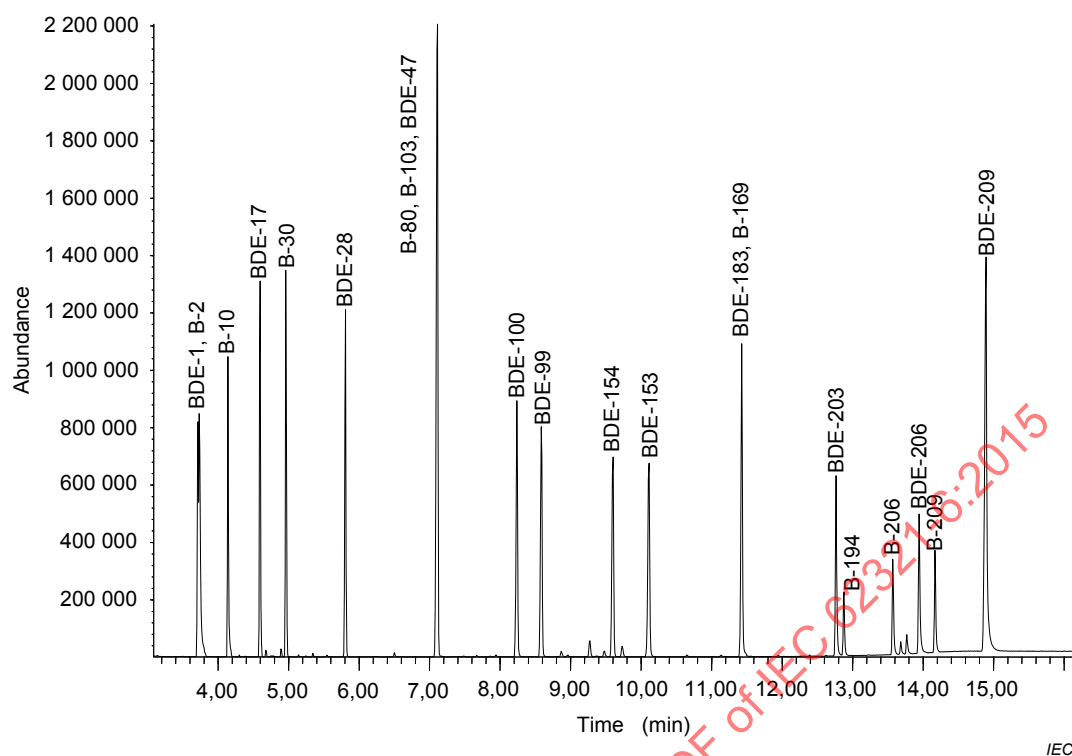


**Figure D.3 – Total ion chromatogram of PBB and PBDE mixtures
(BDE-1 to BDE-206 5 µg/ml, BDE-209 50 µg/ml, PBBs 3,5 µg/ml)**

D.2 IAMS method

Example IAMS PBDE mass spectrum chromatograms are illustrated in Figures D.4 to D.7.

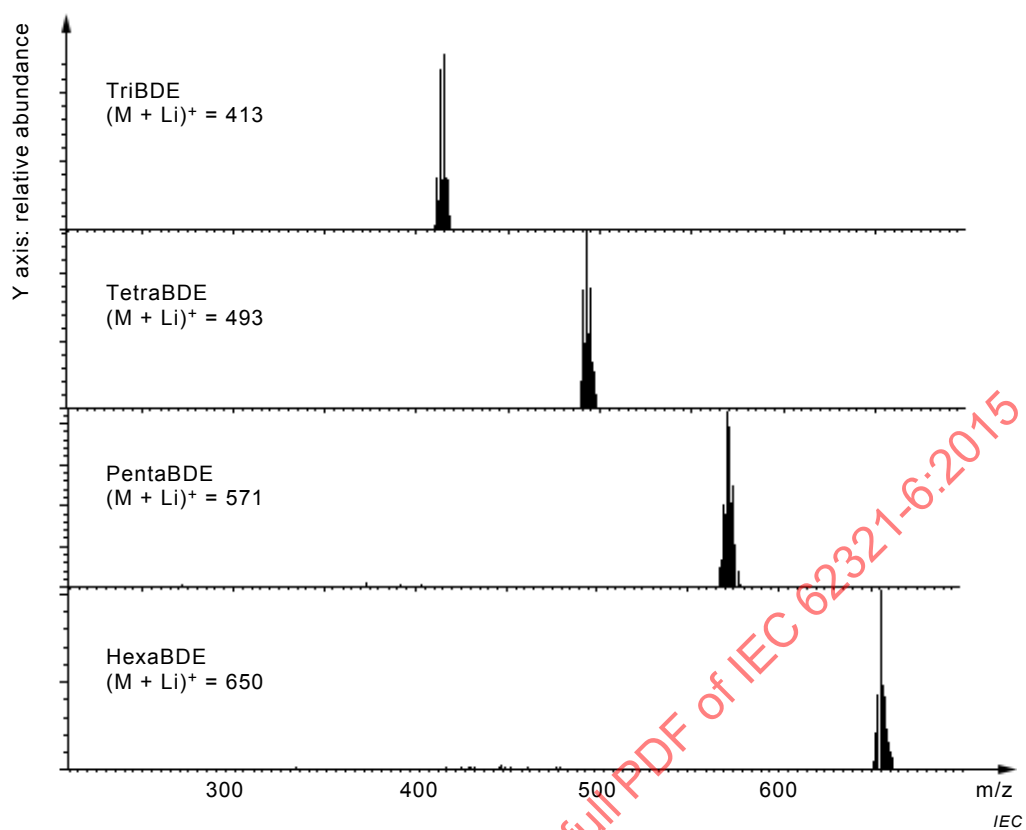


Figure D.4 – Mass spectrum of each PBDE congener by IAMS-1 (TriBDE to HexaBDE)

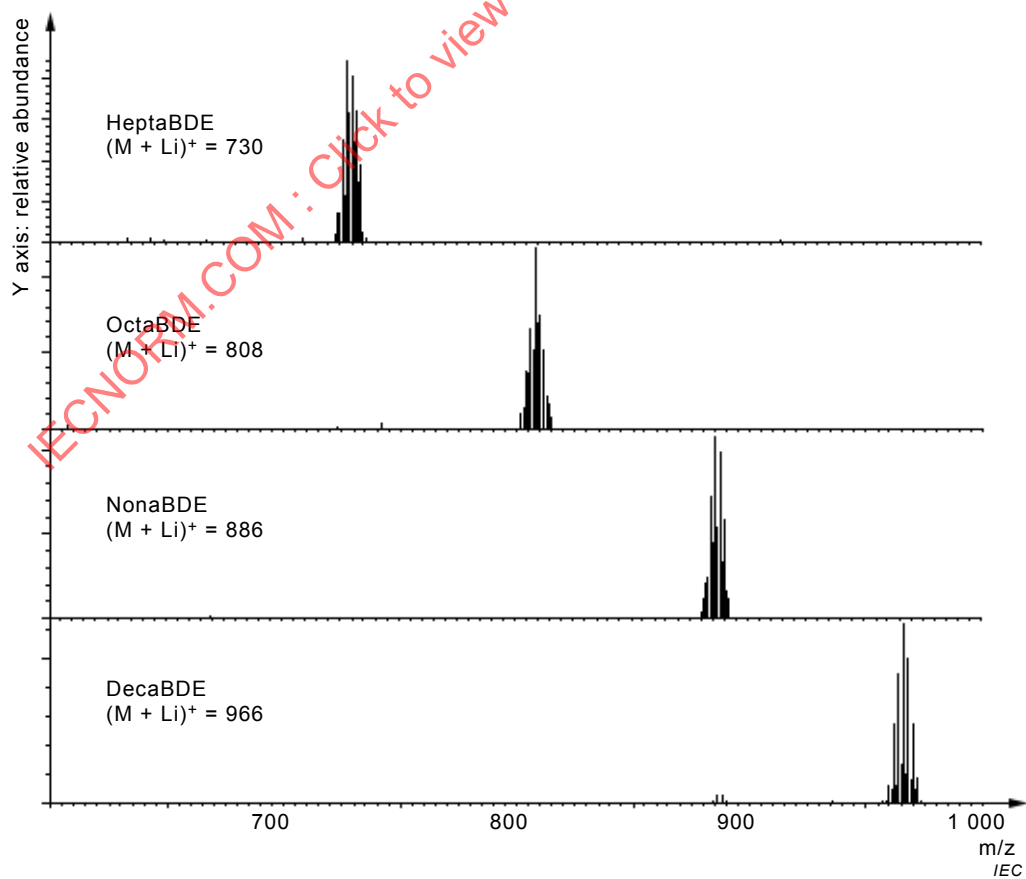


Figure D.5 – Mass spectrum of each PBDE congener by IAMS-2 (HeptaBDE to DecaBDE)

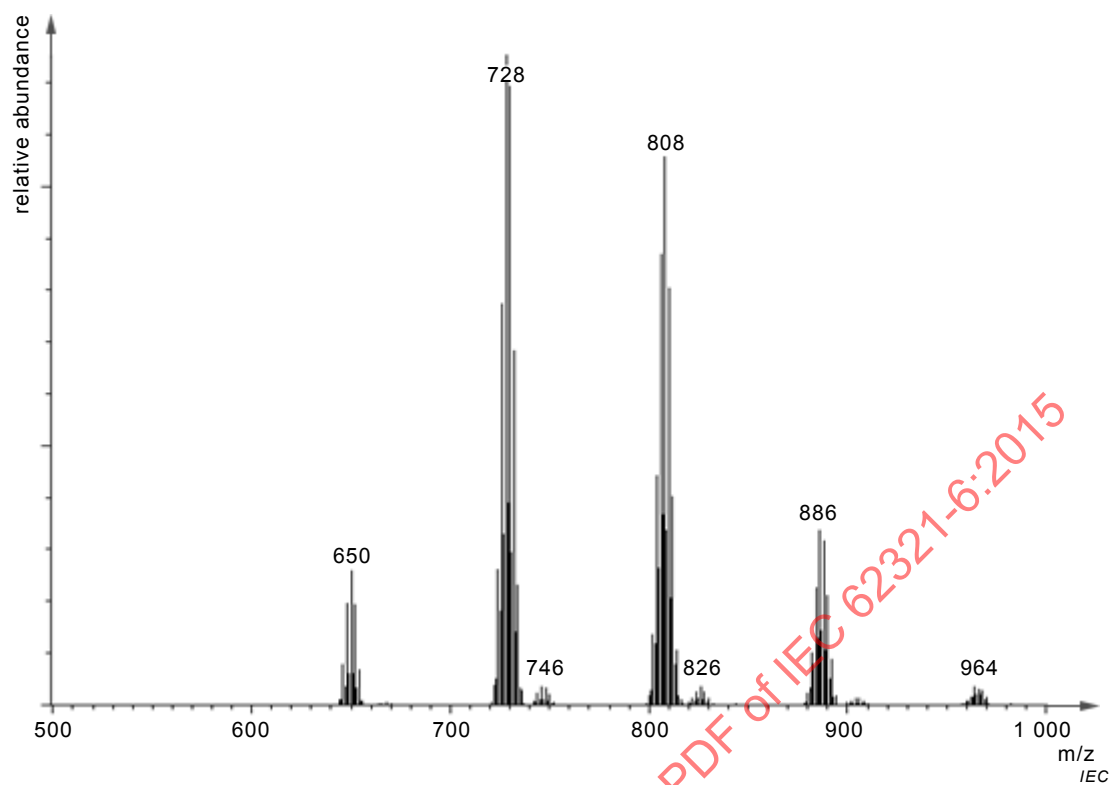


Figure D.6 – Mass spectra of technical OctaBDE(a) as mixture

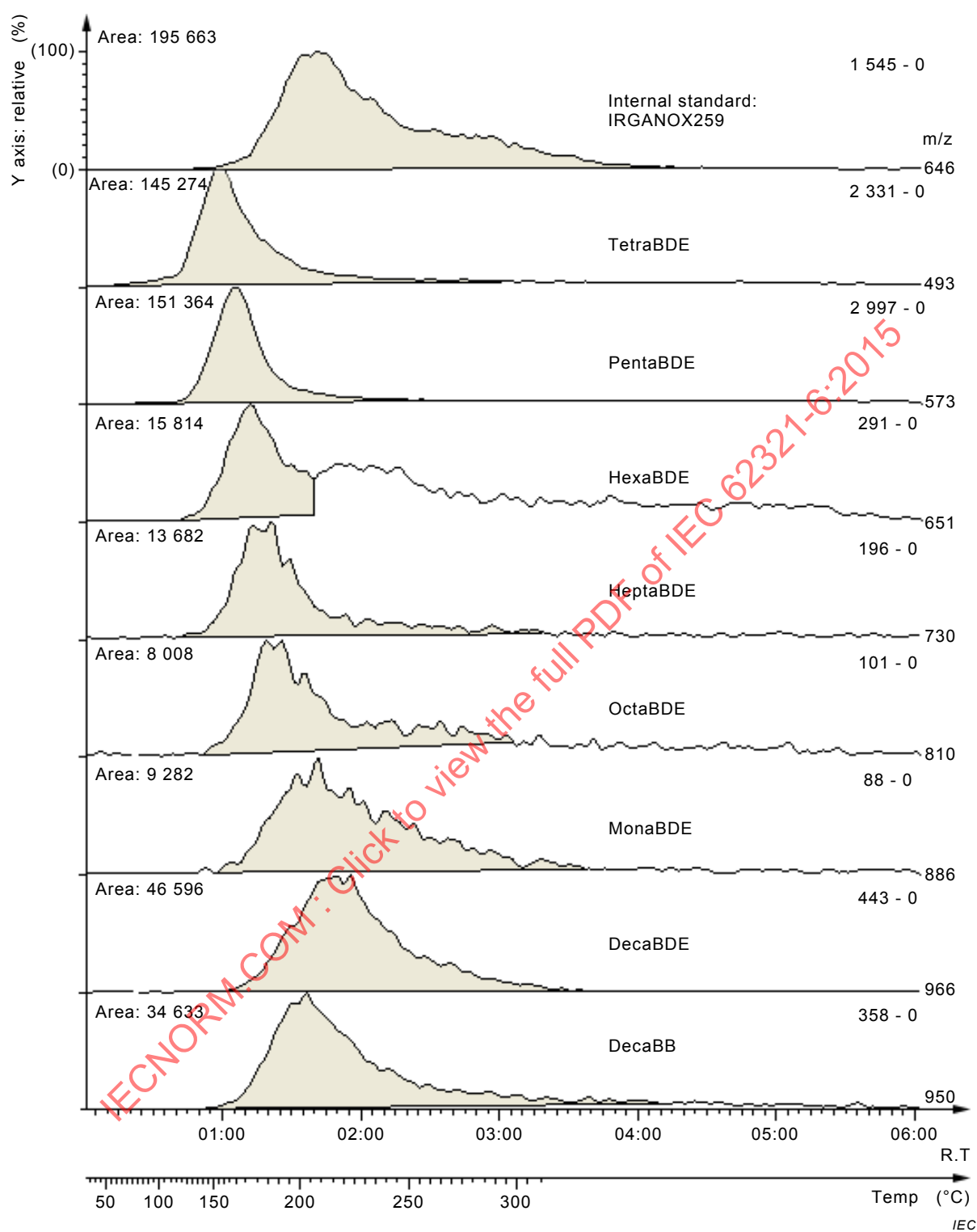


Figure D.7 – Temperature-programmed chromatography of each PBDE congener in the quantitative analysis of the reference material (ERM EC-590)

D.3 HPLC-UV method

Example HPLC-UV PBDE and PBB chromatograms are illustrated in Figures D.8 to D.11.

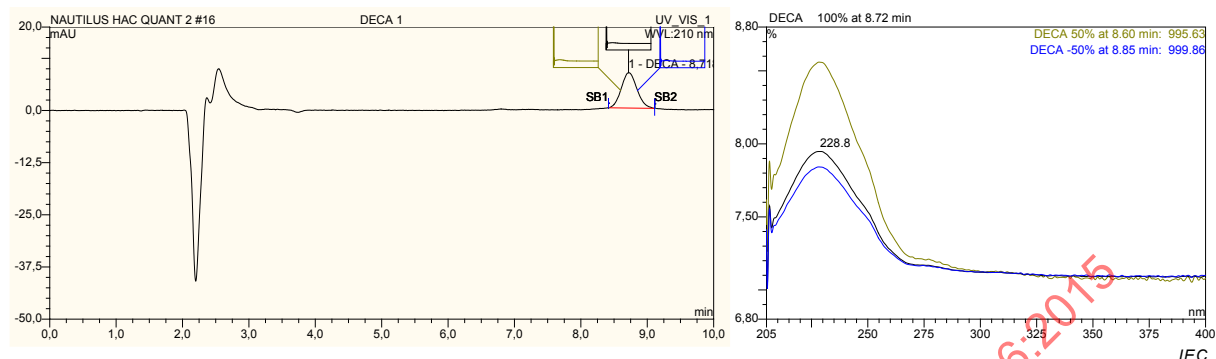


Figure D.8 – Chromatogram and UV spectrum of DecaBDE

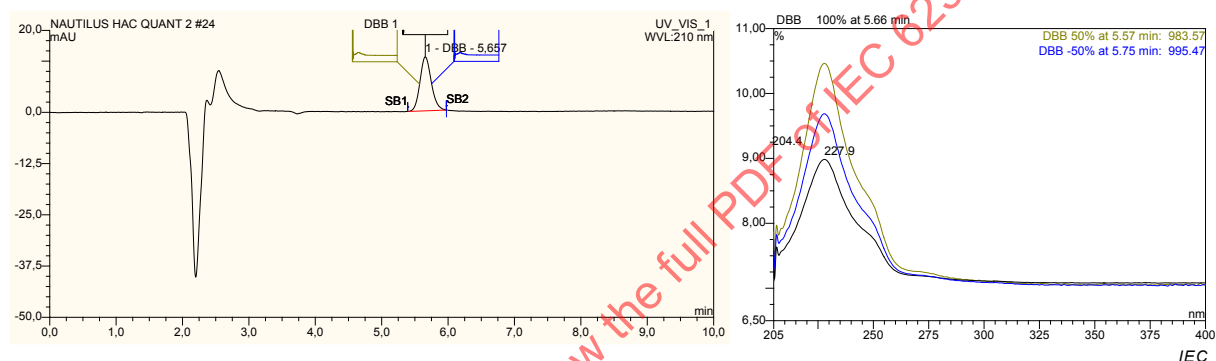


Figure D.9 – Chromatogram and UV spectrum of decabb

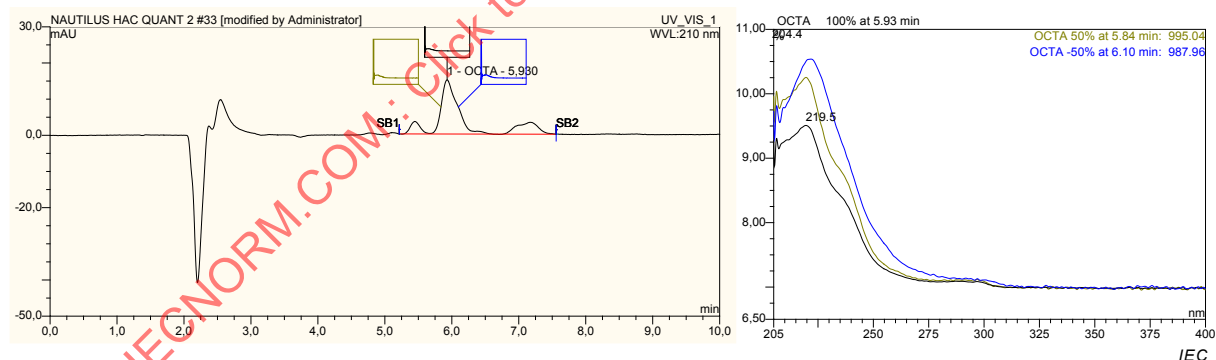


Figure D.10 – Chromatogram and UV Spectrum of OctaBDE

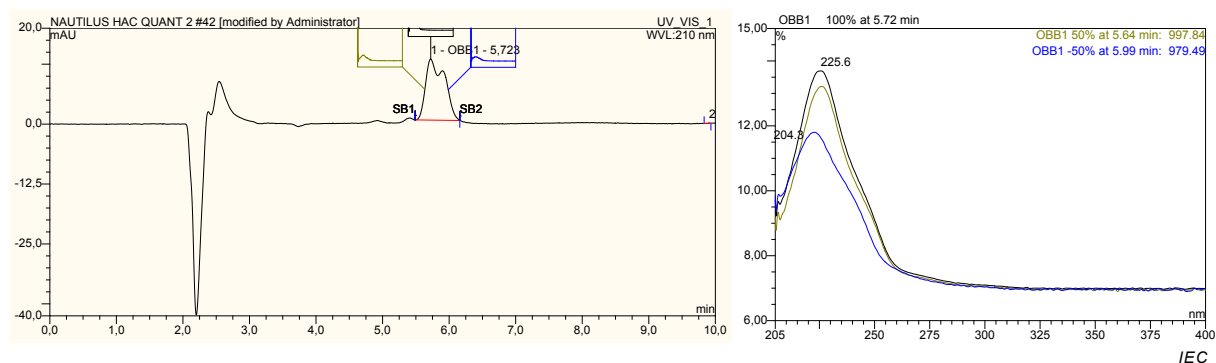


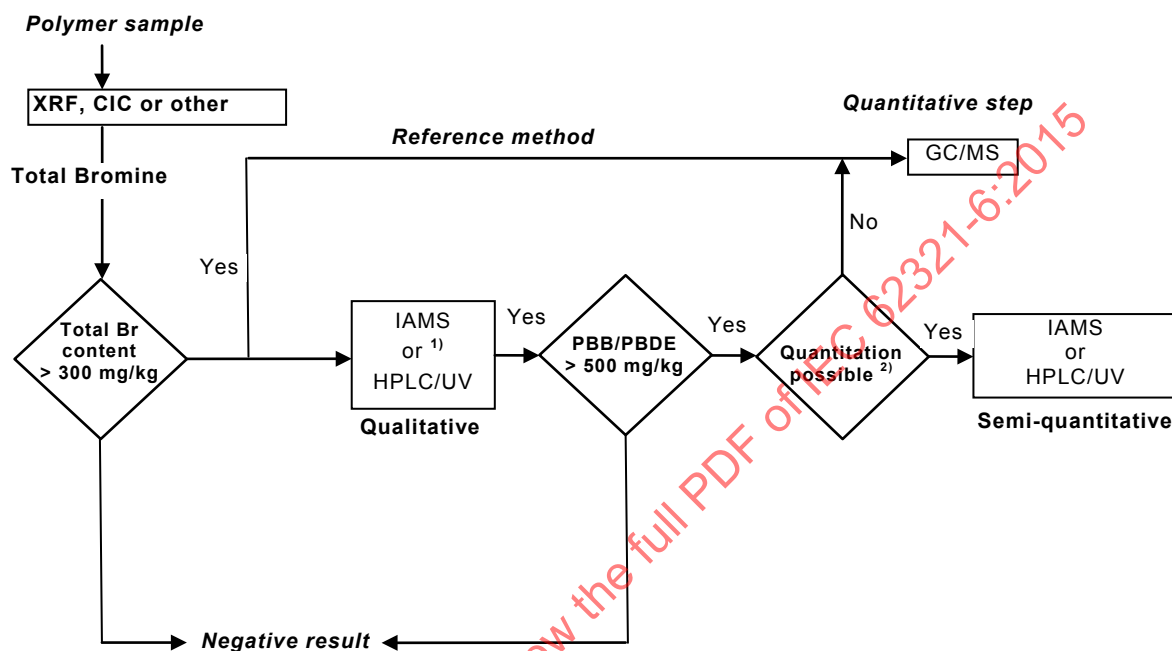
Figure D.11 – Chromatogram and UV spectrum of octabb

Annex E

(informative)

Example applicability of the IAMS, HPLC and GC-MS test methods

Figure E.1 provides an informative flow chart example of the qualitative and semi-quantitative applicability of the IAMS, HPLC and GC-MS test methods for the determination of PBB and PBDE in polymers.



IEC

- 1) IAMS: Technical grade mixtures
HPLC: Technical grade mixtures

- 2) Quantitation is possible if:

- interference free (no additional peaks from other compounds than the target compounds) and,
- full peak sequence (all peaks of the technical compounds mixture present)

If a) or b) is not the case, GC/MS will be the only method to use.

Figure E.1 – Flow chart, example applicability of the IAMS, HPLC and GC-MS test methods

Annex F (informative)

Results of international interlaboratory study 4B (IIS4B)

See Tables F.1 to F.3.

Table F.1 – Statistical Data for GC-MS

Technique	Sample	Parameter	m^a mg/kg	v^b mg/kg	n^c	$s(r)^d$ mg/kg	r^e mg/kg	$s(R)^f$ mg/kg	R^g mg/kg	p^h	Outlier labs
GC-MS	IIS4B-K01	PBB	0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS4B-L02	PBB	0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS4B-M03	PBB	0	0	33	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0
	IIS4B-K01	PBDE	1 298	1 272	27	72,6	203,4	153,3	429,1	9	2
	IIS4B-L02	PBDE	1	0	33	1,5	4,3	2,1	5,8	11	0
	IIS4B-M03	PBDE	4 620	5 000	30	209,3	586,1	889,5	2 490,5	10	1
	IIS4B-K01	HexaBDE	94	93	27	3,3	9,3	16,9	47,2	9	2
	IIS4B-L02	HexaBDE	0	0	29	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
	IIS4B-M03	HexaBDE	306	450	30	18,7	52,5	73,8	206,8	10	1
	IIS4B-K01	HeptaBDE	519	489	33	46,4	129,8	108,8	304,7	11	0
	IIS4B-L02	HeptaBDE	0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
	IIS4B-M03	HeptaBDE	1 748	2 050	30	113,7	318,4	335,6	939,7	10	1
	IIS4B-K01	OctaBDE	484	426	27	26,8	75,1	44,4	124,2	9	2
	IIS4B-L02	OctaBDE	0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
	IIS4B-M03	OctaBDE	1 688	1 800	27	72,6	203,4	264,7	741,1	9	2
	IIS4B-K01	NonaBDE	211	247	27	15,7	43,9	47,1	131,8	9	2
	IIS4B-L02	NonaBDE	0	0	30	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0
	IIS4B-M03	NonaBDE	696	650	27	63,5	177,7	178,2	499,1	9	2
	IIS4B-K01	DecaBDE	12	18	33	3,6	10,1	13,2	37,0	11	0
	IIS4B-L02	DecaBDE	1	0	30	1,6	4,5	2,2	6,1	10	0
IIS4B-M03	DecaBDE	81	50	24	9,4	26,3	26,3	73,7	8	3	

^a m general mean of the test property in mg/kg

^b v expected value in mg/kg

^c n number of test results taken into calculation

^d $s(r)$ repeatability standard deviation

^e r repeatability

^f $s(R)$ reproducibility standard deviation

^g R reproducibility

^h p number of laboratories taken into calculation

Table F.2 – Statistical data for IAMS

Technique	Sample	Parameter	m^a mg/kg	v^b mg/kg	n^c	$s(r)^d$ mg/kg	r^e mg/kg	$s(R)^f$ mg/kg	R^g mg/kg	p^h	Outlier labs
IAMS	IIS4B-K01	PBB	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	1
	IIS4B-L02	PBB	0	0	21	0,0	0,0	0,0	0,0	7	0
	IIS4B-M03	PBB	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	1
	IIS4B-K01	PBDE	1 026	1 272	18	108,4	303,5	150,5	421,4	6	1
	IIS4B-L02	PBDE	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	1
	IIS4B-M03	PBDE	4 844	5 000	15	185,6	519,8	717,9	2 010,0	5	2
	IIS4B-K01	HexaBDE	66	93	21	27,4	76,7	154,2	431,7	7	5
	IIS4B-L02	HexaBDE	0	0	21	0,0	0,0	0,0	0,0	7	0
	IIS4B-M03	HexaBDE	333	450	9	19,2	53,9	27,0	75,6	3	4
	IIS4B-K01	HeptaBDE	390	489	15	46,4	129,8	79,4	222,3	5	2
	IIS4B-L02	HeptaBDE	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	1
	IIS4B-M03	HeptaBDE	1 869	2 050	15	183,1	512,6	292,4	818,7	5	2
	IIS4B-K01	OctaBDE	457	426	18	44,5	124,7	113,1	316,6	6	1
	IIS4B-L02	OctaBDE	0	0	21	0,0	0,0	0,0	0,0	7	0
	IIS4B-M03	OctaBDE	1 921	1 800	15	105,5	295,5	430,7	1 205,9	5	2
	IIS4B-K01	NonaBDE	165	247	15	14,0	39,3	90,9	254,4	5	2
	IIS4B-L02	NonaBDE	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	1
	IIS4B-M03	NonaBDE	518	650	15	93,2	261,0	344,3	964,1	5	2
	IIS4B-K01	DecaBDE	2	18	18	1,0	2,9	5,9	16,6	6	1
	IIS4B-L02	DecaBDE	0	0	21	0,0	0,0	0,0	0,0	7	0
IIS4B-M03	DecaBDE	109	50	15	9,0	25,2	27,1	75,9	5	2	

^a m general mean of the test property in mg/kg

^b v expected value in mg/kg

^c n number of test results taken into calculation

^d $s(r)$ repeatability standard deviation

^e r repeatability

^f $s(R)$ reproducibility standard deviation

^g R reproducibility

^h p number of laboratories taken into calculation

Table F.3 – Statistical data for HPLC-UV

Technique	Sample	Parameter	m^a mg/kg	v^b mg/kg	n^c	$s(r)^d$ mg/kg	r^e mg/kg	$s(R)^f$ mg/kg	R^g mg/kg	p^h	Outlier labs
HPLC	IIS4B-K01	PBB	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	0
	IIS4B-L02	PBB	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	0
	IIS4B-M03	PBB	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	0
	IIS4B-K01	PBDE	1 136	1 272	9	56,9	159,3	351,9	985,3	3	3
	IIS4B-L02	PBDE	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	0
	IIS4B-M03	PBDE	3 563	5 000	12	228,1	638,5	762,0	2 133,5	4	2
	IIS4B-K01	HexaBDE	not reported	93	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	6
	IIS4B-L02	HexaBDE	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	0
	IIS4B-M03	HexaBDE	not reported	450	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	6
	IIS4B-K01	HeptaBDE	not reported	489	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	6
	IIS4B-L02	HeptaBDE	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	0
	IIS4B-M03	HeptaBDE	not reported	2 050	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	6
	IIS4B-K01	OctaBDE	587	426	12	64,8	181,6	135,2	378,6	4	2
	IIS4B-L02	OctaBDE	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	0
	IIS4B-M03	OctaBDE	2 344	1 800	12	137,2	384,2	700,2	1 960,5	4	2
	IIS4B-K01	NonaBDE	not reported	247	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	6
	IIS4B-L02	NonaBDE	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	0
	IIS4B-M03	NonaBDE	not reported	650	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	6
	IIS4B-K01	DecaBDE	below detection	18	18	0,3	0,7	8,3	23,3	6	0
	IIS4B-L02	DecaBDE	0	0	18	0,0	0,0	0,0	0,0	6	0
	IIS4B-M03	DecaBDE	below detection	50	18	0,4	1,1	19,6	54,8	6	0

^a m general mean of the test property in mg/kg

^b v expected value in mg/kg

^c n number of test results taken into calculation

^d $s(r)$ repeatability standard deviation

^e r repeatability

^f $s(R)$ reproducibility standard deviation

^g R reproducibility

^h p number of laboratories taken into calculation

Bibliography

- [1] *Environmental Health Criteria 152: Polybrominated Biphenyls*, World Health Organisation, Geneva, 1994
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc152.htm>
- [2] *Environmental Health Criteria 162: Brominated Biphenyl Ethers*, World Health Organisation, Geneva, 1994
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc162.htm>
- [3] *Environmental Health Criteria 172: Tetrabromobisphenol A and Derivatives*, World Health Organisation, Geneva, 1995
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc172.htm>
- [4] RIESS, M., VAN ELDIK, R., CHROMATOGR, J., A, 1998, 827, 65
- [5] SCHABRON, J.F., FENSKA, L.E., *Anal. Chem.*, 1980, 52, 1411
- [6] Zulaikca, J., Guiochon, G., *Anal. Chem.* 1963, 35, 1725
- [7] HANEY, M.A., DARK, W.A., CHROMATOGR, J., *Sci.*, 1980, 18, 655
- [8] DE KOK, J.J., DE KOK, A., CHROMATOGR, J., 1979, 171, 269
- [9] SATO, Y., OKI, M., KONDO, A., TAKENAKA, M., SATAKE, H., *Anal. Methods*, 2010, 2, 701
- [10] KEMLEIN, S., *Polybrominated flame retardants: Development of an analytical method for the determination and evaluation of the occurrence in various environmental compartments*, Technical University Berlin, 2000. ISBN 3-89820-128-7
- [11] KIMBROUGH, D.E., WAKAKUWA, J., Janice, R., *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23, 898
- [12] KRÜGER, C.C., *Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenylethers – detection and determination in selected food samples*. Thesis. Wilhelms-Universität zu Münster, 1988
- [13] KEMMLEIN, S., BERGMANN, M., JANN, O., *Standard measurement method for the determination of polybrominated flame retardants (pentabromodiphenylether, octabromodiphenylether) in products*. Research Report 202 67 300, German Federal Environmental Agency, 2005, UBA-Texte 31/05
- [14] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 1613: 1994: *Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS*
- [15] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 8270c:1996: *Semivolatile organic compounds by gas chromatography and mass spectrometry*
- [16] European Chemicals Bureau, Institute for Health and Consumer Protection, *Bis(pentabromophenyl) ether –EINECS No 214-604-9 / CAS No 1163-19-5 Final Risk Assessment Report*; EUR 20402 EN; <http://esis.jrc.ec.europa.eu/>
- [17] *Certification of the mass fractions of various polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), decabrominated biphenyl and total Br and total Sb in two polymer reference materials*, http://www.erm-crm.org/ERM_products/search/reports/EC590-591.pdf
-

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS.....	62
INTRODUCTION.....	64
1 Domaine d'application.....	65
2 Références normatives	65
3 Termes, définitions et abréviations	66
3.1 Termes et définitions	66
3.2 Abréviations	66
4 Principe.....	67
5 Réactifs et matériaux	67
6 Appareils.....	68
7 Échantillonnage	69
8 Procédure	69
8.1 Instructions générales pour l'analyse	69
8.2 Préparation des échantillons	69
8.2.1 Solution mère	69
8.2.2 Préextraction des extracteurs de Soxhlet	70
8.2.3 Extraction	70
8.2.4 Autres procédures d'extraction pour des polymères solubles.....	70
8.2.5 Addition de l'étalon interne (IS)	71
8.3 Paramètres de l'instrument.....	71
8.4 Étalons	73
8.5 Étalonnage	74
8.5.1 Généralités	74
8.5.2 Solution mère de PBB* (1 µg/ml pour chaque congénère), de PBDE (1 µg/ml pour chaque congénère) et d'étalon succédané (1 µg/ml)	74
8.5.3 Solutions étalons	74
9 Calcul de la concentration de PBB et de PBDE.....	75
9.1 Généralités	75
9.2 Calcul	76
10 Justesse.....	78
10.1 Estimation du seuil	78
10.2 Répétabilité et reproductibilité	78
11 Assurance qualité et contrôle de la qualité	79
11.1 Résolution.....	79
11.2 Performances.....	80
11.3 Limite de détection (LOD) ou limite de détection de la méthode (MDL) et limite de quantification (LOQ)	81
12 Rapport d'essai	82
Annexe A (informative) Détermination des PBB et des PBDE dans les polymères par spectrométrie de masse à ions attachés (IAMS)	83
A.1 Principe	83
A.2 Réactifs et matériaux	83
A.3 Appareils	83
A.4 Échantillonnage	84
A.4.1 Généralités	84
A.4.2 Étape qualitative	84

A.4.3	Étape semi-quantitative	84
A.5	Procédure	84
A.5.1	Instructions générales pour l'analyse	84
A.5.2	Préparation des échantillons	84
A.5.3	Paramètres de l'instrument	85
A.5.4	Étalons	86
A.5.5	Étalonnage	87
A.6	Calcul de la concentration de PBB et de PBDE	88
A.6.1	Généralités	88
A.6.2	Calcul	88
A.6.3	Estimation d'un spectre ambigu	89
A.7	Justesse	91
A.7.1	Estimation du seuil	91
A.7.2	Répétabilité et reproductibilité	91
A.8	Assurance qualité et contrôle de la qualité	92
A.8.1	Sensibilité	92
A.8.2	Rétablissement	92
A.8.3	Essai témoin	93
A.8.4	Limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ)	93
A.9	Rapport d'essai	94
Annexe B (informative)	Schéma d'un instrument d'IAMS	95
Annexe C (informative)	Détermination des PBB et des PBDE dans des polymères par chromatographie liquide à haute pression – Détection des ultraviolets (HPLC-UV)	96
C.1	Principe	96
C.2	Réactifs et matériaux	96
C.3	Appareils	96
C.4	Échantillonnage	97
C.5	Procédure	97
C.5.1	Instructions générales pour l'analyse	97
C.5.2	Préparation des échantillons	98
C.5.3	Paramètres de l'instrument	98
C.5.4	Étalons	99
C.6	Étalonnage	99
C.6.1	Généralités	99
C.6.2	Solutions étalons	99
C.7	Calcul de la concentration de PBB et de PBDE	100
C.7.1	Généralités	100
C.7.2	Calcul	100
C.8	Justesse	101
C.8.1	Estimation du seuil	101
C.8.2	Répétabilité et reproductibilité	102
C.9	Assurance qualité et contrôle de la qualité	102
C.9.1	Rétablissement du dopage des étalons	102
C.9.2	Échantillons et témoins de contrôle internes	103
C.9.3	Limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ)	103
C.10	Rapport d'essai	104
Annexe D (informative)	Exemples de chromatogrammes dans les conditions suggérées	105
D.1	Méthode de GC-MS	105

D.2	Méthode de l'IAMS	107
D.3	Méthode HPLC-UV	110
Annexe E (informative) Exemple d'applicabilité des méthodes d'essai de l'IAMS, HPLC et GC-MS		112
Annexe F (informative) Résultats de l'étude internationale interlaboratoire 4B (IIS4B)		113
Bibliographie		116
Figure A.1 – Spectres de masse de Déca BB et TBBA obtenus en mode de balayage et mode de profil.....		90
Figure A.2 – Identification de Tétra-BDE et de Penta-BDE par reconnaissance de motif d'isotope.....		90
Figure B.1 – Schéma d'un instrument d'IAMS		95
Figure D.1 – Chromatogramme d'ion total d'un mélange de PBDE, BDE-1 à BDE-206 (5 µg/ml), BDE-209 (50 µg/ml).....		106
Figure D.2 – Chromatogramme d'ion total d'un mélange de PBB (3,5 µg/ml)		106
Figure D.3 – Chromatogramme d'ion total de mélanges de PBB et de PBDE (BDE-1 à BDE-206 5 µg/ml, BDE-209 50 µg/ml, PBB 3,5 µg/ml).....		107
Figure D.4 – Spectre de masse de chaque congénère de PBDE par IAMS-1 (TriBDE à HexaBDE)		108
Figure D.5 – Spectre de masse de chaque congénère de PBDE par IAMS-2 (HeptaBDE à DécaBDE)		108
Figure D.6 – Spectres de masse d'OctaBDE(a) en mélange		109
Figure D.7 – Chromatographie programmée en température de chaque congénère de PBDE dans l'analyse quantitative du matériau de référence (ERM EC-590).....		110
Figure D.8 – Chromatogramme et spectre UV du DécaBDE		111
Figure D.9 – Chromatogramme et spectre UV du DécaBB.....		111
Figure D.10 – Chromatogramme et spectre UV de l'OctaBDE		111
Figure D.11 – Chromatogramme et spectre UV de l'OctaBB.....		111
Figure E.1 – Organigramme, exemple d'applicabilité des méthodes d'essai de l'IAMS, HPLC et GC-MS		112
Tableau 1 – Solution de dopage de la matrice		70
Tableau 2 – Masses de référence pour la quantification des PBB.....		72
Tableau 3 – Masses de référence pour la quantification des PBDE		73
Tableau 4 – Exemple de liste de congénères d'étalonnage disponibles dans le commerce et considérés appropriés à cette analyse		73
Tableau 5 – Solutions d'étalonnage de PBB et de PBDE.....		75
Tableau 6 – Estimation du seuil IIS4B		78
Tableau 7 – Répétabilité et reproductibilité IIS4B		79
Tableau 8 – Exemple de calcul.....		80
Tableau A.1 – Condition de mesure de l'IAMS		85
Tableau A.2 – Exemple de liste de matériaux étalons de référence disponibles dans le commerce considérés comme appropriés à cette analyse		86
Tableau A.3 – Exemples d'étalons de facteur de réponse de PBDE (c'est-à-dire BDE-WD (Wellington), solution/mélange de congénères de diphenyléther polybromé (PBDE)).....		86
Tableau A.4 – Quantités d'étalons.....		87

Tableau A.5 – Facteur de réponse pour chaque congénère de PBDE ^a	89
Tableau A.6 – Estimation du seuil IIS4B	91
Tableau A.7 – Répétabilité et reproductibilité IIS4B	92
Tableau C.1 – Exemple de liste de mélanges techniques d'étalonnage disponibles dans le commerce et considérés appropriés à cette analyse	99
Tableau C.2 – Concentrations des solutions étalons mères [mg/100 ml]	99
Tableau C.3 – Estimation du seuil IIS4B	101
Tableau C.4 – Répétabilité et reproductibilité IIS4B	102
Tableau D.1 – Congénères de PBB et de PBDE dans le mélange	105
Tableau F.1 – Données statistiques pour la GC-MS	113
Tableau F.2 – Données statistiques pour l'IAMS	114
Tableau F.3 – Données statistiques pour HPLC-UV	115

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-6:2015

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES
DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –****Partie 6: Diphényles polybromés et diphényléthers polybromés
dans des polymères par chromatographie en phase
gazeuse–spectrométrie de masse (GC-MS)**

AVANT-PROPOS

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

La Norme internationale IEC 62321-6 a été établie par le comité d'études 111 de l'IEC: Normalisation environnementale pour les produits et les systèmes électriques et électroniques.

Elle a le statut d'une norme horizontale conformément au Guide 108 de la CEI.

La première édition de l'IEC 62321:2008 était une norme «autonome» qui incluait une introduction, une vue d'ensemble des méthodes d'essai, la préparation mécanique des échantillons et différents articles relatifs à des méthodes d'essai.

Cette première édition de l'IEC 62321-6 remplace en partie l'IEC 62321:2008, formant une révision structurelle et remplaçant en général l'Annexe A.

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

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
111/368/FDIS	111/379/RVD

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

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

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

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

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

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

INTRODUCTION

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

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

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

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-6:2015

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 6: Diphényles polybromés et diphényléthers polybromés dans des polymères par chromatographie en phase gazeuse–spectrométrie de masse (GC-MS)

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC 62321 spécifie une technique normative et deux techniques informatives de détermination de diphényles polybromés (PBB) et de diphényléthers polybromés (PBDE) dans des polymères de produits électrotechniques.

La méthode d'essai de chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS) est adaptée à la détermination de diphényles monobromés à décabromés (PBB) et diphényléthers monobromés à décabromés (PBDE).

Les Annexes A et C contiennent des méthodes utilisant la spectrométrie de masse à ions attachés (IAMS) couplée à une sonde d'injection directe (DIP) et la chromatographie liquide à haute pression couplée à un détecteur d'ultraviolets à matrice de photodiodes (HPLC-PDA/UV). Ces techniques sont utiles en tant que méthodes rapides de type qualitatif ou semi-quantitatif, mais font l'objet de limitations incluant des interférences ou le nombre ou type de composés de PBB et de PBDE dans leur domaine d'application.

La technique de la spectrométrie de masse à ions attachés (IAMS) est limitée à la détermination du diphényle décabromé et des mélanges techniques composés retardateurs de flamme au diphényléther décabromé, diphényléther octabromé et diphényléther pentabromé. La détermination d'autres PBB ou PBDE au moyen de cette méthode n'a pas été évaluée.

La technique de la chromatographie liquide à haute pression est limitée à la détermination de mélanges techniques de retardateurs de flamme techniques au diphényléther décabromé, diphényléther octabromé, diphényle décabromé et diphényle octabromé. La détermination d'autres PBB ou PBDE au moyen de cette méthode n'a pas été évaluée.

Ces méthodes d'essai ont été évaluées pour être utilisées avec du PS-HI (polystyrène choc) et du PC/ABS (mélange de polycarbonate et d'acrylonitrile-butadiène-styrène) contenant entre 20 mg/kg et 2 000 mg/kg de PBDE individuels et une quantité totale de PBDE comprise entre 1 300 mg/kg et 5 000 mg/kg, comme indiqué dans la présente norme notamment dans l'Annexe F. L'utilisation de ces méthodes pour d'autres types de polymères, PBB ou autres composés de PBDE ou pour des plages de concentration autres que celles qui sont spécifiées ci-dessus n'a pas été évaluée spécifiquement.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités en référence de manière normative, en intégralité ou en partie, dans le présent document et sont indispensables pour son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

IEC 62321:2008, *Produits électrotechniques – Détermination des niveaux de six substances réglementées (plomb, mercure, cadmium, chrome hexavalent, diphényles polybromés, diphényléthers polybromés)*

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

IEC 62321-2:2013, *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques – Partie 2: Démontage, désassemblage et préparation mécanique de l'échantillon*

3 Termes, définitions et abréviations

3.1 Termes et définitions

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

3.1.1

semi-quantitatif

niveau d'exactitude d'une valeur de mesure pour laquelle l'incertitude relative du résultat est généralement de 30 % ou mieux, pour un niveau de confiance défini de 68 %

3.1.2

mélange technique

produit commercial (par exemple, retardateurs de flamme) fabriqué pour un usage industriel, dont la pureté n'est pas aussi clairement définie que dans un étalon individuel d'étalonnage de haute pureté

3.2 Abréviations

Abréviation	Français	Anglais
BDE	diphényl'éther bromé	brominated diphenyl ether
BRF	retardateur de flamme bromé	brominated flame retardant
Br	brome	bromine
CIC	combustion – chromatographie d'ionisation	combustion – ion chromatography
DIP	sonde d'injection directe	direct injection probe
GC-MS	chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse	gas chromatography-mass spectrometry
HPLC-UV	chromatographie liquide à haute performance à rayonnement ultraviolet	high-performance liquid chromatography – ultra violet
IAMS	spectrométrie de masse à ions attachés	ion attachment mass spectrometry
IS	étalon interne	internal standard
MDL	limite de détection de la méthode	method detection limit
LOD	limite de détection	limit of detection
LOQ	limite de quantification	limit of quantification
PBB	diphényle polybromé	polybrominated biphenyl
PBDE	diphényl'éther polybromé	polybrominated diphenyl ether
PDA	détecteur à matrice de photodiodes (UV)	photodiode array (UV) detector
PS-HI (ou HIPS)	polystyrène choc	high impact polystyrene

Abréviation	Français	Anglais
PTV	Vaporisation à température programmée	programmed temperature vaporising
QC	contrôle de la qualité	quality control
SIM	détection d'ions uniques (ou « sélectionnés »)	single (or “selected”) ion monitoring
XRF	spectroscopie de fluorescence par rayons X	X-ray fluorescence spectroscopy
TICS	composés provisoirement identifiés	tentatively identified compounds
RSD	écart type relatif	relative standard deviation
CCC	étalon de vérification continue de l'étalonnage continu	continuing calibration check standard
BSA	bis(triméthylsilyl)acétamide	bis(trimethylsilyl)acetamide
BSTFA	N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
BCR 681	Bureau Communautaire de Référence	Bureau Communautaire de Référence
NOTE Le BCR 681 contient 7 oligo-éléments dans une matrice de polyéthylène. La valeur de Br certifiée est de 98 mg/kg ± 5 mg/kg.		
GC	chromatographie en phase gazeuse	gas chromatography
ABS	pastique d'acrylonitrile butadiène styrène	acrylonitrile-butadiene-styrene plastic
PDA/UV	détecteur d'ultraviolets à matrice de photodiodes	photo diode array ultraviolet detector
OFP	octafluoropentanol	octafluoro pentanol
PTFE	polytétrafluoroéthylène	polytetrafluoroethylene

4 Principe

Les composés de PBB et de PBDE sont déterminés de manière quantitative en utilisant une extraction Soxhlet des polymères avec séparation par chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS), qualitativement et quantitativement en utilisant une détection d'ions uniques (ou «sélectionnés») (SIM).

5 Réactifs et matériaux

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

- toluène (au moins de qualité GC);
- hélium (d'une pureté supérieure à une fraction volumique de 99,999 %);
- BDE-209 technique avec solution de 96,9 % environ de BDE-209 et 1,5 % environ de BDE-206;
- étalons (ou références d'étalonnage): voir 8.4;
- étalons succédanés et internes

- étalon succédané utilisé pour détecter le rétablissement de l'analyte selon 8.2.1 a), 8.2.3 c), 8.2.4 e), 8.5.2 et 8.5.3, par exemple DBOFB (4,4'-dibromooctafluorodiphényle) (n),
- étalon interne utilisé pour corriger les erreurs d'injection, selon 8.2.1 b), 8.2.5 et 8.5.3, par exemple CB209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-décachlorodiphényle).

Les étalons sont acceptables lorsqu'on utilise un spectromètre de masse de type quadripolaire. Un spectromètre de masse de haute résolution nécessitera l'utilisation d'autres substances étalons appropriées ayant une masse et un temps d'élution similaires à ceux de l'analyte. NonaBDE marqué au ^{13}C et décaBDE marqué au ^{13}C sont recommandés pour les PBDE haute densité.

NOTE Les étalons suggérés sont adéquats pour mesurer les concentrations de monoBDE à octaBDE. En raison de leur faible masse et de leur «haute» volatilité, ces étalons ne sont pas appropriés à la mesure des concentrations de décaBDE et de nonaBDE. Le meilleur étalon pour étalonnage pour ces analytes spécifiques est de loin le décaBDE marqué au ^{13}C ou l'un des nonaBDE marqués au ^{13}C . Certains laboratoires, travaillant principalement sur des grands volumes et de faibles coûts, peuvent estimer que ces matériaux marqués sont trop coûteux pour leurs options commerciales. Un substitut potentiel économique est le décaBB (BB 209). Le BB 209 possède une masse élevée (943,1 g/mol par rapport à 959,1 g/mol pour le décaBDE ou 864,2 g/mol pour le nonaBDE), qui élie juste avant les trois nonaBDE sur une colonne DB-5 type. La présence de quantités significatives de décaBB dans l'échantillon lui-même peut être déterminée facilement en détectant la surface des pics de cet étalon et en la comparant à celle qui est attendue de la quantité supplémentaire de décaBB. L'utilisation des étalons marqués suggérés ou de décaBB peut être limitée aux analyses où les seuls analytes auxquels on s'intéresse sont décaBDE et/ou les nonaBDE. En poursuivant l'expérience, il est possible d'identifier d'autres étalons ayant la masse élevée et la faible volatilité nécessaires pour la quantification des nonaBDE et du décaBDE.

6 Appareils

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) balance pour analyse avec une exactitude de mesure de 0,000 1 g;
 - b) flacons volumétriques de 1 ml, 5 ml, 10 ml et 100 ml;
 - c) extracteurs de Soxhlet
 - extracteurs de Soxhlet de 30 ml,
 - flacon de 100 ml à fond rond,
 - bouchon rodé NS 29/32,
 - condenseur de Dimroth NS 29/32,
 - pierres d'évaporation (par exemple, perles de verre ou anneaux de Raschig);
 - d) cartouche d'extraction (cellulose, 30 ml, ID 22 mm, hauteur 80 mm);
 - e) laine de verre (pour cartouche d'extraction);
 - f) doublure à injecteur désactivée (pour GC-MS);
 - g) chemises de chauffage;
 - h) entonnoir;
 - i) feuille d'aluminium;
- NOTE Des récipients en verre brun ou ambre comme indiqué dans le texte de la procédure peuvent également être utilisés.
- j) seringue à graduation en microlitres ou pipettes automatiques;
 - k) pipette Pasteur;
 - l) fioles à échantillon de 1,5 ml avec insert en verre de 100 μl et bouchon vissé avec joint en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou, en fonction du système analytique, un récipient à échantillon comparable. Des récipients en verre brun ou ambre doivent être utilisés comme indiqué dans le texte de la procédure;
 - m) miniagitateur (appelé également agitateur ou agitateur-mélangeur à tourbillons);

- n) un chromatographe en phase gazeuse avec colonne capillaire, couplé à un détecteur spectrométrique de masse (ionisation par impact électronique, EI) est utilisé pour l'analyse. Le détecteur spectrométrique de masse doit être capable d'effectuer une détection d'ions sélective et avoir une plage de masses supérieure d'au moins 1 000 m/z. La plage de masses supérieure est nécessaire pour identifier sans ambiguïté le décaBDE et le nonaBDE. L'utilisation d'un échantillonneur automatique est fortement recommandée pour garantir la répétabilité;
- o) une longueur de colonne d'environ 15 m possède un rendement de séparation suffisant pour des composés de PBB et de PBDE (voir 8.3 a) pour exemple de colonne appropriée);
- p) membrane de filtre en PTFE de 0,45 µm.

7 Échantillonnage

Comme décrit dans la IEC 62321-2, sauf indication contraire (par exemple, «...utilisation d'une pince.»), un broyage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide est recommandé. Les échantillons doivent être broyés de manière à traverser un tamis de 500 µm avant extraction.

8 Procédure

8.1 Instructions générales pour l'analyse

Les instructions générales suivantes doivent être suivies:

- a) Pour diminuer les valeurs témoins, s'assurer de la propreté de tout le matériel en verre, à l'exclusion des flacons volumétriques) et désactiver la laine de verre (voir l'Article 6 e)) en la maintenant à 450 °C pendant au moins 30 min. Pour éviter la décomposition et/ou la débromuration des PBDE par la lumière UV pendant l'extraction et l'analyse, du matériel en verre réalisé en verre brun ou ambre doit être utilisé.

NOTE Si du verre brun ou ambre n'est pas disponible, on peut utiliser une feuille d'aluminium en tant que protection contre la lumière.

- b) Si la quantité de Br dans l'échantillon (déterminée par XRF, CIC ou par un autre moyen) est bien au-dessus de la plage de 0,1 %, il sera nécessaire d'effectuer l'analyse en utilisant un effectif d'échantillon ajusté ou en répétant l'analyse en utilisant un extrait ayant été dilué de manière appropriée avant d'ajouter l'étalon interne.

8.2 Préparation des échantillons

8.2.1 Solution mère

Les solutions mères suivantes doivent être préparées:

- a) étalon succédané (pour détecter le rétablissement de l'analyte): 50 µg/ml dans du toluène (par exemple DBOFB);
- b) étalon interne (pour corriger une erreur d'injection): 10 µg/ml dans du toluène (par exemple CB209);
- c) solution de diphenyle polybromé (PBB): 50 µg/ml dans un solvant organique;
- d) solution de diphenyléther polybromé (PBDE): 50 µg /ml dans un solvant organique; toutes les espèces bromées de diphenyle mono à décabromé (PBB) et de diphenyléther mono à décabromé (PBDE) doivent être incluses dans les solutions mères de PBB et PBDE (voir 8.4). D'autres concentrations de solution mère peuvent être utilisées à condition de pouvoir obtenir les concentrations de solutions étalons mentionnées en 8.5.3.
- e) solution de dopage de la matrice, contenant au total quatre étalons congénères d'étalonnage dans du toluène, comme indiqué dans le Tableau 1. L'ajout de 1 ml d'une solution de dopage de la matrice contenant chacun les quatre congénères à une concentration de 10 µg/ml suffit pour apporter les 10 µg requis (voir 11.2 b)) dans l'échantillon de dopage de la matrice.

Tableau 1 – Solution de dopage de la matrice

Niveau de bromuration	Nombre de congénères de PBDE	Nombre de congénères de PBB
Mono à penta	1	1
Hexa à deca	1	1

8.2.2 Préextraction des extracteurs de Soxhlet

Pour nettoyer les extracteurs de Soxhlet (voir l'Article 6 c)), une préextraction de 2 h est effectuée avec 70 ml de toluène. Le solvant de lavage est éliminé.

8.2.3 Extraction

Pour l'extraction de l'échantillon, les étapes suivantes doivent être suivies:

- Transférer quantitativement 100 mg $\pm$ 10 mg de l'échantillon dans la cartouche d'extraction (voir l'Article 6 d)) par l'intermédiaire d'un entonnoir (voir l'Article 6 h)). Pour garantir un transfert quantitatif, l'entonnoir est rincé avec environ 10 ml de solvant d'extraction en toluène. Enregistrer la masse de l'échantillon à 0,1 mg près.
- 200 μ l de l'étalon succédané (voir 8.2.1 a)) (50 μ g/ml) sont ajoutés (selon 8.2.1).
- Pour empêcher l'échantillon de flotter, la cartouche d'extraction est fermée avec de la laine de verre (voir l'Article 6 e)). Environ 60 ml de solvant sont placés dans le flacon à fond rond de 100 ml, le matériel est recouvert d'une feuille d'aluminium pour occulter la lumière et l'échantillon est extrait pendant au moins 2 h, chaque cycle durant environ 2 min à 3 min. Des temps d'extraction plus courts peuvent donner des rétablissements inférieurs des analytes, en particulier pour les PBDE de plus grande masse moléculaire.
- L'extrait est placé dans un flacon volumétrique de 100 ml et le flacon à fond rond est rincé avec environ 5 ml de solvant.

NOTE Si la solution présente une turbidité due à la matrice, celle-ci peut être réduite en ajoutant 1 ml de méthanol. Dans ce cas, la différence entre la masse volumique du méthanol et celle du toluène peut être ignorée pour le calcul.

- Le flacon volumétrique est rempli de 100 ml de solvant. Pour un échantillon de polymère soluble, une autre procédure d'extraction peut être appliquée comme décrit en 8.2.

8.2.4 Autres procédures d'extraction pour des polymères solubles

Pour un échantillon de polymère soluble, en particulier PS-HI (ou HIPS), l'autre procédure d'extraction suivante peut être appliquée:

- Peser 100 mg d'échantillon à 0,1 mg près, dans une fiole brune ou ambre (voir l'Article 6 i)) (d'un volume d'au moins 20 ml).

NOTE 1 D'autres quantités peuvent être utilisées pour des échantillons ayant des concentrations en PBB ou PBDE potentiellement très faibles ou très élevées.

- Transférer 9,8 ml du solvant approprié dans la fiole et enregistrer la masse du mélange.

NOTE 2 Le volume du solvant peut être ajusté en conséquence pour des échantillons ayant des concentrations en PBB ou PBDE potentiellement très faibles ou très élevées.

- Ajouter 200 μ l de l'étalon succédané (8.2.1 a)) (50 μ g/ml) dans la fiole et enregistrer la nouvelle masse. Enregistrer la masse totale de l'échantillon, du solvant, de la fiole et du bouchon.
- Fermer la fiole d'échantillon en serrant bien le bouchon. La placer dans un bain à ultrasons et sonique pendant 30 min jusqu'à ce que l'échantillon ait été dissous. Un petit morceau de ruban adhésif peut être utilisé pour empêcher le bouchon de se desserrer en raison des vibrations. Après avoir dissous l'échantillon, laisser refroidir la fiole et enregistrer la masse. Vérifier que la masse est la même que celle qui a été enregistrée à l'étape c) ci-dessus.

- e) Transférer 1,0 ml de la solution dans une fiole brune ou ambre (d'un volume d'au moins 12 ml) et peser l'aliquote à 0,1 mg près.
 - f) Choisir un non-solvant pour le polymère qui est un bon solvant pour le PBB/PBDE. Transférer 9,0 ml du non-solvant dans la fiole et enregistrer la masse de la fiole et du contenu à 0,1 mg près.
 - g) Laisser reposer le polymère ou filtrer le mélange à travers une membrane en PTFE de 0,45 µm. En variante, transférer une aliquote de 1,0 ml de solution dans un flacon volumétrique de 10 ml et peser l'aliquote à 0,1 mg près. Ramener le volume jusqu'au repère avec du solvant frais, enregistrer la masse finale et bien mélanger.
- NOTE 3 Dissoudre par exemple un échantillon de PS-HI dans du toluène, diluer ensuite une aliquote de 1,0 ml de la solution avec 9,0 ml d'isooctane.
- h) Si l'étape de précipitation du polymère a été suivie, préparer une solution à 10 % du solvant dans le non-solvant et utiliser un flacon volumétrique étalonné pour déterminer la masse volumique du mélange. Utiliser cette masse volumique dans les calculs ultérieurs.
 - i) Préparer une extraction et une dilution témoin en utilisant la même procédure.
 - j) Suivre les procédures et les paramètres analytiques décrits en 8.2.5, 8.3, 8.4 et 8.5. Calculer la concentration de PBB ou de PBDE dans l'échantillon, conformément à l'Article 9.

8.2.5 Addition de l'étalon interne (IS)

Préparer une aliquote de 1 ml de chaque échantillon et chaque étalon à analyser et la placer dans une fiole d'échantillon appropriée. Ajouter dans la fiole 20 µl d'une solution étalon interne (voir 8.2.1 b)) et boucher la fiole. Retourner deux fois la fiole pour effectuer le mélange.

Injecter 1 µl de la solution étalon dans le GC-MS et l'analyser avec les paramètres décrits en 8.3.

8.3 Paramètres de l'instrument

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système de GC-MS pour obtenir une séparation effective de tous les congénères d'étalonnage et satisfaire aux exigences de QC et de limites de détection (LOD). Les paramètres suivants se sont révélés appropriés et sont fournis à titre d'exemple:

- a) Colonne de GC: non polaire (polymère phényle-arylène équivalent à 5 % de polysiloxane de phényle-méthyle), longueur 15 m; diamètre interne 0,25 mm; épaisseur de pellicule de 0,1 µm. Une colonne à haute température (maximum = 400 °C) doit être utilisée pour les conditions de GC indiquées dans la méthode.
- b) Un injecteur PTV (vaporisation à température programmée), à refroidissement sur colonne, de type avec division ou sans division (split/splitless) ou des systèmes d'injection comparables peuvent être utilisés. Les paramètres suivants sont recommandés/facultatifs:
 - 1) programme de PTV: 50 °C à 90 °C (0 min) à 300 °C/min jusqu'à 350 °C (15 min); type: temps de purge avec division 1 min; débit de purge 50 ml/min.

NOTE 1 La température initiale peut être réglée par l'opérateur, en fonction du point d'ébullition du solvant utilisé.

L'utilisation d'un injecteur en tête de colonne peut également être suggérée comme autre moyen d'introduction de l'échantillon. Ceci est particulièrement avantageux pour la sensibilité des congénères plus lourds, tels que octaBDE et nonaBDE. Des précautions sont toutefois conseillées en raison de la sensibilité aux effets de la matrice.

- 2) Programme avec division/sans division: température d'injection 280 °C, 1,0 µl injection sans division pendant une durée de 0,5 min. Flux de l'orifice de division 50,0 ml/min environ.
- c) Doublure de l'injecteur: 4 mm, en verre, unique, conique et de fond, avec de la laine de verre (désactivée) disposée au fond.

NOTE 2 La doublure désactivée d'un injecteur acheté dans le commerce peut faire l'objet d'une désactivation supplémentaire. Ceci est particulièrement utile si l'exigence de contrôle de qualité «PR-206» du 11.3 ne peut pas être satisfaite. Exemple de procédure de désactivation chimique: prendre une doublure de qualité commerciale, désactivée en usine (à cône unique, de type avec division/sans division avec laine de verre au fond) et l'immerger pendant 15 min dans du dichlorométhane ou du toluène contenant 5 % de diméthylchlorosilane (DMDCS). Récupérer la doublure avec des pinces, l'égoutter puis l'immerger trois fois dans le DMDCS pour s'assurer que la laine de verre a été entièrement imprégnée et rincée. Égoutter encore une fois et éponger la solution résiduelle sur un chiffon propre. Immerger la doublure dans le méthanol pendant 10 min à 15 min et égoutter/immerger trois fois de plus. Rincer l'intérieur et l'extérieur de la doublure avec une pissette de méthanol, puis rincer avec une pissette de dichlorométhane. Transvaser la doublure dans une étuve à vide purgée à l'azote et la sécher à 110 °C pendant au moins 15 min. Une fois sèche, elle est prête à être utilisée.

- d) Gaz vecteur: hélium (voir l'Article 5 b)), 1,0 ml/min, débit constant.
- e) Étuve: 110 °C pendant 2 min, rampe de 40 °C/min jusqu'à 200 °C; rampe de 10 °C/min jusqu'à 260 °C; rampe de 20 °C/min jusqu'à 340 °C pendant 2 min.
- f) Ligne de transfert: 300 °C, directe.
- g) Température de la source d'ions: 230 °C.
- h) Méthode d'ionisation: ionisation par impact électronique (EI), 70 eV.
- i) Temps de séjour: 80 ms.

NOTE 3 Pour obtenir la qualité de données exigée pour un pic PBB ou PBDE GC, 3 à 4 balayages des ions de quantification sélectionnés peuvent être acquis par seconde. Ceci fournit le temps de séjour approprié pour chaque ion (m/z) à détecter. La vitesse de balayage produira un temps de séjour de l'ordre de 80 ms par ion. Il est à noter que par défaut, certains logiciels règlent le temps de séjour en fonction de la vitesse de balayage. L'analyse des PBB et des PBDE est effectuée en mode SIM (détection d'ions unique) avec les traces de masse (les traces de masse en gras ont été utilisées pour la quantification) mentionnées dans les Tableaux 2 et 3. Celles-ci se sont révélées appropriées et sont fournies à titre d'exemple.

Tableau 2 – Masses de référence pour la quantification des PBB

Type de PBB	Ions (m/z) détectés dans l'extrait		
Mono	231,9^a	233,9	
Di	309,8	311,8	<u>313,8^b</u>
Tri	387,8	389,8	<u>391,8</u>
Tétra	307,8	309,8	<u>467,7</u>
Penta	385,7	387,7	<u>545,6</u>
Hexa	465,6	467,6	<u>627,5</u>
Hepta	543,6	545,6	<u>705,4</u>
Octa	623,5	625,5	<u>627,5</u>
Nona	701,4	703,4	<u>705,4 (863,4)^c</u>
Déca	781,3	783,3	<u>785,3 (943,1; 215,8, 382,6; 384,5)</u>
^a En gras = ions de quantification.			
^b Souligné = ions d'identification.			
^c Entre parenthèses () = ions facultatifs.			

Tableau 3 – Masses de référence pour la quantification des PBDE

Type de PBDE	Ions (m/z) détectés dans l'extrait		
Mono	247,9^a	249,9	
Di	325,8	327,8	<u>329,8^b</u>
Tri	403,8	405,8	<u>407,8</u>
Tétra	323,8	325,8	<u>483,7</u>
Penta	401,7	403,7	<u>561,6</u>
Hexa	481,6	483,6	<u>643,5</u>
Hepta	559,6	561,6	<u>721,4</u>
Octa	639,5	641,5	<u>643,5 (801,3)^c</u>
Nona	717,4	719,4	<u>721,4 (879,2)</u>
Déca	797,3	799,3	<u>959,1</u>
^a En gras = ions de quantification. ^b Souligné = ions d'identification. ^c Entre parenthèses () = ions facultatifs.			

L'exécution d'un balayage complet utilisant la méthode MS à courant d'ionisation totale («balayage complet») pour chaque échantillon est également recommandée pour vérifier l'existence de pics/congénères non présents dans l'étalonnage (composés provisoirement identifiés ou «TICS») ou non observés dans la fenêtre SIM. Si le pic est présent, l'identifier et déterminer la classe de composé (par exemple diphényle octabromé, diphényléther pentabromé, etc.) par évaluation des spectres ioniques totaux.

8.4 Étalons

Toutes les espèces bromées du diphényle mono à décabromé (PBB) et du diphényléther mono à décabromé (PBDE) doivent être incluses dans l'étalonnage. La disponibilité d'étalons congénères pour un PBB ou PBDE particulier (par exemple pentaBDE) peut varier d'une région à une autre. Le Tableau 4 suivant est un exemple de liste de congénères d'étalonnage généralement disponibles qui se sont révélés appropriés à cette analyse.

Tableau 4 – Exemple de liste de congénères d'étalonnage disponibles dans le commerce et considérés appropriés à cette analyse

PBB ^a	Nom du composé
BB-003	4-Diphényle bromé
BB-015	4,4'- Diphényle dibromé
BB-029	2,4,5-Diphényle tribromé
BB-049	2,2',4,5'-Diphényle tétrabromé
BB-077	3,3',4,4'-Diphényle tétrabromé
BB-103	2,2',4,5',6-Diphényle pentabromé
BB-153	2,2',4,4',5,5'-Diphényle hexabromé
BB-169	3,3',4,4',5,5'-Diphényle hexabromé
FR-250	Mélange technique de diphényle nonabromé, diphényle octabromé (80 %) et diphényle heptabromé
BB-209	Diphényle décabromé
PBDE ^a	Nom du composé
BDE-003	4-Diphényléther bromé

PBB ^a	Nom du composé
BDE-015	4,4'-Diphényléther dibromé
BDE-033	2',3,4-Diphényléther tribromé
BDE-028	2,4,4'-Diphényléther tribromé
BDE-047	2,2',4,4'-Diphényléther tétrabromé
BDE-099	2,2',4,4',5-Diphényléther pentabromé
BDE-100	2,2',4,4',6-Diphényléther pentabromé
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Diphényléther hexabromé
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Diphényléther hexabromé
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-Diphényléther heptabromé
BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6-Diphényléther octabromé
BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Diphényléther nonabromé
BDE-209	Diphényléther décabromé
^a Les numéros de classification de Ballschmiter et Zell ont été utilisés pour les PBB et les PBDE.	

8.5 Étalonnage

8.5.1 Généralités

Dans la mesure du possible, le solvant utilisé pour les solutions échantillons et étalons doit être le même pour éviter les effets de solvant potentiels. Une courbe d'étalonnage doit être réalisée pour une analyse quantitative. Au moins cinq solutions d'étalonnage doivent être préparées par incréments équidistants de concentration. La quantification est effectuée en se fondant sur le mesurage des surfaces des pics. L'ajustement par régression linéaire de chaque courbe d'étalonnage est nécessaire pour obtenir un écart-type relatif (RSD) inférieur ou égal à 15 % de la fonction d'étalonnage linéaire.

NOTE L'étalonnage par régression linéaire est le plus souhaitable. Dans le cas où l'exigence de l'ajustement par régression linéaire (un écart-type relatif RSD inférieur ou égal à 15 %) ne peut être satisfaite, l'utilisation d'un étalonnage par régression polynomiale est appropriée si un autre traitement statistique (par exemple, coefficient de corrélation ou ajustement de courbe de 0,995 ou plus) peut démontrer l'acceptabilité.

8.5.2 Solution mère de PBB (1 µg/ml pour chaque congénère), de PBDE (1 µg/ml pour chaque congénère) et d'étalon succédané (1 µg/ml)

100 µl de chaque solution mère (50 µg/ml) de PBB (voir 8.2.1 c)) et de PBDE (voir 8.2.1 d)) et 100 µl de la solution mère succédanée (voir 8.2.1 a)) (50 µg/ml) sont placés dans un flacon volumétrique de 5 ml et complétés par du solvant d'extraction jusqu'au repère.

8.5.3 Solutions étalons

Les solutions d'étalonnage suivantes sont réalisées à partir de la solution mère de PBB (1 µg/ml pour chaque congénère), de PBDE (1 µg/ml pour chaque congénère) et d'étalon succédané (1 µg/ml) (8.5.2). Les volumes indiqués dans le Tableau 5 sont placés dans un flacon volumétrique de 1 ml au moyen d'une pipette et complétés de solvant d'extraction jusqu'au repère. On ajoute ensuite 20 µl à 10 µg/ml de solution étalon interne (8.2.1 b).

Pour le décaBDE, il peut s'avérer nécessaire de modifier la plage d'étalonnage suggérée dans le Tableau 5. Lors de l'établissement d'une courbe d'étalonnage pour le décaBDE, il convient de régler la plage inférieure en fonction de la sensibilité de l'instrument. Une concentration plus élevée peut être utilisée pour la plage supérieure afin de tenir compte des niveaux généralement élevés (d'une fraction massique de 10 % à 12 %) de décaBDE normalement présents dans les échantillons.

Tableau 5 – Solutions d'étalonnage de PBB et de PBDE

N°	Volume PBB+PBDE+succédané μl (voir 8.5.2)	Volume étalon interne μl (voir 8.2.1 b))	c(PBB) c(PBDE) ng/ml par congénère	c(Succédané) ng/ml
1	50	20	50	50
2	150	20	150	150
3	250	20	250	250
4	350	20	350	350
5	450	20	450	450

L'étalon interne est utilisé pour la correction de l'erreur d'injection. L'évaluation du facteur ou rapport de réponse est donc effectuée par A/A_{IS} .

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

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

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

où

A est la surface des pics du PBB, du PBDE ou du succédané dans la solution d'étalonnage;

A_{IS} est la surface des pics de l'étalon interne;

c est la concentration de PBB, de PBDE ou de succédané par congénère (ng/ml);

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

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

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

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

NOTE 2 Une régression polynomiale (par exemple, de second ordre) peut être utilisée dans le cas où les exigences relatives à la courbe d'écart-type relatif ne peuvent pas être satisfaites en utilisant une régression linéaire. Toutes les exigences de contrôle de la qualité sont toujours effectives lors de l'utilisation de la régression polynomiale.

9 Calcul de la concentration de PBB et de PBDE

9.1 Généralités

Seuls les composés de PBB et de PBDE détectés doivent être inclus dans une sommation totale.

Dans le cas où l'on ne détecte pas de PBDE ou de PBB dans l'échantillon, la quantité totale de PBDE (ou de PBB) doit être indiquée en fonction du ou des congénères avec les limites de détection les plus grandes de la méthode. Si par exemple la limite de détection de la méthode est de 20 mg/kg pour le décaBB et de 10 mg/kg pour tous les autres PBB, et que l'on ne trouve pas de PBB dans l'échantillon, la quantité totale de PBB doit être rapportée sous la forme < 20 mg/kg.

Les analytes détectés au-dessous de la limite de quantification (et au-dessus de la limite de détection) doivent être additionnés en utilisant la limite de quantification pour l'analyte détecté. Si l'on trouve par exemple du décaBB au-dessus de la limite de détection mais au-dessous de la limite de quantification et que la limite de quantification est de 60 mg/kg pour le décaBB et que l'on n'a trouvé aucun autre PBB au-dessus de la limite de détection dans l'échantillon, la quantité totale de PBB doit être rapportée sous la forme 60 mg/kg.

9.2 Calcul

Quantifier les échantillons en utilisant la courbe d'étalonnage. Le logiciel de l'instrument effectue habituellement la quantification. Normalement, le niveau d'étalonnage de l'étalon interne pour l'ensemble des cinq niveaux d'étalonnage est réglé à 1 dans la méthode de l'instrument mais il peut également être déterminé manuellement en utilisant l'équation d'ajustement de l'étalonnage.

Pour un ajustement linéaire, l'équation prend la forme suivante:

$$y = ax + b \quad (2)$$

où

- y est le facteur ou rapport de réponse (A/A_{IS}) du congénère dans l'échantillon;
- a est la pente de la droite s'ajustant le mieux à l'étalonnage obtenu dans l'Équation (1);
- x est le résultat de l'instrument (c/c_{IS} où généralement $c_{IS} = 1$) en ng/ml (concentration de congénère dans l'extrait);
- b est le segment de l'axe des ordonnées de la courbe d'étalonnage.

Pour un ajustement quadratique, l'équation prend la forme suivante:

$$y = ax^2 + bx + c \quad (3)$$

où

- y est le facteur ou rapport de réponse (A/A_{IS}) du congénère dans l'échantillon;
- a et b sont des constantes correspondant à la courbe s'ajustant le mieux à l'étalonnage;
- x est le résultat de l'instrument en ng/ml (concentration de congénère dans l'extrait);
- c est le segment de l'axe des ordonnées ou la concentration lorsque le facteur de réponse est égal à 0.

L'Équation (2) qui se présente sous la forme d'une équation linéaire, peut être réécrite sous la forme de l'Équation (4):

$$c = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \left(\frac{c_{IS}}{a} \right) \quad (4)$$

où

- A est la surface des pics du PBB, du PBDE ou du succédané;
- A_{IS} est la surface des pics de l'étalon interne;
- c est la concentration (intermédiaire) du PBB, du PBDE ou du succédané par congénère en ng/ml;
- c_{IS} est la concentration de l'étalon interne en ng/ml.

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

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

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

NOTE 2 Une régression polynomiale (par exemple, de second ordre) peut être utilisée dans le cas où les exigences de la courbe d'écart-type relatif ne peuvent pas être satisfaites en utilisant une régression linéaire. Toutes les exigences de contrôle de la qualité sont toujours effectives lors de l'utilisation de la régression polynomiale.

Si la concentration de chaque congénère dans un échantillon ne s'inscrit pas dans la plage de ses étalons respectifs, préparer une dilution d'échantillon de série qui amènera la concentration du congénère au point milieu de l'étalonnage. Analyser la dilution et utiliser le facteur de dilution pour quantifier la concentration des congénères qui ne s'inscrivaient pas dans la plage d'étalonnage dans l'analyse initiale. Le facteur de dilution (*D*) peut être calculé en divisant le volume final de la dilution par le volume de l'aliquote:

$$D = \frac{V_f}{V_a} \quad (5)$$

où

D est le facteur de dilution;

V_f est le volume final en ml;

V_a est le volume de l'aliquote en ml.

L'Équation (4) ne donne pas la concentration finale sous la forme du volume du solvant organique, de la masse de l'échantillon et du volume de l'extrait et tous les facteurs de dilution doivent être pris en compte. Un facteur de conversion (*F*) pour convertir les unités de ng en µg est également nécessaire. La concentration finale de PBB, de PBDE ou de succédané par congénère dans l'échantillon peut être calculée en utilisant l'Équation (6).

$$c_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{\text{IS}}} - b \right) \times \frac{c_{\text{IS}}}{a} \times \frac{V}{m} \times F \quad (6)$$

où

c_{final} est la concentration du PBB, du PBDE ou du succédané par congénère dans l'échantillon en µg/g;

V est le volume d'extraction final (100 ml);

m est la masse de l'échantillon, en grammes;

F est le facteur de conversion de ng en µg (1×10^{-3}).

L'exemple de calcul présenté ci-dessus ne concerne qu'un étalonnage par régression linéaire. Un calcul séparé est nécessaire si l'on utilise un étalonnage par régression polynomiale.

Les résultats totaux représentent la somme de la concentration de chaque PBB (quantité totale de PBB) et la somme des concentrations de chaque PBDE (quantité totale de PBDE).

La quantité totale de PBDE ou la quantité totale de PBB peut être calculée en faisant la somme des concentrations mesurées de l'ensemble des signaux identifiés en tant que PBDE ou PBB. Les PBB et les PBDE qui sont inclus dans les résultats totaux doivent inclure tous les signaux avec la masse, le temps de rétention et les rapports ioniques appropriés applicables à un PBB ou un PBDE. Les PBB et les PBDE inclus dans les totaux ne doivent pas être uniquement limités à ceux qui sont utilisés dans les solutions d'étalonnage, car la plupart des entités sont impliquées dans la concentration de la quantité totale de PBB et de la quantité totale de PBDE, et pas les isomères spécifiques.

Les solutions d'étalonnage peuvent être utilisées pour établir un facteur de réponse moyen pour chaque degré de bromuration dans les PBDE et les PBB. Les facteurs de réponse moyens peuvent alors être utilisés dans le calcul de la concentration mesurée de congénères détectés dans l'échantillon, qui ne sont pas inclus dans l'étalonnage (par exemple, composés provisoirement identifiés ou «TICS», voir aussi 8.3). Une intégration automatique des signaux satisfaisant aux critères d'un PBB ou d'un PBDE est une fonction courante d'un logiciel utilisé dans l'analyse des traces par GC-MS.

Les PBDE isolés de l'extraction d'échantillon (voir 8.2.3) sont quantifiés en ajoutant l'étalon interne (CB 209) (voir 8.2.1 b)) à une aliquote d'extrait, en injectant la solution dans le GC-MS, en mesurant la surface du ou des pics de l'analyte et la surface du pic du CB 209 et en calculant la concentration de l'analyte conformément aux Équations (4) et (6). Les données relatives à l'étalon succédané (DBOBF) (voir 8.2.1 a)) sont utilisées à des fins de contrôle de qualité (voir 11.2 d)) et ne sont pas utilisées dans le calcul de la ou des concentrations d'analyte dans l'échantillon.

10 Justesse

10.1 Estimation du seuil

L'estimation globale du seuil relativement à la conformité avec une limite de concentration admissible maximale < 1 000 mg/kg de la quantité totale de PBB ou de PBDE d'après les résultats de l'étude interlaboratoire 4B (IIS 4B) est présentée dans le Tableau 6.

Tableau 6 – Estimation du seuil IIS4B

ID d'échantillon/Type de composé	Estimation de seuil attendue P ou F ^a	Nombre de laboratoires proposant des résultats d'estimation de seuil	Nombre de laboratoires proposant des résultats d'estimation de seuil corrects	Nombre de laboratoires proposant des résultats d'estimation de seuil incorrects
IIS4B-K01 / PBB total	P	11	11	0
IIS4B-K01 / PBDE total	F	11	10	1
IIS4B-L02 / PBB total	P	11	11	0
IIS4B-L02 / PBDE total	P	11	11	0
IIS4B-M03 / PBB total	P	11	11	0
IIS4B-M03 / PBDE total	F	11	11	0
^a Une estimation attendue de seuil de «P» se réfère à un résultat <1 000 mg/kg et une estimation attendue de seuil de «F» se réfère à un résultat >1 000 mg/kg.				

10.2 Répétabilité et reproductibilité

Lorsque les valeurs de deux 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 pendant une courte durée, se situent dans la plage des valeurs moyennes citées dans le Tableau 7 ci-dessous, la différence absolue entre les deux résultats d'essai obtenus ne dépassera pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 4B (IIS 4B) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans des laboratoires différents par des opérateurs différents utilisant des matériels différents, se situent dans la plage des valeurs citées dans le Tableau 7 ci-dessous, la différence absolue entre les deux résultats ne sera pas supérieure à la limite de reproductibilité R par analyse statistique des résultats de l'étude interlaboratoire 4B (IIS 4B) dans plus de 5 % des cas.

Tableau 7 – Répétabilité et reproductibilité IIS4B

Paramètre	Valeur moyenne [mg/kg]	r [mg/kg]	R [mg/kg]
PBDE total	1 298	203,4	429,1
PBDE total	4 620	586,1	2 490,5
HexaBDE	94	9,3	47,2
HexaBDE	306	52,5	206,8
HeptaBDE	519	129,8	304,7
HeptaBDE	1 748	318,4	939,7
OctaBDE	484	75,1	124,2
OctaBDE	1 688	203,4	741,1
NonaBDE	211	43,9	131,8
NonaBDE	696	177,7	499,1
DécaBDE	12	10,1	37,0
DécaBDE	81	26,3	73,7

Voir l'Annexe F pour les données de base.

11 Assurance qualité et contrôle de la qualité

11.1 Résolution

Au moins chaque année (ou à chaque fois que les paramètres des instruments sont modifiés), une solution de 5 µg/ml de décaBDE technique (BDE-209, par exemple, Wellington Laboratories¹ Cat. # TBDE-83R ou équivalent avec 96,9 % environ de BDE-209 et 1,5 % environ de BDE-206) avec étalon interne doit être analysée pour confirmer que le système et les paramètres de GC-MS sont appropriés à la détermination exacte des nonaBDE en présence de BDE-209 et pour démontrer qu'il ne se produit pas de dégradation des congénères. Après avoir mesuré la concentration (en µg/ml) des BDE 206 et 209 dans la solution d'injection, le rapport en pourcentage de 206/(206 + 209) («PR – 206») est calculé comme indiqué ci-dessous.

$$PR = \frac{c_A}{c_A + c_B} \times 100 \quad (7)$$

où

PR est le rapport en pourcentage «PR-206»;

c_A est la concentration mesurée de BDE-206 en µg/ml;

c_B est la concentration mesurée de BDE-209 en µg/ml.

¹ Wellington Laboratories Cat. N°. TDE-83R est un exemple d'un produit approprié disponible dans le commerce. Cette information est donnée pour la commodité des utilisateurs du présent document et ne constitue pas une approbation par l'IEC de ce produit.

Le Tableau 8 donne un exemple de calcul.

Tableau 8 – Exemple de calcul

Congénère de BDE	Concentration d'injection théorique µg/ml	Concentration mesurée µg/ml	PR-206 %
BDE-209	4,845	5,200	(0,107 / 5,307) × 100 = 2,01
BDE-206	0,076	0,107	
Total		5,307	

Un rapport PR-206 calculé dans l'injection <4,0 est acceptable et les échantillons peuvent être soumis à essai. Un rapport PR-206 calculé >4,0 est inacceptable et les échantillons ne doivent pas être soumis à essai jusqu'à ce que cette condition soit corrigée. Les corrections effectives comportent le remplacement de la doublure d'injection, la diminution de la température d'injection, la diminution de la température de l'étuve ou des durées, etc. De nouvelles études des limites de détection (LOD) sont nécessaires si les paramètres des instruments sont modifiés.

11.2 Performances

Les étapes suivantes sont exécutées pour le contrôle de la qualité:

- Un réactif témoin doit être extrait avec chaque séquence d'échantillons. Le réactif témoin est constitué de 60 ml uniquement de solvant prélevé par l'intermédiaire de la procédure d'extraction complète selon 8.2.3 ou 8.2.4. La concentration de n'importe quel composé de PBB ou PBDE trouvé dans la méthode témoin doit être inférieure aux limites de détection de la méthode (voir 11.3) pour chaque composé.
- Un échantillon par séquence ou un tous les dix échantillons, en fonction de la charge d'échantillons, doit être dopé par 10 µg de chaque congénère dans la solution de dopage de la matrice (voir 8.2.1 e). La formule suivante doit être utilisée pour le calcul:

$$R = \frac{C_m - C}{C_s} \times 100 \quad (8)$$

où

R est le rétablissement de chaque congénère de PBB ou PBDE en %;

C_m est la concentration de chaque congénère de PBB ou PBDE dans le dopage de matrice en ng/ml;

C est la concentration de chaque congénère de PBB ou PBDE dans l'échantillon initial en ng/ml;

C_s est la concentration de la solution de dopage de PBB ou PBDE en ng/ml.

Le pourcentage de rétablissement de chaque congénère doit être compris entre 50 % et 150 %. Le pourcentage de rétablissement pour chaque dopage de matrice doit être enregistré et suivi sur une feuille de calcul pour déterminer les effets de matrice possibles dans l'analyse.

- Tous les dix échantillons et à la fin de chaque ensemble d'échantillons, analyser un étalon de vérification continue de l'étalonnage (CCC). Un CCC est un étalon non extrait de milieu de plage analysé comme un échantillon. Le pourcentage de rétablissement de chaque congénère doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le pourcentage de rétablissement pour n'importe quel congénère dans l'étalon CCC se situe en dehors de cette plage, il convient de réinjecter l'étalon CCC dans un délai de 12 h. Si le rétablissement se situe toujours en dehors de la plage après réinjection de l'étalon CCC, l'analyse est arrêtée et une maintenance doit être effectuée sur le système pour le ramener dans des conditions

de fonctionnement optimales. Tous les échantillons injectés avant le dernier étalon CCC qui s'est révélé satisfaisant peuvent être consignés, mais tous les échantillons après l'étalon CCC défectueux doivent être analysés à nouveau avec un nouvel étalonnage.

- d) Le rétablissement du succédané doit être détecté pour chaque échantillon. Le pourcentage de rétablissement de succédané doit être calculé au moyen de la formule suivante:

$$SR = \frac{ms}{10 \text{ } \mu\text{g}} \times 100 \quad (9)$$

où

SR est le rétablissement de succédané, en pourcentage (%);

ms est la masse totale (μg) du succédané mesurée dans la solution d'échantillon finale.

Un rétablissement de succédané acceptable doit se situer entre 70 % et 130 %. Si le rétablissement de succédané pour n'importe quel échantillon se trouve en dehors de ces limites, l'échantillon doit être analysé à nouveau. Si après une nouvelle analyse, le rétablissement de succédané ne s'inscrit pas dans ces limites, l'échantillon doit être à nouveau extrait et à nouveau analysé.

- e) D'après les résultats des cinq étalons (selon le Tableau 5), calculer la réponse moyenne (surface des pics) pour l'étalon interne. La réponse de l'étalon interne (IS) pour chaque échantillon doit être détectée durant toute l'analyse et comparée à la moyenne. Si, à un moment quelconque de l'analyse, la réponse de l'IS fluctue au-dessous de 50 % ou au-dessus de 150 % de la moyenne, on estime que l'échantillon est non maîtrisé et il doit être analysé à nouveau. Si la réponse de l'IS se trouve toujours en dehors de la plage, vérifier les résultats de l'extrait dupliqué. Si les deux résultats se trouvent en dehors de la plage et sont faussés dans le même sens, consigner les données comme étant suspectes en raison des effets de la matrice.
- f) Le passage d'un solvant témoin entre chaque injection est recommandé pour s'assurer qu'il n'y a pas de transfert d'analyte d'un échantillon à un autre. Ceci est particulièrement important lorsque des échantillons comportant des niveaux élevés de décaBDE et/ou de retardateurs de flamme bromés potentiellement perturbateurs sont analysés. À défaut de déterminer que l'instrument est exempt d'analyte contaminant, il peut en résulter des résultats faussement élevés. Il est recommandé de noter que le solvant doit contenir une faible quantité d'agent de silylation (BSA, BSTFA) pour maintenir l'inertie de la doublure de l'injecteur.
- g) Le temps de rétention des analytes ayant une masse d'identification correspondant à BDE-209 et BDE-206 doit se situer à ± 20 s des étalons BDE-209 et BDE-206 utilisés dans les solutions d'étalonnage et la différence de temps de rétention correspondante entre BDE-209 et BDE-206 doit être inférieure à 130 % de la différence entre les étalons BDE-209 et BDE-206 utilisés dans les solutions d'étalonnage afin de confirmer qu'il s'agit bien de BDE-209 et/ou BDE-206. Les pics d'élution en dehors de cette plage ne peuvent pas être identifiés comme des BDE-209 et/ou BDE-206. (Les échantillons contenant décaBDE auront BDE-206 comme nonaBDE dominant.) L'utilisation des temps de rétention comme critère de confirmation est une pratique largement acceptée.

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

Une étude de la limite de détection (LOD) ou de la limite de détection de la méthode (MDL) doit être effectuée avant de réaliser les essais et à chaque fois qu'il y a une modification importante de la méthode ou du type d'instrument. La LOD ou MDL est de façon plus appropriée déterminée expérimentalement en effectuant des mesurages indépendants répétés sur des matrices d'échantillon de bas niveau ou fortifiées (par exemple en plastique) suivant la procédure d'essai complète, comprenant l'extraction. Un minimum de six réplicats et des concentrations d'analyte de 3 à 5 fois la LOD ou MDL estimée doivent être effectués pour cette analyse. La LOD ou MDL totale pour une procédure d'essai complète est déterminée en multipliant l'écart-type des réplicats par un facteur approprié. L'IUPAC

recommande un facteur de 3 pour un minimum de six réplicats, tandis que l'EPA utilise un intervalle de confiance unilatéral avec le multiplicateur égal à la valeur t de Student choisie pour le nombre de réplicats et le niveau de confiance (par exemple $t = 3,36$ pour six réplicats pour un niveau de confiance de 99 %).

- a) Broyer environ 2 g de polymère convenable provenant d'une source pure connue pour ne pas contenir de retardateur de flamme bromé ou d'autres composés pouvant interférer avec l'analyse (par exemple matériau en polyéthylène BCR-681 ou autre).
- b) Peser 100 mg du polymère broyé et les placer dans une nouvelle cartouche d'extraction. Répéter cette étape six fois de plus.
- c) Placer la cartouche d'extraction dans l'appareil d'extraction de Soxhlet.
- d) Doper la cartouche avec 5 µg de chaque congénère d'étalonnage en s'approchant de la concentration de l'étalon ayant la plus faible concentration.
- e) Utiliser la procédure (extraction selon 8.2.3 ou 8.2.4) pour extraire chacun des échantillons. Effectuer l'analyse en conséquence.
- f) Le pourcentage de rétablissement de chaque congénère doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le rétablissement est supérieur ou inférieur à ces limites, l'analyse doit être répétée. Si le rétablissement se situe une deuxième fois en dehors de ces limites, la totalité de la procédure d'extraction et d'analyse doit être répétée.
- g) Chaque congénère doit avoir une valeur LOD ou MDL calculée inférieure ou égale à 100 mg/kg. Si la LOD ou MDL calculée pour l'un quelconque des congénères est supérieure à ces limites, la procédure, l'extraction et l'analyse doivent être répétées pour ce(s) congénère(s).
- h) Les limites de quantification (LOQ) pour chaque congénère doivent être au minimum égales à trois fois la LOD ou MDL respectivement. À la différence de la LOD ou MDL qui ne concerne que la détection, la limite de quantification (LOQ) est une concentration pouvant être quantifiée avec exactitude pour un composé donné.

Si la LOD ou MDL exigée ne peut pas être obtenue, une étape de concentration peut être ajoutée à la procédure d'extraction. Dans la mesure où cette étape de concentration contribue également à l'augmentation de la concentration de résine dans l'extrait, une étape de nettoyage est également recommandée pour chaque échantillon. Cette étape prolonge la durée de vie de la colonne et réduit la fréquence de maintenance des instruments. Si les étapes de concentration et de nettoyage sont utilisées dans l'analyse, il convient de les utiliser également pour les échantillons de LOD ou MDL.

12 Rapport d'essai

Pour les besoins de la présente partie de l'IEC 62321, l'IEC 62321-1:2013, 4.8 (Rapport d'essai), s'applique en plus du point ci-dessous:

- identification des mélanges techniques (s'il y a lieu) utilisés pour l'étalonnage.

Annexe A (informative)

Détermination des PBB et des PBDE dans les polymères par spectrométrie de masse à ions attachés (IAMS)

A.1 Principe

La méthode de spectrométrie de masse à ions attachés (IAMS) est adaptée à l'identification des retardateurs de flamme bromés (BFR), en se fondant sur leur nombre de masse différent et leur motif de répartition d'isotopes différent. Cette méthode permet l'analyse directe d'un échantillon de polymère sans processus de prétraitement antérieur.

NOTE Bien que n'étant pas évaluée de façon spécifique par cette méthode, l'IAMS peut être utilisée de façon similaire pour la détermination des composés de diphenyles tribromés à décabromés (PBB) et de diphenyléthers tribromés à décabromés (PBDE). Les composés de PBB et de PBDE mono et dibromés ne peuvent pas être mesurés exactement par cette technique en raison de leur profil de volatilité.

La méthode de l'IAMS est adaptée à l'analyse rapide qualitative et semi-quantitative du diphenyle décabromé et des mélanges techniques de composés retardateurs de flamme au diphenyléther décabromé, au diphenyléther octabromé et au diphenyléther pentabromé dans la plage comprise entre 100 mg/kg et 2 000 mg/kg et allant jusqu'à 100 000 mg/kg pour le décaBDE. Puisque les isomères ne peuvent pas être identifiés, on ne distingue que les PBB et les PBDE ayant le même nombre de bromes attachés. Pour une analyse de congénère unique, il convient d'utiliser une GC-MS.

A.2 Réactifs et matériaux

- Tétrahydrofurane (qualité GC ou supérieure).
- Air sec (point de rosée inférieur à -50 °C, qualité 3).
- Étalons: se référer à A.5.4 et 8.4.
- Étalon de facteur de réponse de PBDE: se référer au Tableau A.3.
- Étalon interne (IS) dans une matrice de polymère (pour corriger le taux de rétablissement et la fluctuation de l'instrument). L'étalon interne doit être présent dans la matrice de polymère à raison de 0,2 % en poids environ avec un nombre de masse allant jusqu'à 500 et un point d'ébullition du même ordre que celui du DécaBDE. Une résine d'ABS ou de polystyrène contenant du IRGANOX259, (1,6-Hexaméthylènebis[3-(3,5-di-tert-butyle-4-hydroxyphényle)propionate]), CAS: 35074-77-2, Formule: $C_{40}H_{62}O_6$) s'est révélée appropriée.

Tous les réactifs chimiques doivent être soumis à l'essai de contamination et de valeurs témoins avant application.

A.3 Appareils

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- Balance pour analyse avec une exactitude de mesure de 0,000 01 g (0,01 mg).
- Broyage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide.
- Coupelle pour échantillons (réalisée en acier inoxydable, diamètre 4 mm).
- Tenailles (sorte d'outil à main pour couper un échantillon).
- Cuiller à médicaments.
- Pincettes brucelles.
- Tige métallique (diamètre 4 mm environ).

- h) Spectromètre de masse équipé d'une source d'ions attachés («IAMS»). L'équipement d'IAMS est constitué de l'enceinte de réaction d'attachement de Li^+ avec émetteur de Li^+ . De plus, l'IAMS est couplée avec une sonde d'injection directe (DIP) ayant une fonction de chauffage programmé jusqu'à 350 °C. Les molécules d'échantillon thermique désorbé (M) forment des produits d'addition $((\text{M} + \text{Li})^+)$ avec Li^+ dans la chambre de réaction. De l'azote gazeux à environ 50 Pa est introduit dans la chambre de réaction, dont la fonction est de décélérer Li^+ et d'éliminer les énergies en excès des produits d'addition de Li^+ . Dans l'analyse de polymère, puisque les gaz irréductibles de la matrice diminuent la sensibilité de Li^+ , il est souhaitable d'utiliser de l'air sec au lieu de l'azote pour oxyder l'échantillon. Le détecteur spectrométrique de masse doit être capable d'effectuer une détection d'ions sélective et avoir une plage de masses supérieure d'au moins 1 000 m/z. Voir l'Annexe B pour un schéma informatif d'un instrument d'IAMS.

A.4 Échantillonnage

A.4.1 Généralités

L'échantillonnage doit être effectué comme décrit dans l'IEC 62321-2. Sauf indication contraire (par exemple, «...utilisation d'une pince»), un broyage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide est recommandé pour obtenir la réduction de taille spécifiée des particules.

A.4.2 Étape qualitative

L'échantillon est découpé en morceaux en utilisant une tenaille.

A.4.3 Étape semi-quantitative

- L'échantillon doit être broyé en descendant jusqu'à 500 μm de diamètre.
- Les étalons de PBB/PBDE doivent également être broyés de la même manière.

A.5 Procédure

A.5.1 Instructions générales pour l'analyse

- Avant de mesurer l'échantillon, il convient d'optimiser le matériel d'IAMS afin d'observer clairement une intensité d'étalon contenant environ 300 mg/kg de DécaBDE au-dessus du bruit de fond.
- Un rapport signal sur bruit de fond (S/B) avec un m/z 966 supérieur à 10 est exigé.

A.5.2 Préparation des échantillons

A.5.2.1 Généralités

Un mesurage en deux étapes est exécuté. La première étape est qualitative et permet d'identifier le PBB/PBDE en utilisant un mode à balayage complet. Les échantillons comportant des PBB/PBDE détectables à la première étape continuent à la deuxième étape d'analyse quantitative en utilisant le mode SIM.

A.5.2.2 Étape qualitative

- Environ 0,5 mg à 1,5 mg d'échantillon est pressé sur la coupelle pour échantillons en utilisant une tige métallique, de manière à assurer la conductivité thermique.
- Placer la coupelle pour échantillons dans la DIP et l'introduire dans l'instrument.

A.5.2.3 Étape semi-quantitative

- Environ 0,5 mg d'étalon interne avec la matrice A.2 e) est pesé précisément dans la coupelle pour échantillons.

- b) Environ 0,5 mg à 1,5 mg d'étalon broyé est pesé précisément dans la coupelle pour échantillons.
- c) Placer la coupelle pour échantillons dans la DIP et l'introduire dans l'instrument.

NOTE Se référer à l'organigramme (voir l'Annexe E) comme exemple d'applicabilité qualitative et semi-quantitative.

A.5.3 Paramètres de l'instrument

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système d'IAMS spécifique pour obtenir une détermination effective des PBB et des PBDE et satisfaire aux exigences de QC et MDL. Les paramètres suivants (voir le Tableau A.1) se sont révélés appropriés et sont fournis à titre d'exemple:

- a) Dans le cas de l'existence d'interférence dans l'analyse qualitative (mode SCAN) un autre ion isomère relatif des PBB/PBDE doit être applicable pour la quantification utilisant un mesurage en mode SIM.
- b) Il convient de mesurer 1 µg de réactif DécaBDE dans le mode de profil pour vérifier si l'axe de masse s'est décalé. Si l'axe central se situe à $\pm 0,15$ m/z à 966,17 m/z, l'analyse peut être poursuivie. S'il est à plus de $\pm 0,15$, l'analyse doit être interrompue et il convient d'effectuer une adaptation de masse en utilisant du perfluorokérosène avec mode EI.

NOTE Pour obtenir la qualité de données nécessaire pour un spectre de masse de PBB ou PBDE, la résolution de masse minimale est de 1 500 (m/z 966) pour identifier les échantillons ambigus.

- c) Dans l'analyse, il convient de détecter précisément la réponse du détecteur d'octafluoro pentanol (OFP) introduit dans l'instrument en tant que gaz étalon. Si l'intensité des ions d'OFP (m/z 239) descend au-dessous de 50 % de la valeur normale attendue pendant le chauffage de l'échantillon, l'analyse doit être répétée en modifiant la quantité d'échantillon et le rapport de chauffage (par exemple, la quantité d'échantillon est de 0,5 mg, le programme de température commence à 30 °C à 64 °C/min jusqu'à 300 °C (temps de séjour, 2,5 min)). Si l'intensité est toujours inférieure à 50 %, cette méthode ne peut pas être utilisée et la méthode de GC-MS doit être appliquée.

Tableau A.1 – Condition de mesure de l'IAMS

Température de la source d'ions:	220 °C					
Température de la DIP	Pour la résine	30 °C (128 °C/min) 180 °C (64 °C/min) 300 °C (3 min)				
	Pour le réactif	30 °C (128 °C/min) 130 °C (32 °C/min) 180 °C (64 °C/min) 300 °C (1 min)				
Méthode d'ionisation	Ions attachés (Li ⁺)					
Pression d'ionisation	50 Pa avec l'air sec (point de rosée <70 °C)					
Analyse qualitative (SCAN)	Plage de masses: 200 m/z à 1 000 m/z Durée de cycle: 2,5 s/balayage					
Analyse quantitative (Détection d'ions sélectionnés)		Ions détectés (m/z)				
	OFP ^a	239,0				
	Tri-BB	412,8 ^b	414,8 ^c	Tri-BDE	396,8	398,8
	Tétra-BB	492,7	490,7	Tétra-BDE	476,7	474,7
	Penta-BB	570,6	572,6	Penta-BDE	554,6	556,6
	Hexa-BB	650,5	648,5	Hexa-BDE	634,5	632,5
	Hepta-BB	730,4	728,4	Hepta-BDE	714,4	712,4
	Octa-BB	808,4	806,4	Octa-BDE	792,3	794,3
	Nona-BB	886,3	888,3	Nona-BDE	870,3	872,3
	Déca-BB	966,2	964,2	Deca-BDE	950,2	948,2

Temps de séjour	150 ms
^a De l'octafluoropentanol gazeux est utilisé pour détecter la variation de l'intensité de Li ⁺ ^b En gras = ions de quantification. ^c Souligné = ions d'identification.	

A.5.4 Étalons

Les Tableaux A.2 et A.3 présentent les matériaux de référence disponibles dans le commerce utilisés comme étalons (et pour corriger les interférences de la matrice de polymère) et les étalons de facteur de réponse de PBDE considérés comme appropriés à cette analyse.

Tableau A.2 – Exemple de liste de matériaux étalons de référence disponibles dans le commerce considérés comme appropriés à cette analyse

Mélange PBB – PBDE	Nom(s) du ou des composés
NMIJ CRM8108-b, CRM8110-a	Diphényléter décabromé
IRMM ERM590, ERM591	Mélange technique de diphényléter pentabromé, diphényléter octabromé, diphényléter décabromé et diphényle décabromé.

Tableau A.3 – Exemples d'étalons de facteur de réponse de PBDE (c'est-à-dire BDE-WD (Wellington), solution/mélange de congénères de diphényléter polybromé (PBDE))

Nom courant	Nom commercial	Nom chimique	Concentration (µg/ml)
Mono-BDE	BDE-1	2-Diphényléter bromé	1,0
	BDE-3	4-Diphényléter bromé	
Di-BDE	BDE-10	2,6-Diphényléter dibromé	1,0
	BDE-15	4,4'-Diphényléter dibromé	
Tri-BDE	BDE-30	2,4,6-Diphényléter tribromé	1,0
	BDE-37	3,4,4'-Diphényléter tribromé	
Tétra-BDE	BDE-54	2,2',6,6'-Diphényléter tétrabromé	1,0
	BDE-60	2,3,4,4'-Diphényléter tétrabromé	
Penta-BDE	BDE-82	2,2',3,3',4-Diphényléter pentabromé	1,0
	BDE-104	2,2',4,6,6'-Diphényléter pentabromé	
Hexa-BDE	BDE-128	2,2',3,3',4,4'-Diphényléter hexabromé	2,0
	BDE-155	2,2',4,4',6,6'-Diphényléter hexabromé	
Hepta-BDE	BDE-170	2,2',3,3',4,4',5-Diphényléter heptabromé	2,0
	BDE-188	2,2',3,4',5,6,6'-Diphényléter heptabromé	
Octa-BDE	BDE-195	2,2',3,3',4,4',5,6-Diphényléter octabromé	2,0
	BDE-202	2,2',3,3',5,5',6,6'-Diphényléter octabromé	
Nona-BDE	BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Diphényléter nonabromé	5,0
	BDE-208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Diphényléter nonabromé	
Déca-BDE	BDE-209	Diphényléter dodécabromé	5,0

A.5.5 Étalonnage

A.5.5.1 Généralités

Dans la mesure du possible, le solvant utilisé pour les solutions échantillons et étalons doit être le même pour éviter les effets de solvant potentiels.

A.5.5.2 Matériaux étalons

L'utilisation d'étalons internes (voir A.2.e)) avec des points de fusion supérieurs à ceux des analytes cibles (PBB, PBDE) est nécessaire pour éviter les interférences provoquées par la vaporisation de la matrice d'échantillon (par exemple, résine) ou des analytes.

Pour obtenir le même effet de matrice que l'échantillon réel, des matériaux de référence étalons sont considérés comme mieux appropriés pour réaliser une courbe d'étalonnage (étalon). Des matériaux de référence étalons (voir le Tableau A.2) sont utilisés pour l'étalonnage.

Des quantités adéquates d'étalons sont pesées dans chaque coupelle pour échantillons. Des matériaux de référence étalons (voir le Tableau A.2) ayant les concentrations indiquées dans le Tableau A.4 sont utilisés pour l'étalonnage.

Tableau A.4 – Quantités d'étalons

	Matériaux de référence étalons	Quantité IS avec matériau mg	Concentration étalon mg/kg	Quantité étalon mg	Quantité absolue (PBDE) ng
1	CRM-8108-b	0,2	312	0,25	78
2	CRM-8108-b	0,2	312	0,5	156
3	CRM-8110-a	0,2	886	0,35	310
4	CRM-8110-a	0,2	886	0,7	620
5	CRM-8110-a	0,2	886	1,5	1 330

L'étalon interne est utilisé pour la correction de l'erreur d'injection. L'évaluation du facteur ou rapport de réponse est donc effectuée par le quotient A/A_{IS} .

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

L'équation (A.1) est utilisée pour effectuer une régression linéaire:

$$\frac{A}{A_{IS}} \times m_{IS} = ac + b \quad (\text{A.1})$$

où

A est la surface des pics du PBB ou du PBDE dans la solution d'étalonnage;

A_{IS} est la surface des pics de l'étalon interne;

c est la concentration de PBB, PBDE en ng;

m_{IS} est la masse de l'étalon interne, en milligrammes;

NOTE La pratique courante consiste à régler la masse de l'étalon interne à 1 pour les méthodes d'étalon interne, lorsque la quantité et la concentration d'étalons internes ajoutés à l'échantillon et aux étalons avant injection sont les mêmes.

- a* est la pente de la courbe d'étalonnage;
- b* est le segment sur l'axe des ordonnées de la courbe d'étalonnage.

A.6 Calcul de la concentration de PBB et de PBDE

A.6.1 Généralités

Seules les valeurs de PBB et de PBDE détectées doivent être incluses dans une sommation totale. Il est inutile d'inclure les limites de détection dans la sommation pour les analytes non détectés.

NOTE Si l'on observe de grandes quantités de tétrabromobisphénol A (2,3-dibromopropyléther) avec de petites quantités de DécaBDE, on peut distinguer 500 mg/kg de DécaBDE de 1 % ou moins de tétrabromobisphénol A (2,3-dibromopropyléther) en faisant la somme du profil de masse de 1 min à 1 min et 16 s. Si 1 % ou plus de Tétrabromobisphénol A (2,3-dibromopropyléther) est présent, passer à la méthode de GC-MS (voir 8.2).

Dans le cas où l'on ne détecte pas de PBDE ou de PBB dans l'échantillon, la quantité totale de PBDE (ou de PBB) doit être indiquée en fonction du ou des congénères avec les limites de détection les plus élevées de la méthode. Si par exemple la limite de détection de la méthode était de 20 mg/kg pour le décaBB et de 10 mg/kg pour tous les autres PBB, et que l'on n'a pas observé de PBB dans l'échantillon, la quantité totale de PBB doit être rapportée sous la forme <20 mg/kg.

Les analytes détectés au-dessous de la limite de quantification (et au-dessus de la limite de détection) doivent être additionnés en utilisant la limite de quantification pour l'analyte détecté. Si l'on a observé par exemple du décaBB au-dessus de la limite de détection mais au-dessous de la limite de quantification et que la limite de quantification était de 60 mg/kg pour le décaBB et que l'on n'a observé aucun autre PBB au-dessus de la limite de détection dans l'échantillon, la quantité totale de PBB doit être rapportée sous la forme 60 mg/kg.

A.6.2 Calcul

Pour un ajustement linéaire, l'équation prend la forme suivante:

$$y = ax + b \quad (\text{A.2})$$

où

- y* est le facteur ou rapport de réponse ($A/A_{IS} \times m_{IS}$) du congénère dans l'échantillon;
- a* est la pente de la droite s'ajustant le mieux à l'étalonnage obtenu dans l'Équation (A.1);
- x* est le résultat de l'instrument (masse en ng de congénère dans l'extrait);
- b* est le segment sur l'axe des ordonnées de la courbe d'étalonnage.

Pour un ajustement quadratique, l'équation prend la forme suivante:

$$y = ax^2 + bx + c \quad (\text{A.3})$$

où

- y* est le facteur ou rapport de réponse ($A/A_{IS} \times m_{IS}$) du congénère dans l'échantillon;
- a* et *b* sont des constantes correspondant à la courbe s'ajustant le mieux à l'étalonnage;
- x* est la quantité absolue d'analyte en ng;
- c* est le segment de l'axe des ordonnées ou la concentration lorsque le facteur de réponse est égal à 0.

La solution d'étalonnage ou étalon (par exemple ERM EC-590) peut être utilisée pour établir un facteur de réponse moyen pour chaque degré de bromuration pour les PBB et les PBDE.

Le facteur de réponse moyen pour chaque congénère peut alors être utilisé dans le calcul de la concentration mesurée des congénères détectés dans l'échantillon qui ne sont pas inclus.

Le facteur de réponse du déca-BDE par exemple qui est calculé d'après le BDE-WD (Wellington) est présenté dans le Tableau A.5. La concentration finale de PBB ou de PBDE par congénère dans l'échantillon peut être calculée en utilisant l'Équation (A.4).

$$c_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{\text{IS}}} \times m_{\text{IS}} - b \right) \times \left(\frac{1}{a} \right) \times \frac{1000}{m} \times S \quad (\text{A.4})$$

où

c_{final} est la concentration du PBB, du PBDE ou du succédané par congénère dans l'échantillon en µg/g;

A est la surface des pics du DécaBDE dans l'étalon;

A_{IS} est la surface des pics de l'étalon interne;

m_{IS} est la masse de l'étalon interne, en milligrammes;

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

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

m est la masse de l'échantillon, en milligrammes;

S est le facteur de réponse de chaque congénère (se référer au Tableau A.5).

Tableau A.5 – Facteur de réponse pour chaque congénère de PBDE^a

Congénère de PBDE	Ions détectés m/z	Quantité d'injection µg	Facteur de réponse VS DécaBDE
Tri-BDE	412,8	0,2	0,14
Tétra-BDE	492,7	0,2	0,11
Penta-BDE	570,6	0,2	0,21
Hexa-BDE	650,5	0,4	0,32
Hepta-BDE	730,4	0,4	0,56
Octa-BDE	808,4	0,4	0,62
Nona-BDE	886,3	1,0	0,93
Déca-BDE	966,2	0,5	1,00
NOTE Le facteur de réponse VS DécaBDE pour le diphenyle décabromé (DécaBB) est de 0,70. Il peut être déterminé en utilisant un CRM (ERM590, ERM591).			
^a Étalon de référence: BDE-WD (Wellington), solution/mélange de congénères de diphenyléther polybromé (PBDE)			

A.6.3 Estimation d'un spectre ambigu

Lorsque la masse nominale de $m/z = 950$ est détectée, elle présente l'ambiguïté d'être DécaBB ($m/z = 950,17$) ou tétrabromobisphénol A (2,3-dibromopropyléther) (CAS:21850-44-2, $m/z = 950,50$) (voir la Figure A.1). Pour obtenir une identification claire, il convient d'effectuer la procédure suivante:

- mesurer un échantillon ambigu proche de $m/z = 950$ en utilisant une méthode de mode profil.
- l'estimation peut être effectuée à l'aide de la différence entre le motif isotope et le nombre de masse exact des deux composés.
- le nombre de masse exact est constitué par l'intersection obtenue en prolongeant une droite perpendiculaire du centre du pic maximal jusqu'à l'axe de masse (X).

NOTE Si l'on observe de grandes quantités de Tétrabromobisphénol A (2,3-dibromopropyléther) avec de petites quantités de DécaBB, on peut distinguer 500 mg/kg de DécaBB de 1 % ou moins de TétrabromobisphénolA (2,3-dibromopropyléther) en faisant la somme du profil de masse de 1 min à 1 min et 16 s. Si 1 % ou plus de Tétrabromobisphénol A (2,3-dibromopropyléther) est présent, passer à la méthode de GC-MS (8.2).

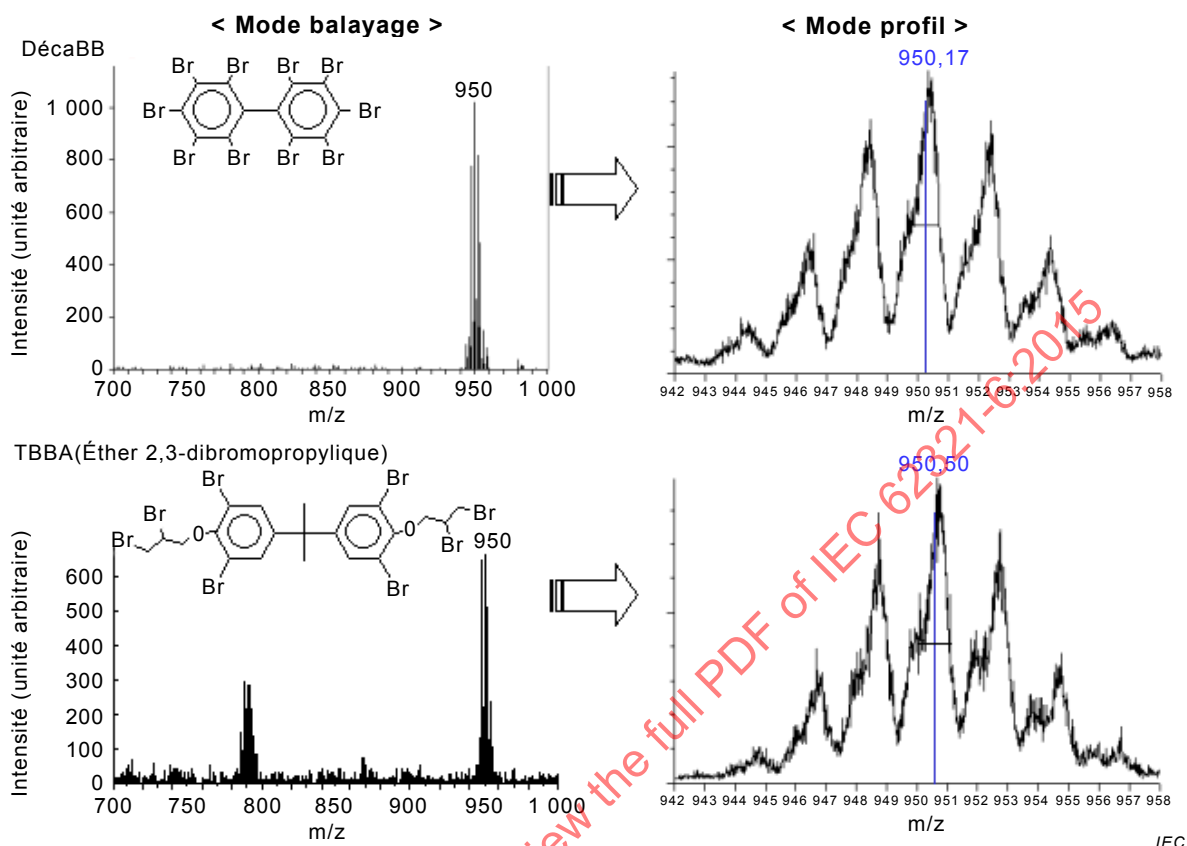


Figure A.1 – Spectres de masse de Déca BB et TBBA obtenus en mode de balayage et mode de profil

Dans le cas où de la paraffine interfère avec l'ion de quantification pour Tétra-, Penta- et Hexa-BDE, en particulier en présence de polypropylène ou de polystyrène, l'identification peut être assurée par la reconnaissance du motif d'isotope de chaque congénère, comme présenté ci-dessous (voir la Figure A.2)

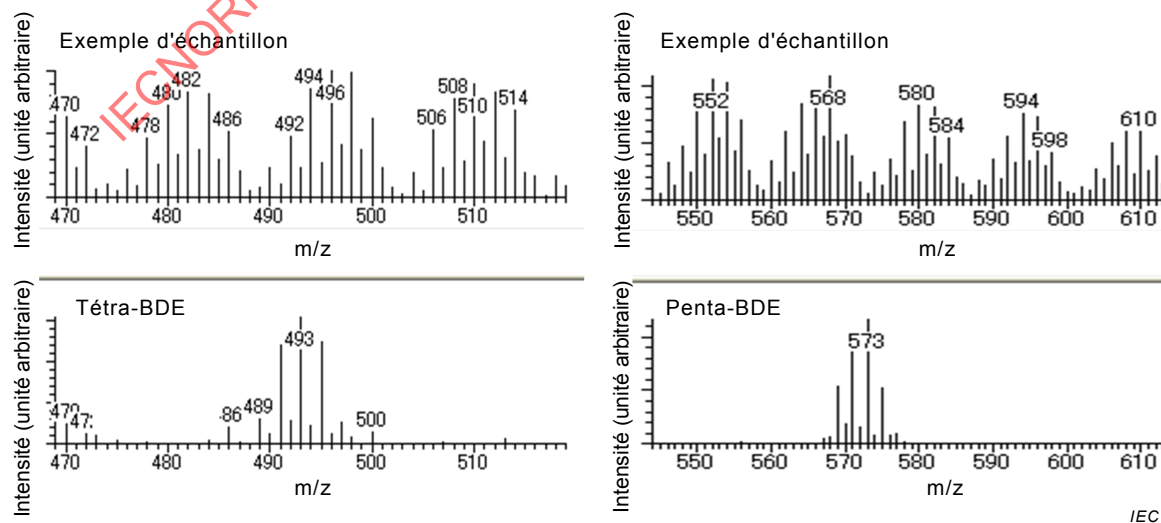


Figure A.2 – Identification de Tétra-BDE et de Penta-BDE par reconnaissance de motif d'isotope

A.7 Justesse

A.7.1 Estimation du seuil

L'estimation globale du seuil par rapport à la conformité avec une limite de concentration admissible maximale < 1 000 mg/kg du total de PBB ou de PBDE d'après les résultats de l'étude interlaboratoire 4B (IIS 4B) est présentée dans le Tableau A.6.

Tableau A.6 – Estimation du seuil IIS4B

ID d'échantillon/type de composé	Estimation de seuil attendue P ou F ^a	Nombre de laboratoires proposant des résultats d'estimation de seuil	Nombre de laboratoires proposant des résultats d'estimation de seuil corrects	Nombre de laboratoires proposant des résultats d'estimation de seuil incorrects
IIS4B-K01 / PBB total	P	7	6	1
IIS4B-K01 / PBDE total	F	7	5	2
IIS4B-L02 / PBB total	P	7	7	0
IIS4B-L02 / PBDE total	P	7	6	1
IIS4B-M03 / PBB total	P	7	6	1
IIS4B-M03 / PBDE total	F	7	5	2
^a Une estimation attendue de seuil de «P» se réfère à un résultat < 1 000 mg/kg et une estimation attendue de seuil de «F» se réfère à un résultat > 1 000 mg/kg.				

A.7.2 Répétabilité et reproductibilité

Lorsque les valeurs de deux 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 pendant une courte durée, se situent dans la plage des valeurs moyennes citées dans le Tableau A.7 ci-dessous, la différence absolue entre les deux résultats d'essai obtenus ne dépassera pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 4B (IIS 4B) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans des laboratoires différents par des opérateurs différents utilisant des matériels différents, se situent dans la plage des valeurs citées dans le Tableau A.7 ci-dessous, la différence absolue entre les deux résultats ne sera pas supérieure à la limite de reproductibilité R par analyse statistique des résultats de l'étude interlaboratoire 4B (IIS 4B) dans plus de 5 % des cas.

Tableau A.7 – Répétabilité et reproductibilité IIS4B

Paramètre	Valeur moyenne [mg/kg]	<i>r</i> [mg/kg]	<i>R</i> [mg/kg]
PBDE total	1 026	303,5	421,4
PBDE total	4 844	519,8	2 010,0
HexaBDE	66	76,7	431,7
HexaBDE	333	53,9	75,6
HeptaBDE	390	129,8	222,3
HeptaBDE	1 869	512,6	818,7
OctaBDE	457	124,7	316,6
OctaBDE	1 921	295,5	1 205,9
NonaBDE	165	39,3	254,4
NonaBDE	518	261,0	964,1
DécaBDE	2	2,9	16,6
DécaBDE	109	25,2	75,9

Se référer également à l'Annexe F pour les données de base.

NOTE L'utilisation de l'étalon interne (par exemple, décrit dans l'Article A.2 et en A.5.2.3, A.5.5 et A.6.2) n'a pas été incluse dans l'IIS4B. Bien que n'étant pas utilisée dans l'IIS4B, on s'attend à ce que l'inclusion d'un étalon interne comme décrit dans la présente annexe améliore la répétabilité et la reproductibilité de la méthode de l'IAMS.

A.8 Assurance qualité et contrôle de la qualité

A.8.1 Sensibilité

La sensibilité des instruments doit être confirmée par le rapport S/N de 1 µg de déca-BDE (S/B ≥ 30).

Une forte concentration (500 µg/ml) de déca-BDE (BDE-209) est nécessaire.

NOTE Cette concentration peut être obtenue en dissolvant un réactif décaBDE (> 98 %) dans du tétrahydrofurane, car aucune solution du commerce avec une forte concentration n'est disponible.

A.8.2 Rétablissement

- On mesure 2 µl d'une solution de déca-BDE (500 µg/ml) avec chaque séquence selon les conditions d'essai des instruments énumérées dans le Tableau A.1.
- Environ 1 mg de matériaux de référence certifiés (CRM) (par exemple NMIJ CRM8108-a) est mesuré avec chaque séquence selon les conditions d'essai des instruments énumérées dans le Tableau A.1.
- Le rétablissement est obtenu au moyen des formules suivantes:

$$C_m = \frac{A_{RM}}{A_S} \times \frac{1000}{m} \quad (\text{A.5})$$

$$R = \frac{C_m}{C} \times 100 \quad (\text{A.6})$$

où

C_m est la concentration de déca-BDE obtenue par mesurage de CRM en mg/kg;

A_{RM} est la surface des pics du DécaBDE dans le CRM;

A_S est la surface des pics du DécaBDE dans la solution;

m est la masse de CRM, en milligrammes;

R est le rétablissement de déca-BDE en %;

C est la concentration de déca-BDE dans la valeur certifiée de CRM en mg/kg.

Le pourcentage de rétablissement de chaque congénère doit être compris entre 50 % et 150 %. Le pourcentage de rétablissement pour chaque dopage de matrice doit être enregistré et suivi sur une feuille de calcul pour déterminer les effets de matrice possibles dans l'analyse.

Tous les dix échantillons et à la fin de chaque ensemble d'échantillons, analyser un étalon de vérification continue de l'étalonnage (CCC). Un CCC est un étalon de milieu de plage analysé comme un échantillon. Le pourcentage de rétablissement doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le pourcentage de rétablissement pour n'importe quel congénère dans l'étalon CCC se situe en dehors de cette plage, il convient de réinjecter l'étalon CCC dans un délai de 12 h. Si le rétablissement se situe toujours en dehors de la plage après réinjection de l'étalon CCC, l'analyse est arrêtée et une maintenance doit être effectuée sur le système pour le ramener dans des conditions de fonctionnement optimales. Tous les échantillons injectés avant le dernier étalon CCC qui s'est révélé satisfaisant peuvent être consignés, mais tous les échantillons après l'étalon CCC défectueux doivent être analysés à nouveau avec un nouvel étalonnage.

A.8.3 Essai témoin

Une cuvette témoin doit être mesurée en fonction des conditions d'essai des instruments énumérées dans le Tableau A.1. Si le résultat est supérieur à 30 mg/kg, il convient d'effectuer une maintenance appropriée (nettoyage) du matériel, ainsi qu'une nouvelle mesure de la cuvette témoin donnant des résultats acceptables, avant de recueillir les données d'échantillons.

A.8.4 Limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ)

Une étude des limites de détection (LOD) doit être effectuée avant de réaliser cet essai et à chaque fois qu'il y a une modification importante de la méthode ou du type d'instrument. Les MDL sont définies comme la concentration minimale d'une substance pouvant être mesurée et consignée avec une confiance de 99 %, à partir de laquelle une détection qualitative d'un échantillon est autorisée dans une matrice donnée concernant l'analyte. La MDL est obtenue en calculant l'écart-type pour un minimum de sept analyses répétées. L'écart-type est ensuite multiplié par la valeur t de Student pour le nombre total de réplicats (n) pour $n-1$ degrés de liberté.

Il convient que toutes les analyses utilisées pour calculer une MDL soient réalisées consécutivement.

- Broyer environ 2 g de polymère convenable provenant d'une source pure connue pour ne pas contenir de retardateur de flamme bromé ou d'autres composés pouvant interférer avec l'analyse (par exemple matériau en polystyrène CRM8108-a ou autre).
- Analyser chacun des échantillons en fonction des conditions d'essai des instruments énumérées dans le Tableau A.1. Le pourcentage de rétablissement de chaque congénère doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le rétablissement est supérieur ou inférieur à ces limites, l'analyse doit être répétée.
- Un congénère de Déca-BDE doit avoir une MDL calculée inférieure ou égale à 100 mg/kg. Si la LOD calculée est supérieure à ces limites, la procédure doit être répétée.

A.9 Rapport d'essai

Pour les besoins de la présente partie de l'IEC 62321, l'IEC 62321-1: 2013, 4.8 (Rapport d'essai) s'applique, en plus du point ci-dessous:

- identification des mélanges techniques (s'il y a lieu) utilisés pour l'étalonnage.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-6:2015