

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL STANDARD

NORME HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 8: Phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry
(GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal
desorption accessory (Py/TD-GC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 8: Analyse des phtalates dans les polymères par chromatographie en
phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS), chromatographie en phase
gazeuse-spectrométrie de masse par pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-GC-MS)**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2017 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 20 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in 16 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

65 000 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 20 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 16 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

65 000 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 8: Phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry
(GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal
desorption accessory (Py/TD-GC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 8: Analyse des phtalates dans les polymères par chromatographie en
phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS), chromatographie en phase
gazeuse-spectrométrie de masse par pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-GC-MS)**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 31.020; 71.040.50

ISBN 978-2-8322-4144-8

**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 abbreviated terms	10
3.1 Terms and definitions.....	10
3.2 Abbreviated terms.....	10
4 Principle	11
5 Reagents and materials	11
5.1 GC-MS method	11
5.2 Py/TD-GC-MS method	12
6 Apparatus.....	12
6.1 GC-MS method	12
6.2 Py/TD-GC-MS method	13
7 Sampling	14
7.1 General.....	14
7.2 GC-MS method	14
7.3 Py/TD-GC-MS method	14
8 Procedure.....	14
8.1 General instructions for the analysis.....	14
8.1.1 Overview	14
8.1.2 GC-MS method.....	14
8.1.3 Py/TD-GC-MS method.....	14
8.2 Sample preparation.....	15
8.2.1 GC-MS method	15
8.2.2 Py/TD-GC-MS method	16
8.3 Instrumental parameters	16
8.3.1 GC-MS method.....	16
8.3.2 Py/TD-GC-MS method	18
8.4 Calibrants	18
8.5 Calibration	19
8.5.1 GC-MS method.....	19
8.5.2 Py/TD-GC-MS method	20
9 Calculation of phthalate concentration	21
9.1 GC-MS method	21
9.2 Py/TD-GC-MS method	22
10 Precision	23
10.1 GC-MS method	23
10.1.1 Threshold judgement	23
10.1.2 Repeatability and reproducibility	24
10.2 Py/TD-GC-MS method	25
10.2.1 Screening judgement.....	25
10.2.2 Repeatability and reproducibility	26
11 Quality assurance and control	27
11.1 General.....	27

11.2	GC-MS method	27
11.2.1	Performance	27
11.2.2	Limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ)	28
11.3	Py/TD-GC-MS method	29
11.3.1	Sensitivity	29
11.3.2	Blank test	29
11.3.3	Limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ)	29
12	Test report	30
Annex A (informative) Determination of phthalates in polymers by ion attachment mass spectrometry (IAMS)		31
A.1	Principle	31
A.2	Reagents and materials	31
A.3	Apparatus	31
A.4	Sampling	32
A.5	Procedure	32
A.5.1	General instructions for the analysis	32
A.5.2	Sample preparation	32
A.5.3	Instrumental parameters	33
A.5.4	Calibrants	34
A.5.5	Calibration	34
A.6	Calculation of phthalates concentration	35
A.7	Quality assurance and control	35
A.7.1	General	35
A.7.2	Sensitivity	35
A.7.3	Recovery	35
A.7.4	Blank test	36
A.7.5	Limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ)	37
A.8	Test report	37
Annex B (informative) Determination of phthalates in polymers by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS)		38
B.1	Principle	38
B.2	Reagents and materials	38
B.3	Apparatus	38
B.4	Sampling	39
B.5	Procedure	39
B.5.1	General instructions for the analysis	39
B.5.2	Sample preparation	39
B.5.3	Instrumental parameters	40
B.5.4	Calibrants	42
B.5.5	Calibration	42
B.6	Calculation of phthalates concentration	43
B.7	Quality assurance and control	44
B.7.1	General	44
B.7.2	Performance	44
B.7.3	Limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ)	44
B.8	Test report	45

Annex C (informative) Examples of chromatograms at suggested conditions	46
C.1 GC-MS method	46
C.2 Py/TD-GC-MS method	47
C.3 LC-MS method	47
C.4 IAMS method	48
Annex D (informative) Verification of the EGA thermal desorption zone	51
Annex E (informative) Example of IAMS and Py/TD-GC-MS instruments	52
Annex F (informative) Example of false positive detection of phthalates	54
Annex G (informative) Examples of sample preparation for quantitative analysis of phthalates by GC-MS	55
G.1 General	55
G.2 Soxhlet extraction of phthalates using proper organic solvents	55
Annex H (informative) Extraction of phthalates by dissolution in THF using sonication and precipitation of polymer matrix	58
Annex I (informative) Commercially available reference materials considered suitable for GC-MS and Py/TD-GC-MS	60
I.1 GC-MS	60
I.2 Py/TD-GC-MS	60
Annex J (informative) Commercially available capillary columns considered suitable for GC-MS and Py-GC-MS	62
Annex K (informative) Labware cleaning procedure for phthalate testing	63
K.1 With the use of a furnace (non-volumetric glassware only)	63
K.2 Without the use of a furnace (glassware and plastic-ware)	63
K.3 Estimation of cleanness of the inner areas of volumetric glassware	64
Annex L (informative) Results of international inter-laboratory study 5	65
Annex M (informative) Sample analysis sequence	70
M.1 GC-MS	70
Annex N (informative) Flow chart	71
Bibliography	72
Figure C.1 – Total ion current chromatogram of each phthalate (10 µg/ml, 1 µl, splitless)	46
Figure C.2 – Extracted ion chromatogram of DINP (10 µg/ml, 1 µl, splitless)	46
Figure C.3 – Extracted ion chromatogram of DIDP (10 µg/ml, 1 µl, splitless)	47
Figure C.4 – Total ion current chromatogram of 100 µg/ml of phthalate mixture by Py/TD-GC-MS	47
Figure C.5 – Total ion current chromatogram of 5 µg/ml of phthalate mixture by LC-MS	48
Figure C.6 – Mass spectrum of each phthalate by IAMS	49
Figure C.7 – Total ion current chromatogram of each absolute amount (0,08 µg) of phthalate mixture by IAMS	50
Figure C.8 – Total ion current chromatogram of approximately 0,3 mg of PVC which contains 300 mg/kg of each phthalate mixture by IAMS (Absolute amount: 0,09 µg)	50
Figure D.1 – Example of EGA thermogram of a PVC sample containing phthalates	51
Figure E.1 – Example of IAMS instrument	52
Figure E.2 – Example of Py/TD-GC-MS instrument	53
Figure F.1 – Typical laboratory wares made of plastic materials that may cause phthalate contamination	54

Figure F.2 – Example of a chromatogram of a blank solvent (THF) in a plastic bottle showing DEHP contamination.....	54
Figure G.1 – Recovery ratios of Di-(2-ethylhexyl) phthalate using Soxhlet extraction with different organic solvents.....	57
Figure G.2 – Comparison of recovery ratios of phthalates using different extracting conditions	57
Figure I.1 – Sample preparation of reference materials	61
Figure N.1 – Flow chart for screening step and quantitative step	71
Table 1 – Measurement condition of GC-MS	17
Table 2 – Reference masses for the quantification of each phthalate	17
Table 3 – Measurement condition of Py/TD-GC-MS	18
Table 4 – Calibration standard solution of phthalates	19
Table 5 – IIS5 Threshold judgement.....	23
Table 6 – IIS5 Repeatability and reproducibility	24
Table 7 – IIS5 screening and threshold judgement.....	25
Table 8 – IIS5 Repeatability and reproducibility	26
Table A.1 – Measurement condition of IAMS.....	34
Table A.2 – Certified value of constituent phthalates in KRISS CRM 113-03-006	36
Table B.1 – Measurement condition of LC-MS	42
Table B.2 – Standard stock solution concentrations	43
Table G.1 – Recovery ratios of phthalates according to different Soxhlet extraction times (extracting solvent: n-hexane)	56
Table H.1 – Comparison of the efficiency of the sample preparation method of dissolution in THF using sonication and precipitation of polymeric matrix with that of Soxhlet extraction for soluble sample	58
Table H.2 – Comparison of the efficiency of the sample preparation method of dissolution in THF using sonication and precipitation of polymeric matrix with that of Soxhlet extraction for insoluble samples	59
Table I.1 – Example list of commercially available reference solutions considered suitable for GC-MS	60
Table I.2 – Example list of commercially available reference materials considered suitable for Py/TD-GC-MS.....	61
Table J.1 – Example list of commercially available capillary columns considered suitable for GC-MS and Py-GC-MS analysis	62
Table L.1 – Statistical data for Py/TD-GC-MS	65
Table L.2 – Statistical data for GC-MS	67
Table L.3 – Statistical data for IAMS	68
Table L.4 – Statistical Data For LC-MS	69
Table M.1 – Sample analysis sequence for GC-MS analysis	70
Table M.2 – Sample analysis sequence for Py/TD-GC-MS analysis	70

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 8: Phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS)

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 62321-8 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 text of this International Standard is based on the following documents:

CDV	Report on voting
111/416/CDV	111/430/RVC

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

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

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

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC website 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.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

INTRODUCTION

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

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

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

This first edition of IEC 62321-8 introduces a new part in the IEC 62321 series.

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 8: Phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS)

1 Scope

This part of IEC 62321 specifies two normative and two informative techniques for the determination of di-isobutyl phthalate (DIBP), di-n-butyl phthalate (DBP), benzylbutyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), di-n-octyl phthalate (DNOP), di-isononyl phthalate (DINP) and di-iso-decyl phthalate (DIDP) in polymers of electrotechnical products.

Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-mass spectrometry (Py/TD-GC-MS) techniques are described in the normative part of this document.

The GC-MS method is considered the referee technique for the quantitative determination of DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP in the range of 50 mg/kg to 2 000 mg/kg.

The GC-MS coupled with a pyrolyzer/thermal desorption (TD) accessory is suitable for screening and semi-quantitative analysis of DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, and DIDP in polymers that are used as parts of the electrotechnical products in the range of 100 mg/kg to 2 000 mg/kg.

The IAMS technique is suitable for screening and semi-quantitative analysis of DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, and DIDP. Determination of DBP and DIBP, DEHP and DNOP by IAMS has not been established due to peak and mass spectral resolution limitations.

The LC-MS technique is limited to the determination of BBP, DEHP, DNOP, DINP, and DIDP. Determination of DBP and DIBP by LC-MS has not been established due to peak and mass spectral resolution limitations.

A flow chart depicting how the normative Py/TD-GC-MS and GC-MS methods and informative methods using ion attachment mass spectrometry (IAMS) coupled with direct injection probe (DIP) and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) can be used are provided in annexes of this document.

These four test methods have been evaluated by the test of PE (polyethylene) and PVC (polyvinyl chloride) materials containing individual phthalates between ~450 mg/kg to 30 000 mg/kg as depicted in the normative and informative parts of this document. The use of the four methods described in this document for other polymer types, phthalate compounds or concentration ranges other than those specified above has not been specifically evaluated.

2 Normative references

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

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

3 Terms, definitions and abbreviated terms

3.1 Terms and definitions

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

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

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

3.1.1

screening

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

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

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

3.1.2

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 %

[SOURCE: IEC 62321-6:2015, 3.1.1]

3.1.3

calibrant

calibration standard

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

3.2 Abbreviated terms

ACN	Acetonitrile
BBP	Benzyl butyl phthalate
BSA	N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide
BSTFA	N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
CRM	Certified reference material
DBP	Di-n-butyl phthalate
DEHP	Di-(2-ethylhexyl) phthalate
DIBP	Di-isobutyl phthalate
DIDP	Di-iso-decyl phthalate
DINP	Di-isononyl phthalate
DIP	Direct injection probe
DNOP	Di-n-octyl phthalate
EGA	Evolved gas analysis
EI	Electron ionization
GC-MS	Gas chromatography – mass spectrometry

IAMS	Ion attachment mass spectrometry
IS	Internal standard
LC-MS	Liquid chromatography – mass spectrometry
LOD	Limit of detection
LOQ	Limit of quantification
MDL	Method detection limit
PVC	Polyvinyl chloride
Py	Pyrolyzer
QC	Quality control
SIM	Selected ion monitoring
TD	Thermal desorption
THF	Tetrahydrofuran

4 Principle

In the GC-MS method, DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP are quantitatively determined using ultrasonic dissolution and precipitation of the sample matrix or Soxhlet extraction from polymers with separation by gas chromatography separation and mass spectrometry detection.

The Py/TD-GC-MS uses gas chromatography-mass spectrometry coupled with a pyrolyzer/thermal desorption accessory to screen for the presence of DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP in polymeric materials. The polymer sample is directly introduced into the pyrolyzer/thermal desorption accessory to thermally extract phthalates from the polymer using a specified heating programme. Thermally desorbed phthalates are then transferred to the gas chromatograph, separated by a capillary column and detected by a mass spectrometer. The respective phthalates are identified based on the retention times, m/z (quantitative and confirmation ions) and ion ratios. A SIM mode is used to improve the limits of detection. A one-point calibration is applied for screening and semi-quantitative analysis of phthalates in the sample.

NOTE A full scan run using a total ion current ("full scan") MS method for each sample can be used in order to check for the existence of negative matrix interference from other additives in the polymer. Negative matrix interference causes ion suppression which provides lower concentration results. Scan/SIM measurement (simultaneous measurements) is also applicable.

5 Reagents and materials

5.1 GC-MS method

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

- ACN (HPLC grade);
- THF (GC grade or higher);
- n-Hexane (GC grade or higher);
- helium (purity of greater than a volume fraction of 99,999 %);
- calibrants: refer to 8.4;
- surrogate and internal standards:
 - surrogate standard used to monitor analytes recovery according to 8.2.1.1, 8.2.1.3, and 8.5.1.1, for example dibutyl phthalate-3,4,5,6- d_4 or di-(2-ethylhexyl)phthalate-3,4,5,6- d_4 standard;

- internal standard used to correct for injection errors, according to 8.2.1.1 and 8.5.1.2, for example anthracene-d₁₀ or benzyl benzoate.

The standards are acceptable when using a quadruple-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. Deuterium substituted DBP and DEHP are recommended for specified phthalates.

NOTE Commercially available surrogates and internal standards are listed in Annex I.

5.2 Py/TD-GC-MS method

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

- a) helium (purity of greater than a volume fraction of 99,999 %);
- b) reference polymer materials:
 - one contains approximately 100 mg/kg and the other 1 000 mg/kg of phthalates;
- c) blank polymer material (no phthalates shall be included).

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

- d) n-hexane for preparing the phthalate standard solution (GC grade or higher);
- e) THF, or a solvent suitable for preparing the polymer sample (GC grade or higher).

NOTE Commercially available reference materials are listed in Annex I.

6 Apparatus

6.1 GC-MS method

The following items shall be used for the analysis:

- a) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 1 g;
- b) cryogenic grinding/milling with liquid N₂ cooling;
- c) 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml volumetric flasks;
- d) Soxhlet extractors:
 - 30 ml Soxhlet extractors;
 - 250 ml round-bottomed flask;
 - ground-in stopper NS 29/32;
 - Dimroth condenser NS 29/32;
 - boiling stones (e.g. glass pearls or Raschig rings);
- e) extraction thimble (cellulose 30 ml, ID 22 mm, height 80 mm);
- f) glass wool (for extraction thimble);
- g) ultrasonic bath;
- h) deactivated injector liner (for GC-MS);
- i) heating jackets;
- j) funnels;
- k) aluminium foil;
- l) cork rings;
- m) 0,45 µm PTFE filter;
- n) microlitre syringe or automatic pipettes;

- o) rotary evaporator with vacuum capability;
- p) Pasteur pipettes;
- q) 1,5 ml sample vials and a screw cap with polytetrafluoroethylene (PTFE) gasket or, depending on the analytical system, a comparable sample receptacle;
- r) mini-shaker (also known as vortexer or vortex mixer);
- s) a gas chromatograph – mass spectrometer, split/splitless inlet and a programmable temperature controlled oven. The mass spectrometer shall be able to perform selected ion monitoring (SIM) and a total ion current (“full scan”). The ionization box shall be treated for chemical stability, and controlled at 230 °C. A 70 eV energy shall be applied in electron ionization (EI) mode.

The use of an autosampler is strongly recommended to ensure repeatability.

- t) a capillary column.

NOTE A liquid phase 100 % dimethyl polysiloxane or 5 % diphenyl, 95 % dimethyl polysiloxane has been found suitable. The preferred column dimension length is 30 m, internal diameter is 0,25 mm, and the film thickness is 0,25 µm (see Annex J).

6.2 Py/TD-GC-MS method

The following items shall be used for the analysis:

- a) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 01 g (0,01 mg)
- b) cryogenic grinding/milling with liquid N₂ cooling;
- c) nipper (a hand tool for cutting samples);
- d) micro spatula;
- e) tweezers;
- f) cutter;
- g) file;
- h) micro puncher;
- i) deactivated glass wool;
- j) microlitre syringe or automated pipettes;
- k) a gas chromatograph – mass spectrometer equipped with pyrolyzer/thermal desorption accessory, a split/splitless inlet and a programmable temperature controlled oven. The mass spectrometer shall be able to perform selected ion monitoring (SIM) and a total ion current (“full scan”). The ionization box shall be treated for chemical stability, and controlled at 230 °C. A 70 eV energy shall be applied in electron ionization (EI) mode.

The use of an auto-sampler is strongly recommended to ensure repeatability.

NOTE 1 For example, the ion box is heated in a furnace at 400 °C for 1 h for the treatment of chemical stability.

- l) the pyrolyzer/thermal desorption accessory shall be capable of a temperature rise of 1 °C to 100 °C per minute across a temperature range from 40 °C to 500 °C. The pyrolyzer/thermal desorption sample cup shall be treated for chemical stability, be capable of accommodating both liquid and solid samples and maintaining the interface between the pyrolyzer/ thermal desorption unit and the gas chromatograph inlet up to 400 °C.
- m) capillary column.

NOTE 2 A liquid phase 100 % dimethyl polysiloxane or 5 % diphenyl, 95 % dimethyl polysiloxane has been found suitable. The preferred column dimension length is 15 m or 30 m, the internal diameter is 0,25 mm, and the film thickness is 0,25 µm to 0,05 µm (see Annex J).

7 Sampling

7.1 General

As described in IEC 62321-2 unless otherwise indicated (e.g. “using a nipper.”), cryogenic grinding/milling with liquid nitrogen cooling shall be performed.

7.2 GC-MS method

The sample shall be ground to pass through a 500 µm sieve before extraction. Cryogenic grinding/milling with liquid N₂ cooling is strongly recommended. Reference polymer materials shall be similarly ground.

7.3 Py/TD-GC-MS method

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

NOTE See GC-MS method in 7.1 for the preparation of grinding/milling sample.

8 Procedure

8.1 General instructions for the analysis

8.1.1 Overview

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

See Annex K for guidance regarding labware cleaning procedures for phthalate testing and Annex M for recommended sample analysis sequence.

8.1.2 GC-MS method

The following general instructions shall be followed.

- a) In order to reduce blank values, ensure the cleanliness of all glass equipment. Glass wool (6.1 f)) shall be deactivated at 450 °C for at least 30 min before use.
- b) If the amount of phthalates in the sample 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.

8.1.3 Py/TD-GC-MS method

The following general instructions shall be followed.

- a) After analysis of test samples with high analyte concentration, blank samples should be analysed until the background level of individual phthalates is decreased to 30 mg/kg or less.

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

- b) In order to reduce blank values, ensure the cleanliness of all tools used in sample preparation.
- c) When matrix effects cause severe ion suppression of the target analytes, standard addition should be chosen as a calibration method.

8.2 Sample preparation

8.2.1 GC-MS method

8.2.1.1 Stock solution

The following stock solutions shall be prepared.

- Deuterated surrogate standard (to monitor analyte recovery): 1 000 µg/ml in an organic solvent (e.g. dibutyl phthalate-3,4,5,6-d₄ or di-(2-ethylhexyl)phthalate-3,4,5,6-d₄).
- Internal standard (to correct for injection error): 1 000 µg/ml in n-hexane (e.g. anthracene-d₁₀ or benzyl benzoate).
- Phthalate (DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP) solution: 1 000 µg/ml in n-hexane.
- Phthalate (DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP) spiking solution: 100 mg/l in n-hexane.
- Internal standard solution (100 µg/ml of anthracene-d₁₀ or benzyl benzoate): Transfer 1,0 ml of internal standard (8.2.1.1 b)) solution (1 000 µg/ml) into a 10 ml volumetric flask and fill with solvent up to the mark.

8.2.1.2 Pre-extraction of the Soxhlet extractors

To clean the Soxhlet extractors (6.1 d)), a 2 h pre-extraction is carried out with 70 ml of n-hexane. The washing solvent is discarded.

8.2.1.3 Extraction

The following steps shall be followed for sample extraction.

- Quantitatively transfer 500 ± 10 mg of the sample into a cellulose extraction thimble for Soxhlet extraction. Record the mass to the nearest 0,1 mg.
- Allow the sample to be transferred through a funnel into the extraction thimble. To ensure a quantitative transfer, the funnel should be rinsed with approximately 10 ml of n-hexane.
- 10 µl of the surrogate standard (8.2.1.1 a)) (1 000 µg/ml) is added.
- Cover the thimble with glass wool to prevent the sample from floating.
- Approximately 120 ml of n-hexane is used for extraction under reflux. Allow the sample to be extracted for at least six hours with 6 to 8 cycles per hour. Shorter extraction time may result in lower recoveries of the analytes.
- After six hours of reflux, concentrate the extract to about 10 ml using rotary evaporation under vacuum (or similar process), and then dilute with n-hexane to 50 ml.

8.2.1.4 Alternative extraction procedures for soluble polymers

For a THF soluble polymer sample (e.g. PVC), the following alternative extraction procedure may be applied.

- Weigh (300 ± 10) mg of sample and transfer it into a 40 ml vial. Record the mass to the nearest 0,1 mg.
- Transfer 10 ml of THF and 10 µl of the surrogate standard (8.2.1.1 a)) (1 000 µg/ml) to the vial, and record the weight of the mixture.
- Tightly cap the sample vial. Place it in an ultrasonic bath (6.1 g)) and sonicate for 30 min to 60 min until the sample has dissolved. A small piece of adhesive tape may be used to prevent the cap from loosening due to vibration.
- After the sample has dissolved, allow the vial to cool to ambient temperature and record the weight. Verify that the weight is the same as recorded in step b) above.
- Accurately add 20 ml of ACN dropwise into the vial to precipitate the sample matrix.

- f) Allow the resulting extracted solution to stand at room temperature for 30 min (the polymeric material will precipitate resulting in sedimentation at the bottom of the vial).
- g) Allow the polymer to settle or filter the mixture through a 0,45 µm PTFE membrane.

8.2.1.5 Addition of the internal standard (IS)

- a) Transfer a 1 ml portion of the extract (8.2.1.3 f) and 8.2.1.4 g)) into a 2 ml GC sample/autosampler vial with PTFE coated seal, Add 10 µl of internal standard solution (8.2.1.1.e)) to the sample vial and cap the vial. Invert the vial manually two times to mix.
- b) Inject 1 µl of the sample solution into the GC-MS and analyse it according to the parameters described in Table 1.

8.2.2 Py/TD-GC-MS method

8.2.2.1 Polymer sample

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

8.2.2.2 Reference polymer materials or stock solution

Reference polymer materials are recommended for the calibration and sensitivity check. A thinly stretched reference polymer sheet or film would be particularly convenient. When reference polymer materials are not available, the following stock solutions are to be prepared.

- a) PVC solution: Dissolve a PVC polymer using a suitable solvent such as THF in a concentration of 50 mg/ml.
- b) Standard mixture solution: Prepare a standard mixture solution containing DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP in n-hexane at a concentration of 100 µg/ml.

NOTE See Annex I.

8.3 Instrumental parameters

8.3.1 GC-MS method

Different conditions may be necessary to optimize a specific GC-MS system to achieve effective separation of each phthalate and meet the QC and limits of detection (LOD) requirements.

The following parameters have been found suitable and are provided as an example (see Table 1 and Table 2).

Table 1 – Measurement condition of GC-MS

GC	
Injection volume	1,0 µl
Column	Non-polar (phenyl-arylene-polymer equivalent to 5 % diphenyl-dimethyl-polysiloxane), length 30 m; internal diameter 0,25 mm; film thickness 0,25 µm (See Annex J)
Injector liner	4 mm single bottom taper glass liner with glass wool at bottom (deactivated)
Injection port temperature	250 °C
Column temperature	80 °C to 110 °C (0,5 min) → (20 °C/min) → 280 °C (1min) → (20 °C/min) → 320 °C (5 min)
Injection mode	Splitless
Carrier gas	Helium (5.1.d)), 1,5 ml/min, constant flow
Transfer line	280 °C, direct
MS	
Ion source temperature	230 °C
Electron ionization (EI)	70 eV
Quad	150 °C
Dwell time	50 ms
Scan range	50 m/z to 1 000 m/z

NOTE 1 Additional deactivation of a purchased deactivated injector liner (6.1.h)) can be performed. 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.

NOTE 2 To achieve the required data quality for each phthalate GC peak, 3 to 4 scans of the quantification ions selected are 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 50 ms per ion. By default, some software sets the dwell time as a function of the scan rate. The analysis of each phthalate is carried out in SIM mode with the mass traces given in Table 2. These have been found suitable and are provided as examples.

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

Table 2 – Reference masses for the quantification of each phthalate

Compound name	Ions (m/z) monitored in the extract		
	Quantification ion	Confirmation ion-1	Confirmation ion-2
DBP-3,4,5,6-d ₄	153	227	-
DEHP-3,4,5,6-d ₄	153	171	-
Anthracene-d ₁₀	188	94	160
Benzyl benzoate	105	194	212
DIBP	223	205	149
DBP	223	205	149
BBP	206	91	149
DEHP	279	167	149
DNOP	279	167	149
DINP	293	167	149
DIDP	307	167	149

8.3.2 Py/TD-GC-MS method

Different conditions may be necessary to optimize a specific Py/TD-GC-MS system to achieve effective separation of each phthalate and meet the QC and limits of detection (LOD) requirements. The following parameters have been found suitable and are provided as an example (see Table 3).

Table 3 – Measurement condition of Py/TD-GC-MS

Pyrolyzer				
Furnace temperature	200 °C → 20 °C/min → 300 °C →5 °C/min → 340°C (1 min)			
Interface temperature	300 °C (interface temperature control mode: manual)			
GC				
Column	100% Dimethyl polysiloxane, length 15 m, inner diameter 0,25 mm, film thickness 0,05 µm (See Annex J)			
Injection port temperature	320 °C			
Column oven temperature	80 °C → (20 °C /min) →300 °C (5 min)			
Injection mode	Split (split ratio: 1/50)			
Carrier gas	Helium, 52,1 cm/s, constant linear velocity			
MS				
Ion source temperature	230 °C			
Ionization method	Electron ionization (EI), 70 eV.			
Monitoring mass ion (m/z)		Quantification ion	Confirmation ion-1	Conformation ion-2
	DIBP	223	205	149
	DBP	223	205	149
	BBP	206	91	149
	DEHP	279	167	149
	DNOP	279	167	149
	DINP	293	167	149
	DIDP	307	167	149
Scan range	50 m/z to 1 000 m/z			

It is recommended that each sample is measured by a full scan mode together with SIM mode to check the existence of negative matrix interference from other additives in the polymer. Negative matrix interference causes ion suppression which provides lower concentration results.

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

8.4 Calibrants

Reference materials are used as calibrants. See Annex I.

8.5 Calibration

8.5.1 GC-MS method

8.5.1.1 General

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 (See Annex I).

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

8.5.1.2 Stock solutions for each phthalate (100 µg/ml) and surrogate standard (100 µg/ml)

Transfer 1,0 ml of each phthalate (8.2.1.1 c)) stock solution (1 000 µg/ml) and 1,0 ml of the surrogate (8.2.1.1 a)) stock solution (1 000 µg/ml) into a 10 ml volumetric flask and fill with solvent up to the mark.

8.5.1.3 Internal standard solution (100 µg/ml of anthracene-d₁₀ or benzyl benzoate)

Transfer 1,0 ml of internal standard (8.2.1.1 b)) solution (1 000 µg/ml) into a 10 ml volumetric flask and fill with solvent up to the mark.

8.5.1.4 Standard solutions

The following calibration standard solutions are prepared from the stock solution of each phthalate (100 µg/ml) and surrogate standard (100 µg/ml) (8.5.1.2). The volumes indicated in Table 4 are pipetted in 10 ml volumetric flasks with a pipette. Add 100 µl of 100 µg/ml internal standard solution (8.5.1.3) into the respective flasks, and then fill with solvent up to the mark.

Table 4 – Calibration standard solution of phthalates

No.	Volume phthalate + surrogate µl	Volume internal standard µl	c (each phthalate) µg/ml	c (surrogate) µg/ml
1	50	100	0,5	0,5
2	100	100	1,0	1,0
3	250	100	2,5	2,5
4	500	100	5,0	5,0
5	1 000	100	10	10

The internal standard is used for the correction of the injection error. The evaluation of the response factor or ratio is therefore 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 the phthalate or the surrogate in the sample;

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

c is the concentration of each phthalate or the surrogate in the sample ($\mu\text{g/ml}$);

c_{IS} is the concentration of the internal standard in the sample ($\mu\text{g/ml}$).

NOTE 1 It is a common practice to set the internal standard concentration to 1,0 $\mu\text{g/ml}$ for internal standard methods when the amount and concentration of internal standard added to the sample and calibrants prior to injection are the same.

NOTE 2 DIDP and DINP have multiple chromatogram peaks. The total areas of these peaks above the baseline are integrated.

a is the slope of the calibration curve;

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

A polynomial (e.g. second-order) regression shall 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.

8.5.2 Py/TD-GC-MS method

Reference polymer material (1 000 mg/kg) is recommended for Py/TD-GC-MS method calibrants. Place approximately 0,5 mg of the cut or powdered reference polymer material into a sample cup for Py/TD-GC-MS (see Annex I).

NOTE 1 The following procedure is also used to prepare the calibrants.

Inject 10 μl of PVC solution (50 mg/ml) and 5 μl of standard mixture solution (100 $\mu\text{g/ml}$) into the sample cup.

Dry the solution at room temperature.

To produce calibration straight lines, the signal area of each phthalate is plotted against the absolute amount (ng).

A one-point calibration is carried out using Equation (2):

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

where

y is the peak area of the phthalates in the sample;

x is the absolute amount of the phthalates in the sample (ng);

a is the slope of the calibration curve.

When matrix effects cause severe ion suppression of the target analytes, standard addition shall be chosen as a calibration method.

NOTE 2 DIDP and DINP have multiple chromatogram peaks. The total areas of these peaks above the baseline are integrated.

9 Calculation of phthalate concentration

9.1 GC-MS method

Typically the calibration level of the internal standard for all five calibration levels are set to 1,0 in the instrument method, but it can also be done manually using the equation of the fit from the calibration.

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

$$y = ax + b \quad (3)$$

where

- y is the response factor or ratio (A/A_{IS}) for each phthalate in the sample;
- a is the slope of the calibration curve;
- x is the instrumental result in $\mu\text{g/ml}$ (the concentration of each phthalate 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:

$$y_q = a_q x_q^2 + b_q x_q + c_q \quad (4)$$

where

- y_q is the response factor or ratio (A/A_{IS}) for each phthalate in the sample;
- a_q and b_q are constants that correspond to the curve that best fits the calibration;
- x_q is the instrumental result in $\mu\text{g/ml}$ (the concentration of each phthalate in the extract);
- c_q is the intercept on the y-axis of the calibration curve.

Equation (3), which is in the form of a linear equation, can be rewritten in the form of Equation (5):

$$c = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \left(\frac{c_{IS}}{a} \right) \quad (5)$$

where

- A is the peak area of each phthalate or the surrogate;
- A_{IS} is the peak area of the internal standard;
- c is the concentration of each phthalate or the surrogate in $\mu\text{g/ml}$;
- c_{IS} is the concentration of the internal standard in $\mu\text{g/ml}$.

NOTE It is a common practice to set the internal standard concentration to 1,0 $\mu\text{g/ml}$ 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.

A polynomial (e.g. second-order) regression shall 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 phthalate in a sample does not fall within the range of its respective calibrants, a serial sample dilution shall be prepared that will bring the concentration of the phthalates to the midpoint of the calibration. Analyse the dilution and use the dilution factor to quantify the concentration of those phthalates 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:

$$D = \frac{V_f}{V_a} \quad (6)$$

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 (5) 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. The final concentration of phthalates or the surrogate in the sample can be calculated by using Equation (7):

$$c_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{\text{IS}}} - b \right) \times \frac{c_{\text{IS}}}{a} \times \frac{V}{m} \times D \quad (7)$$

where

c_{final} is the concentration of each phthalate or the surrogate in the sample in $\mu\text{g/g}$;

V is the final extraction volume (30 ml or 50 ml);

m is the mass of the sample in grams.

The calculation shown above is for linear regression calibration only. If necessary, a separate calculation for polynomial regression calibration shall be utilized.

The phthalates isolated from the sample extraction described in 8.2.1.3 or 8.2.1.4 are quantified by adding the internal standard (anthracene- d_{10} or benzyl benzoate) (8.2.1.1.e)) to an extract aliquot, injecting the solution into the GC-MS, measuring the area of the analyte peak(s) and the area of the anthracene- d_{10} or benzyl benzoate peak, and calculating the concentration of the analyte according to the formula given in Equation (11). Data on the surrogate standard (8.2.1.1 a)) are not used in the formula and are not used in any way to calculate the analyte concentration(s).

9.2 Py/TD-GC-MS method

The final concentration of each phthalate in the sample can be calculated by using Equation (8):

$$c_{\text{final}} = y \times \left(\frac{1}{a} \right) \times \left(\frac{1}{m} \right) \quad (8)$$

where

c_{final} is the concentration of each phthalate in the sample in mg/kg ;

y is the peak area of each phthalate in the sample;

a is the slope of the calibration curve;

m is the mass of the sample (mg).

10 Precision

10.1 GC-MS method

10.1.1 Threshold judgement

The overall threshold judgement with respect to compliance with a maximum allowable concentration limit of < 1 000 mg/kg for each phthalate from inter-laboratory study 5 (IIS 5) results is shown in Table 5.

Table 5 – IIS5 Threshold judgement

Sample ID	Phthalate	Expected threshold judgement (P or F)	Number of laboratories submitting threshold judgement results	Number of laboratories submitting correct threshold judgement results	Number of laboratories submitting incorrect threshold judgement results
IIS5-A01	DIBP	P	6	6	0
IIS5-A01	DBP	P	6	6	0
IIS5-A01	BBP	P	6	6	0
IIS5-A01	DEHP	P	6	6	0
IIS5-A01	DNOP	P	6	6	0
IIS5-A01	DINP	F	6	5	1
IIS5-A01	DIDP	F	6	6	0
IIS5-B02	DIBP	P	5	5	0
IIS5-B02	DBP	P	5	5	0
IIS5-B02	BBP	P	5	5	0
IIS5-B02	DEHP	P	5	5	0
IIS5-B02	DNOP	P	5	5	0
IIS5-B02	DINP	P	5	2	3
IIS5-B02	DIDP	F	5	5	0
IIS5-F06	DIBP	P	5	5	0
IIS5-F06	DBP	P	5	5	0
IIS5-F06	BBP	P	5	5	0
IIS5-F06	DEHP	P	5	5	0
IIS5-F06	DNOP	P	5	5	0
IIS5-F06	DINP	P	5	4	1
IIS5-F06	DIDP	P	5	4	1
IIS5-C03	DIBP	P	1	1	0
IIS5-C03	DBP	P	1	1	0
IIS5-C03	BBP	P	1	1	0
IIS5-C03	DEHP	P	1	1	0
IIS5-C03	DNOP	P	1	1	0
IIS5-C03	DINP	P	1	1	0
IIS5-C03	DIDP	P	1	1	0
IIS5-E05	DIBP	P	1	1	0
IIS5-E05	DBP	F	1	1	0
IIS5-E05	BBP	F	1	1	0
IIS5-E05	DEHP	F	1	1	0
IIS5-E05	DNOP	F	1	1	0
IIS5-E05	DINP	F	1	1	0
IIS5-E05	DIDP	F	1	1	0

NOTE 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.

10.1.2 Repeatability and reproducibility

When the values of three independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table 6 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result obtained will not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international inter-laboratory study 5 (IIS 5) results in more than 5 % of cases.

When the values of three single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited in Table 6 below, the absolute difference between the mean value of three results and the test result will not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis of international inter-laboratory study 5 (IIS 5) results in more than 5 % of cases.

Table 6 – IIS5 Repeatability and reproducibility

Sample	Phthalate	Mean value mg/kg	Repeatability r mg/kg	Reproducibility R mg/kg	Remarks
IIS5-C03	DIBP	463,33	-	-	1 laboratory only
IIS5-F06	DBP	508,50	125,56	253,94	-
IIS5-C03	DBP	470,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	DBP	1 891,33	-	-	1 laboratory only
IIS5-F06	BBP	473,50	59,08	180,58	-
IIS5-C03	BBP	451,67	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	BBP	1 699,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-A01	DEHP	439,00	136,74	489,77	-
IIS5-B02	DEHP	558,87	123,94	632,77	-
IIS5-F06	DEHP	460,50	179,25	200,61	-
IIS5-C03	DEHP	507,33	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	DEHP	1 765,67	-	-	1 laboratory only
IIS5-F06	DNOP	480,93	71,37	176,65	-
IIS5-C03	DNOP	504,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	DNOP	1 842,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-A01	DINP	2 827,71	2 204,15	3 682,31	-
IIS5-B02	DINP	1 450,80	3 653,16	4 870,59	no further evaluation
IIS5-C03	DINP	500,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	DINP	16 259,67	-	-	1 laboratory only
IIS5-A01	DIDP	23 414,59	17 066,87	19 239,57	-
IIS5-B02	DIDP	6 658,00	1 603,58	4 387,52	-
IIS5-C03	DIDP	507,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	DIDP	15 591,33	-	-	1 laboratory only

See Annex L for supporting data.

10.2 Py/TD-GC-MS method

10.2.1 Screening judgement

The overall screening judgement from international inter-laboratory study 5 (IIS5) results are shown in Table 7.

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

All of the laboratories correctly submitted results for each of the eight samples with “OL” (“over limit”) expected values.

Four out of five laboratories correctly submitted results for the single sample with “INC” or inconclusive expected values. None of the submitted results for the single sample with “INC” or inconclusive expected values were incorrectly identified as “BL” for “below limit”.

Forty nine out of fifty seven data correctly submitted results for the eight samples with “BL” or below limit expected values. None of the submitted results for the “BL” or below limit expected values incorrectly identified as “OL” for “over limit”.

Table 7 – IIS5 screening and threshold judgement

Sample ID	Phthalate	Mean value mg/kg	Expected value mg/kg	Expected screening results (BL, INC, OL)	Number of laboratories submitting screening judgement results		
					mg/kg		
					≤ 500	500 to 1 500	≥ 1 500
IIS5-A01	DIBP	Below detection limit	0	BL ^a	5	0	0
IIS5-A01	DBP	Below detection limit	0	BL	5	0	0
IIS5-A01	BBP	Below detection limit	0	BL	5	0	0
IIS5-A01	DEHP	640,47	602	INC ^b	1	4	0
IIS5-A01	DNOP	Below detection limit	0	BL	5	0	0
IIS5-A01	DINP	2 438,41	2 438	OL ^c	0	0	5
IIS5-A01	DIDP	32 742,76	32 743	OL	0	0	5
IIS5-C03	DIBP	387,35	500	BL	5	0	0
IIS5-C03	DBP	414,76	500	BL	5	0	0
IIS5-C03	BBP	482,24	500	BL	4	1	0
IIS5-C03	DEHP	464,18	500	BL	4	1	0
IIS5-C03	DNOP	498,71	500	BL	4	1	0
IIS5-C03	DINP	481,18	500	BL	5	0	0
IIS5-C03	DIDP	485,78	500	BL	5	1	0
IIS5-E05	DIBP	Below detection limit	0	BL	6	0	0
IIS5-E05	DBP	2 401,82	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	BBP	2 727,88	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DEHP	2 738,88	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DNOP	2 840,82	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DINP	29 607,47	30 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DIDP	29 802,06	30 000	OL	0	0	5

a	Below limit
b	Inconclusive expected value
c	Over limit

See Annex L for supporting data.

10.2.2 Repeatability and reproducibility

When the values of three independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table 8 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result obtained will not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international inter-laboratory study 5 (IIS 5) results in more than 5 % of cases.

When the values of three single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited in Table 8 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result will not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis of international inter-laboratory study 5 (IIS 5) results in more than 5 % of cases.

Table 8 – IIS5 Repeatability and reproducibility

Sample	Phthalate	Mean value mg/kg	Repeatability r mg/kg]	Reproducibility R mg/kg
IIS5-A01	DIBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS5-A01	DBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS5-A01	BBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS5-A01	DEHP	640,47	238,34	647,00
IIS5-A01	DNOP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS5-A01	DINP	2 438,41	1 154,28	1 187,78
IIS5-A01	DIDP	32 742,76	11 758,82	11 884,43
IIS5-C03	DIBP	387,35	80,65	114,71
IIS5-C03	DBP	414,76	95,68	118,94
IIS5-C03	BBP	482,24	162,42	161,19
IIS5-C03	DEHP	464,18	86,51	123,14
IIS5-C03	DNOP	498,71	66,41	212,60
IIS5-C03	DINP	481,18	71,05	140,04
IIS5-C03	DIDP	485,78	192,29	242,31
IIS5-E05	DIBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS5-E05	DBP	2 401,82	762,72	998,79
IIS5-E05	BBP	2 727,88	789,05	1 218,70
IIS5-E05	DEHP	2 738,88	770,08	1 423,34
IIS5-E05	DNOP	2 840,82	456,66	914,56
IIS5-E05	DINP	29 607,47	7 371,04	15 752,70
IIS5-E05	DIDP	29 802,06	4 883,32	7 385,87

11 Quality assurance and control

11.1 General

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

11.2 GC-MS method

11.2.1 Performance

The following steps are taken for quality control.

- a) One reagent blank shall be extracted with each sequence of samples. The reagent blank is 60 ml of solvent taken through the entire extraction procedure according to 8.2.1.3 or 8.2.1.4. The concentration of any phthalates found in the method blank shall be less than the method detection limits for each compound.
- b) One sample per sequence or one every ten samples, depending on the sample load, shall be spiked with 250 µl of each phthalate in the matrix spiking solution (See 8.2.1.1 d)). The following formula shall be used for calculation:

$$R_p = \frac{c_m - c}{c_s} \times 100 \quad (9)$$

where

R_p is the recovery of each phthalate in %;

c_m is the concentration of each phthalate in the matrix spike in µg/ml;

c is the concentration of each phthalate in the original sample in µg/ml;

c_s is the concentration of each phthalate spike solution in µg/ml.

The percent recovery for each phthalate shall be between 70 % and 130 %. The percent recovery for each matrix spike shall be recorded and tracked in a spreadsheet to determine possible matrix effects in the analysis.

- c) After every tenth sample run and at the end of each sample set, analyse a continuing calibration check standard (CCC). A CCC is an unextracted mid-range calibrant that is analysed as a sample. The percent recovery for each phthalate shall be between 70 % and 130 %. If the percent recovery for any phthalate 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 re-analysed with a new calibration.
- d) The surrogate recovery shall be monitored for each sample. Percent (%) surrogate recovery can be calculated by the following formula:

$$SR = \frac{ms}{ss} \times 100 \quad (10)$$

where

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

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

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

Acceptable 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 4), calculate the average response (peak area) for the internal standard. The internal standard (IS) response for each sample shall be monitored throughout the analysis and compared 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 each phthalate and/or potential interference 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 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 each phthalate shall be within ± 1 % of standards used in the calibration solutions. Use of retention times as a confirmation criterion is a widely accepted practice.

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

A limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) study shall be completed before conducting this 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. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) recommends a factor of 3 for a minimum of six replicates, whilst the Environmental Protection Agency (EPA) utilizes a one-sided confidence interval with the multiplier equal to Student's t value chosen for the number of replicates and the level of confidence (e.g. $t = 3,36$ for six replicates for 99 % confidence). All analyses used to calculate an LOD or MDL shall be consecutive.

- a) Mill approximately 2 g of suitable polymer from a pure source known not to contain DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP or other compounds that may interfere with the analysis.
- b) Weigh out 500 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 0,25 ml of each phthalate (100 $\mu\text{g/ml}$) and surrogate standard (100 $\mu\text{g/ml}$) stock solution (8.5.1.2) approximating the concentration of the lowest concentration calibrant.
- e) Use the procedure (extraction according to 8.2.1.3 or 8.2.1.4) to extract each of the samples. Analyse accordingly.
- f) The percent recovery of each phthalate 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 phthalate shall have a calculated MDL of less than or equal to 50 mg/kg. If the calculated MDL for any of the phthalates is above these limits, the procedure, extraction and analysis shall be repeated for that phthalate.
- h) The limit of quantification (LOQ) for each phthalate shall be, at a minimum, three times the respective MDL. Unlike the MDL, which relates to detection only, the limit of quantification (LOQ) is a concentration that can be accurately quantified for a given compound.

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 / or clean-up steps are used in the analysis, they shall also be used for the MDL samples.

11.3 Py/TD-GC-MS method

11.3.1 Sensitivity

Instrumental sensitivity shall be confirmed by the S/N ratio of 50 ng phthalates ($S/N > 30$). The confirmed S/N ratio shall be greater than 30.

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

NOTE The following procedure is also used to prepare the sensitivity check sample.

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

11.3.2 Blank test

A blank run between each injection is recommended in order to confirm that there is no analyte carryover from sample to sample. This is particularly important when samples containing high levels of the phthalates are analysed. If the instrument is contaminated by analytes, this will result in falsely elevated results. After analysis of a high-concentration sample (more than 1%), blank samples should be analysed until the background level of phthalate is decreased to a value equivalent to 30 mg/kg or less.

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

11.3.3 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 this 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). All analyses used to calculate an LOD or MDL shall be consecutive.

Reference polymer material (100 mg/kg) is recommended as the method detection limit check sample. Put approximately 0,5 mg of the punched-out, cut or powdered reference polymer material into the sample cup (Figure I.1).

NOTE The following procedure is used to prepare the method detection check sample.

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

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

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

12 Test report

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

Annex A (informative)

Determination of phthalates in polymers by ion attachment mass spectrometry (IAMS)

A.1 Principle

The IAMS method is suitable for the screening of DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, and DIDP in polymers that are used as parts of the electrotechnical products in the range of 100 mg/kg to 2 000 mg/kg.

The IAMS system includes a Li^+ attachment reaction chamber with a Li^+ emitter, and is coupled with a direct injection probe (DIP). The DIP has programmed heating up to 350 °C to thermally desorb sample molecules. The thermally desorbed sample molecules (M) form adducts ($\text{M} + \text{Li}^+$) with Li^+ in the reaction chamber and those adducts are analysed by a mass spectrometer via select ion monitoring.

A.2 Reagents and materials

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

- THF, or a solvent suitable for preparing the polymer sample, GC grade or higher.
- Dry air (dew point is less than minus 50 °C, grade 3).
- Reference polymer materials as calibrants: One contains approximately 100 mg/kg of phthalates and the other approximately 1 000 mg/kg.
- Blank polymer material (no phthalates shall be included).

NOTE Commercially available reference materials are listed in Annex I.

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/milling with liquid N_2 cooling;
- sample pan (stainless steel, 4 mm diameter);
- nipper (a hand tool for cutting samples);
- micro spatula;
- tweezers;
- mass spectrometer capable of performing select ion monitoring and equipped with an ion attachment ion source (IAMS). The IAMS equipment consists of the Li^+ attachment reaction chamber with Li^+ emitter. Additionally, the IAMS is coupled with a direct injection probe (DIP) which has capability of programmed heating up to 350 °C. An example instrumental diagram is shown in Annex E. The thermally desorbed sample molecules (M) form adducts ($\text{M} + \text{Li}^+$) with Li^+ in the reaction chamber. Nitrogen gas of around 50 Pa is introduced to the reaction chamber, which has a function to decelerate Li^+ and to remove excess energies of Li^+ adducts. In the polymer analysis, since irreducible gas from matrix decreases the sensitivity of Li^+ , it is desirable to use dry air instead of nitrogen for oxidizing the sample;
- volumetric flask;
- glass beaker.

A.4 Sampling

As described in IEC 62321-2 unless indicated otherwise (e.g. “using a nipper.”), cryogenic grinding/milling with liquid nitrogen cooling is recommended.

The sample shall be ground to pass through a 500 µm sieve before extraction. Cryogenic grinding/milling with liquid N₂ cooling is strongly recommended. Reference polymer materials shall be similarly ground.

A.5 Procedure

A.5.1 General instructions for the analysis

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

Prior to the sample measurement, the IAMS equipment shall be optimized to clearly observe an intensity of the reference polymer materials containing approximately 100 µg/g of DEHP above background noise.

A signal-to-noise ratio (S/N) at m/z 397 of more than 10 is required.

A.5.2 Sample preparation

A.5.2.1 General

The sample preparation requires clean glassware (e.g. single use items) to avoid cross contamination.

A two-step measurement is performed. In the first step, phthalates are qualitatively identified in the full scan run using a total ion current (“full scan”) mode. Samples that contain detectable phthalates after the first step are further analysed in a second step for quantitative analysis using SIM.

For a non-soluble polymer sample:

- a) Precisely weigh 0,5 mg to 1,5 mg of the ground sample and place the sample into the sample pan. To ensure that the data is accurate to three significant figures, an analytical balance capable of weighing to 0,000 01 g (0,01 mg) is required.
- b) Place the sample pan into the DIP and insert it into the instrument.

For a soluble polymer sample:

- c) Weigh 100 mg of sample that has been ground, milled or cut to the nearest 0,1 mg into a glass beaker. Add 8 ml of THF and stir well. Transfer the solution to a 10 ml volumetric flask and fill with THF to the mark. The resulting solution is the concentrated sample solution. Dilute the concentrated sample solution with THF to the appropriate concentration level for each measurement apparatus.
- d) Inject 10 µl of dissolved polymer solution into the sample pan using a microlitre syringe.
- e) Dry the dissolved polymer solution at room temperature.
- f) Place the sample pan into the DIP and insert it into the instrument.

A.5.2.2 Stock solution

Reference polymer materials are recommended for the calibration and sensitivity check. A thinly stretched reference polymer sheet or film is convenient (see Annex I). If reference polymer materials are not available, the following stock solutions are to be prepared.

- a) PVC solution: dissolve a PVC polymer using a suitable solvent such as THF in a concentration of 50 mg/ml.
- b) Standard mixture solution: prepare a standard mixture solution containing DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP in n-hexane at a concentration of 100 µg/ml (see Annex I).

A.5.3 Instrumental parameters

Different conditions may be necessary to optimize a specific GC-MS system to achieve effective separation of each phthalate and meet the QC and limits of detection (LOD) requirements.

The following parameters (Table A.1) have been found suitable and are provided as an example:

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

Table A.1 – Measurement condition of IAMS

Ion source temperature	220 °C	
DIP temperature	For polymer	50 °C → (128 °C/min) 170 °C → (64 °C/min) 300 °C (3 min hold)
	For reagent	30 °C → (128 °C/min) 130 °C → (32 °C/min) → 180 °C → (64 °C/min) 300 °C (1 min hold)
Ionization method	Ion attachment (Li ⁺)	
Pressure	50 Pa with dry air	
Scan condition	Mass range: m/z 200 to 600 Cycle time: 3 s/scan	
SIM condition		Monitored ion (m/z)
	DIBP	285
	DBP	285
	BBP	319
	DEHP	397
	DNOP	397
	DINP	425
	DIDP	452
Dwell time	200 ms	
Measurement time	6 min	

A.5.4 Calibrants

Reference materials are used as calibrants. See Annex I.

A.5.5 Calibration

Reference polymer material (1 000 mg/kg) is recommended as the calibrant for the IAMS method. Put approximately 0,5 mg of the powdered, cut or punched-out reference polymer material into a pan for IAMS.

NOTE The following procedure is also used to prepare the calibrants.

- Inject 10 µl of PVC solution (50 mg/ml) and 5 µl of standard mixture solution (100 µg/ml) into the sample cup.
- Dry the solution at room temperature.

To produce calibration straight lines, the signal area of each phthalate is plotted against the absolute amount (ng).

A one-point calibration is carried out using Equation (A.1):

$$y = ax \quad (\text{A.1})$$

where

y is the peak area of the phthalates in the sample;

x is the absolute amount of the phthalates in the sample (ng);

a is the slope of the calibration curve.

A.6 Calculation of phthalates concentration

The final concentration of each phthalate in the sample can be calculated by using Equation (A.2):

$$C_{\text{final}} = y \times \left(\frac{1}{a} \right) \times \left(\frac{1}{m} \right) \quad (\text{A.2})$$

where

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

y is the peak area of each phthalate in the sample;

a is the slope of the calibration curve;

m is the mass of the sample (mg).

A.7 Quality assurance and control

A.7.1 General

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

A.7.2 Sensitivity

Instrumental sensitivity shall be confirmed by an S/N ratio of 50 ng phthalates ($S/N > 30$).

Reference polymer material (100 mg/kg) is recommended as the sensitivity check sample. Put approximately 0,5 mg of the cut or powdered reference polymer material into the sample pan.

NOTE The following procedure is also used to prepare the sensitivity check sample:

- Inject 10 μl of PVC solution (50 mg/ml) or 0,5 μl of standard mixture solution (100 $\mu\text{g/ml}$) into the sample pan using a microlitre syringe.
- Dry the solution at room temperature

A.7.3 Recovery

Approximately 0,5 mg of KRISS CRM 113-03-006 or other suitable material is measured.

**Table A.2 – Certified value of constituent phthalates
in KRISS CRM 113-03-006**

(unit: mg/kg)

Compound name	CAS No.	Cert. Val. ^a	<i>U</i> ^b	<i>K</i> ^c
DMP, dimethyl phthalate	131-11-3	955	46	2,18
DEP, diethyl phthalate	84-66-2	942	43	2,16
DBP, dibutyl phthalate	84-74-2	972	37	2,78
BBP, benzyl butyl phthalate	85-68-7	962	36	2,18
DEHP, bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	989	25	2,36
DNOP, di-n-octyl phthalate	117-84-0	967	18	2,12

^a Certified value.

^b Expanded uncertainty at approximately 95 % of confidence.

^c Coverage factor.

The recovery is carried out by the following formula:

$$R = \frac{A_{RM}}{A_{Cal}} \times \frac{M_{Cal}}{M_{RM}} \times \frac{C_{Cal}}{C_{RM}} \times 100 \quad (\text{A.3})$$

where

R is the recovery of phthalates in %;

*A*_{RM} is the peak area of phthalates in the CRM;

*A*_{cal} is the peak area of phthalates in the calibrant;

*M*_{RM} is the mass of the CRM in milligrams;

*M*_{cal} is the mass of the calibrant in milligrams (0,5 mg);

*C*_{RM} is the concentration of phthalates in the CRM certified value in mg/kg;

*C*_{cal} is the concentration of phthalates in the calibrant in mg/kg (1 000 mg/kg).

After every 20 sample runs and at the end of each sample sequence, a CRM sample shall be analysed for the calculation of the recovery. The percent recovery for each phthalate shall be between 50 % and 150 %. If the percent recovery for any phthalate in the CRM sample falls outside of this range, corrective action shall be taken, and the calibration curve shall be re-created.

A.7.4 Blank test

A blank run between each injection is recommended in order to confirm that there is no analyte carryover from sample to sample. This is particularly important when samples containing high levels of the phthalates are analysed. If the instrument contaminated by analytes, this will result in falsely elevated results. After analysis of a high-concentration sample (more than 1 %), blank samples should be analysed until the background level of phthalate is decreased to a value equivalent to 30 mg/kg.

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

A.7.5 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 this 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). All analyses used to calculate an LOD or MDL shall be consecutive.

Reference polymer material (100 mg/kg) is recommended for the determination of the LOD or MDL. Place approximately 0,5 mg of the cut or powdered reference polymer material into the sample pan.

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

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

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

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

A.8 Test report

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

Annex B

(informative)

Determination of phthalates in polymers by liquid chromatography-mass spectrometry(LC-MS)

B.1 Principle

In the LC-MS method, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP are determined using ultrasonic dissolution and precipitation of the sample matrix or Soxhlet extraction followed by liquid chromatography separation and mass spectrometry detection. Due to peak overlapping and the same mass spectral patterns of DIBP and DBP, occurrence of the peak indicates only qualitative information of possible presence of both DIBP and DBP or one of them. The LC-MS method is suitable for quantitative analysis of BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP in the range of 50 mg/kg to 2 000 mg/kg. Moreover, it is possible to analyse much higher concentrations by diluting analytes. Qualitative analysis on possible presence of both DIBP and DBP or one of them is also possible in the same range.

B.2 Reagents and materials

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

- a) ACN (HPLC grade);
- b) THF (GC grade or higher);
- c) n-hexane (GC grade or higher);
- d) ammonium acetate (analytical grade or higher);
- e) n-propanol (analytical grade or higher);
- f) calibrants: see B.5.4.

B.3 Apparatus

The following items shall be used for the analysis:

- a) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 1 g;
- b) cryogenic grinding/milling with liquid N₂ cooling;
- c) 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml volumetric flasks;
- d) Soxhlet extractors:
 - 30 ml Soxhlet extractors;
 - 250 ml round-bottomed flask;
 - ground-in stopper NS 29/32;
 - Dimroth condenser NS 29/32;
 - boiling stones (e.g. glass pearls or raschig rings);
- e) extraction thimble (cellulose 30 ml, ID 22 mm, height 80 mm);
- f) glass wool (for extraction thimble);
- g) ultrasonic bath;
- h) heating jackets;
- i) funnels;
- j) aluminium foil;
- k) cork rings;

- l) 0,45 µm PTFE filter;
- m) microlitre syringe or automatic pipettes;
- n) rotary evaporator with vacuum capability;
- o) Pasteur pipettes;
- p) 1,5 ml sample vials and a screw cap with polytetrafluoroethylene (PTFE) gasket or, depending on the analytical system, a comparable sample receptacle;
- q) mini-shaker (also known as vortexer or vortex mixer);
- r) rotary evaporator with vacuum capability;
- s) high performance liquid chromatography (HPLC) system equipped with a mass spectrometer detector.

The use of an auto sampler is strongly recommended to ensure repeatability.

B.4 Sampling

As described in IEC 62321-2 unless indicated otherwise (e.g. “using a nipper”), cryogenic grinding/milling with liquid nitrogen cooling is recommended.

The sample shall be ground to pass through a 500 µm sieve before extraction. Cryogenic grinding/milling with liquid N₂ cooling is strongly recommended. Reference polymer materials shall be similarly ground.

B.5 Procedure

B.5.1 General instructions for the analysis

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

This method is capable of the quantitative determination of BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP comparing retention times in the chromatogram with each corresponding mass spectra of registered reference standards in the database. Any BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP will result in detectable peaks. Quantification is facilitated by integrating over all peaks and using mg/l units rather than molar expressions. If presence of interference at the same retention time of target peaks and/or DBP is detected in a sample, GC-MS analysis is recommended as a verification method for both identification and quantification.

B.5.2 Sample preparation

B.5.2.1 General

The sample preparation requires clean glassware (e.g. single use items) to avoid cross contamination.

B.5.2.2 Stock solution

The following stock solutions shall be prepared:

Each phthalate (DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP) solution: 1 000 µg/ml in n-hexane or ACN:THF (2:1, v/v) mixture.

B.5.2.3 Cleaning of the Soxhlet extractors

To clean the Soxhlet extractors (B.3.d)), a 2 h pre-extraction is carried out with 70 ml of n-hexane. The washing solvent is discarded.

B.5.2.4 Soxhlet extraction

The following steps shall be followed for sample extraction.

- Transfer 500 ± 10 mg of the sample into a cellulose extraction thimble for Soxhlet extraction. Record the mass to the nearest 0,1 mg.
- Allow the sample to be transferred through a funnel into the extraction thimble. In order to ensure a quantitative transfer, the funnel should be rinsed with approximately 10 ml of n-hexane.
- Cover the thimble with glass wool to prevent the sample from floating.
- Approximately 120 ml of n-hexane is used for extraction under reflux. Allow the sample to be extracted for at least six hours with 6 to 8 cycles per hour. Shorter extraction time may result in lower recoveries of the analytes.
- After six hours of reflux, the solvent is removed in rotary evaporator with vacuum to near dryness, and then remove the solvent completely by purging with nitrogen gas.
- The extract dilute with methanol to 50 ml.
- Transfer the diluted sample into a 2 ml HPLC sample/auto sample vial with a PTFE coated seal.

B.5.2.5 Alternative extraction procedures for soluble polymers

For a THF soluble polymer sample (e.g. PVC), the following alternative extraction procedure may be applied.

- Weigh $300 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$ of sample into a 40 ml vial. Record the mass to the nearest 0,1 mg.
- Transfer 10 ml of THF to the vial, and record the weight of the mixture.

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

- Tightly cap the sample vial. Place it in an ultrasonic bath and sonicate it for 30 min to 60 min until the sample has been dissolved. A small piece of adhesive tape may be used to prevent the cap from loosening due to vibration.
- After the sample is dissolved, allow the vial to cool to ambient temperature and record the weight. Verify that the weight is the same as recorded in step b) above.
- Add accurately 20 ml of ACN drop wise into the vial to precipitate the sample matrix.
- The resulting extracted solution stands at room temperature for 30 min (polymeric material will precipitate resulting in sedimentation at the bottom of the vial).
- Allow the polymer to settle down or filter the mixture through a $0,45 \mu\text{m}$ PTFE membrane.
- The extract is transferred into a 2 ml HPLC sample/autosampler vial with a PTFE coated seal.

B.5.3 Instrumental parameters

B.5.3.1 General

Different conditions might be necessary to optimize a specific LC-MS system to achieve effective determination of DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP and meet the QC and MDL requirements. The following parameters have been found suitable and are provided as an example:

B.5.3.2 Liquid phase

A 10 mmol/l ammonium acetate and acetonitrile solution is used as a liquid phase. A THF/ACN solvent mixture or n-hexane is used as solvent for the dissolution of pure standards and for the dissolution or extraction of samples.

B.5.3.3 Stationary phase

C₁₈ column, 150 mm × 2,1 mm, 5 µm or equivalent.

B.5.3.4 Measurement conditions

The following parameters have been found suitable and are provided as an example.

The run time is 14 min at a flow rate of 0,4 ml/min to 0,5 ml/min. Data in Table B.1 are collected in scan mode between m/z 100 and m/z 500.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

Table B.1 – Measurement condition of LC-MS

HPLC				
Stop time	14 min			
Post run time	3 min			
Injection volume	5 µl			
Solvent programme	Solvent gradient			
Solvent A ^a	10 mmol/l ammonium acetate			
Solvent B	Acetonitrile			
Timetable	Time (min)	Solvent A ^a (%)	Solvent B (%)	Column flow, ml/min
	0	30	70	0,4
	0,5	30	70	0,4
	2	1	99	0,4
	9	1	99	0,4
	10	1	99	0,5
	13	1	99	0,5
	14	30	70	0,5
MS				
Polarity	Positive API-ES			
Fragment	160			
Voltage of capillary	4 000			
Dry gas temp.	340 °C			
Nebulizer pressure	60 psig			
Dry gas flow	7 000 ml/min			
Monitoring mass ion (m/z)	Substances		Target ions (m/z)	
	DBP & DIBP		279	
	BBP		313	
	DEHP		391	
	DNOP		391	
	DINP		419	
	DIDP		447	
^a Dissolve 0.774 g ammonium acetate into 900 ml of deionized water in a 1 000 ml beaker, add 10 ml of ACN and fill up to the mark with deionized water. Filter the buffer solution with suction filtration setup and transfer it to a 1 000 ml screw bottle.				

B.5.4 Calibrants

Reference materials are used as calibrants. See Annex I.

B.5.5 Calibration**B.5.5.1 Standard solution**

The following standard stock solutions of each phthalate are used for calibration in accordance with the concentrations listed in Table B.2.

Table B.2 – Standard stock solution concentrations

No.	DBP ^a , BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP Concentration (µg/ml)
1	0,25
2	0,50
3	1,0
4	2,5
5	5,0
^a If DBP is detected in LC-MS analysis, a confirmation by GC-MS should be performed to identify the isomers DBP and DIBP. And the results are quantified by GC-MS calibration curve, which contains DBP and DIBP.	

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.

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

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

where

y is the peak area of the phthalates in the sample;

x is the absolute amount of the phthalate in the sample (µg/ml);

a is the slope of the calibration curve;

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

B.6 Calculation of phthalates concentration

The principles for calculating the concentration manually is similar to the GC-MS method as described in 9.1.

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

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

where

y is the peak area of each phthalate in the sample;

a is the slope of the calibration curve;

x is the instrumental result in µg/ml (the concentration of each phthalate 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:

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

where

y is the response factor for each phthalate in the sample;

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

x is the instrumental result in µg/ml (the concentration of each phthalate in the extract);

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

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

B.7 Quality assurance and control

B.7.1 General

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

B.7.2 Performance

B.7.2.1 Standard spike recovery

In order to determine the accuracy and recovery, two sets of experiments should be carried out.

- 1) Spiking the extract of a sample with independent DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP standards.
- 2) Determine the recoveries for the independent standards.
- 3) For both sets of experiments the recovery to the given value shall be in the range of 90 % to 110 %.

B.7.2.2 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 six months.

A full recalibration is required each month of operation.

Independent quality control standards are used to maintain the peak areas of each phthalate standard as quality control checks. Acceptable recovery rates for the independent quality control standards are 70 % to 130 % for qualitative and 90 % to 110 % for quantitative samples.

B.7.3 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 this 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). All analyses used to calculate an LOD or MDL shall be consecutive.

- a) Mill approximately 2 g of suitable polymer from a pure source known not to contain DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP or other compounds that may interfere with the analysis.

- b) Weigh $500 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$ 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 0,25 ml of each phthalate (100 $\mu\text{g/ml}$).
- e) Use the procedure (extraction according to B.5.2.4 or B.5.2.5) to extract each of the samples. Analyse accordingly.
- f) The percent recovery of each phthalate 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 phthalate shall have a calculated MDL of less than or equal to 50 mg/kg. If the calculated MDL for any of the phthalates is above these limits, the procedure, extraction and analysis shall be repeated for that phthalate.
- h) The limit of quantification (LOQ) for each phthalate shall be, at a minimum, three times the respective MDL. Unlike the MDL, which relates to detection only, the limit of quantification (LOQ) is a concentration that can be accurately quantified for a given compound.

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 polymer 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/or clean-up steps are used in the analysis, they shall also be used for the LOD or MDL samples.

B.8 Test report

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

Annex C (informative)

Examples of chromatograms at suggested conditions

C.1 GC-MS method

The following chromatograms were obtained by GC-MS analysis using the parameters described in 8.3.1 (see Figure C.1, Figure C.2 and Figure C.3).

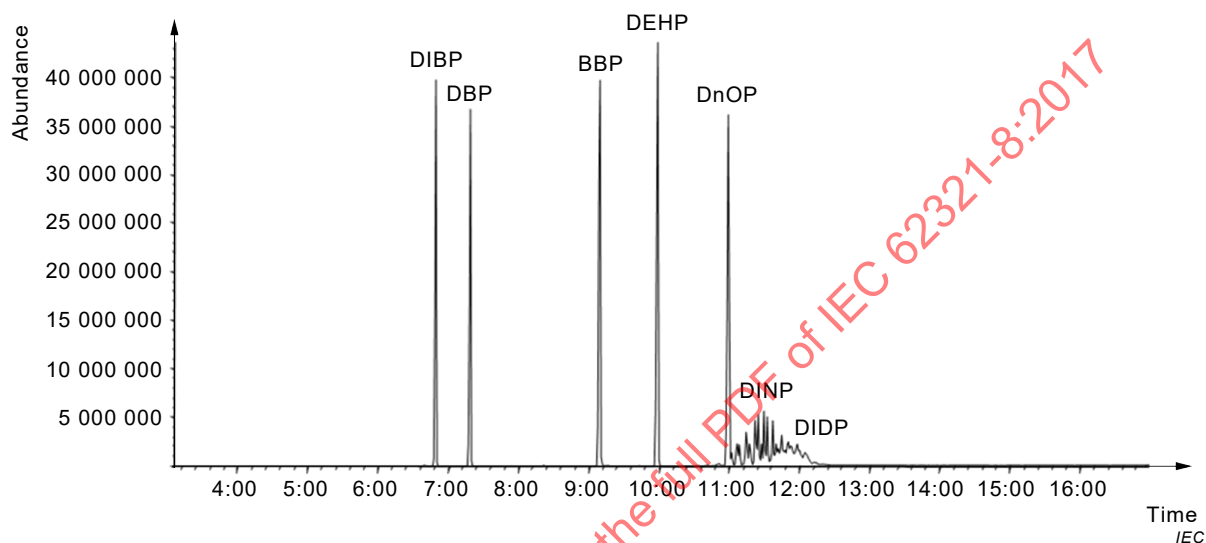


Figure C.1 – Total ion current chromatogram of each phthalate (10 µg/ml, 1 µl, splitless)

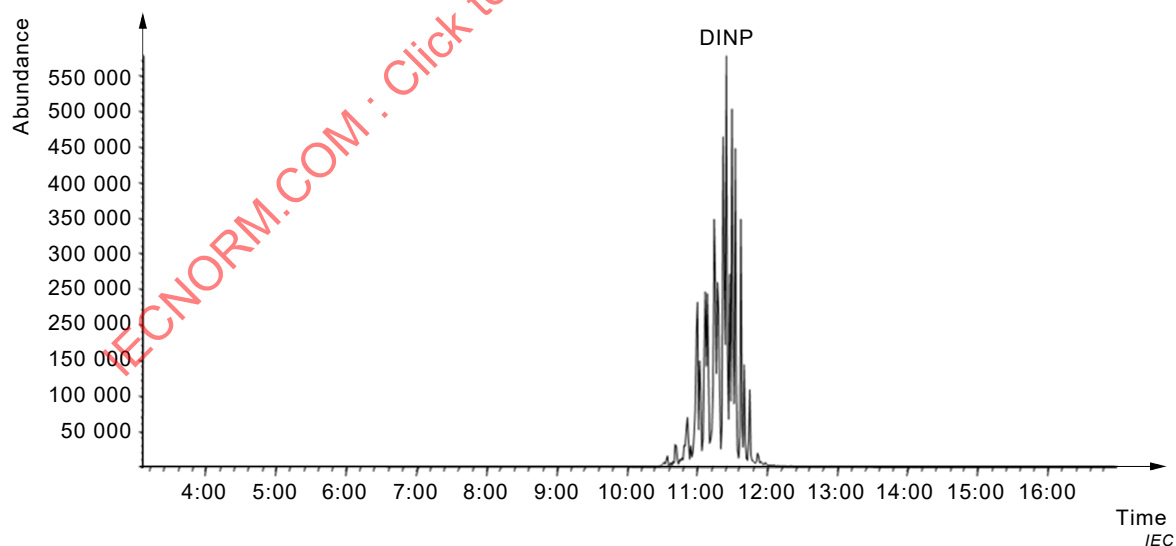


Figure C.2 – Extracted ion chromatogram of DINP (10 µg/ml, 1 µl, splitless)

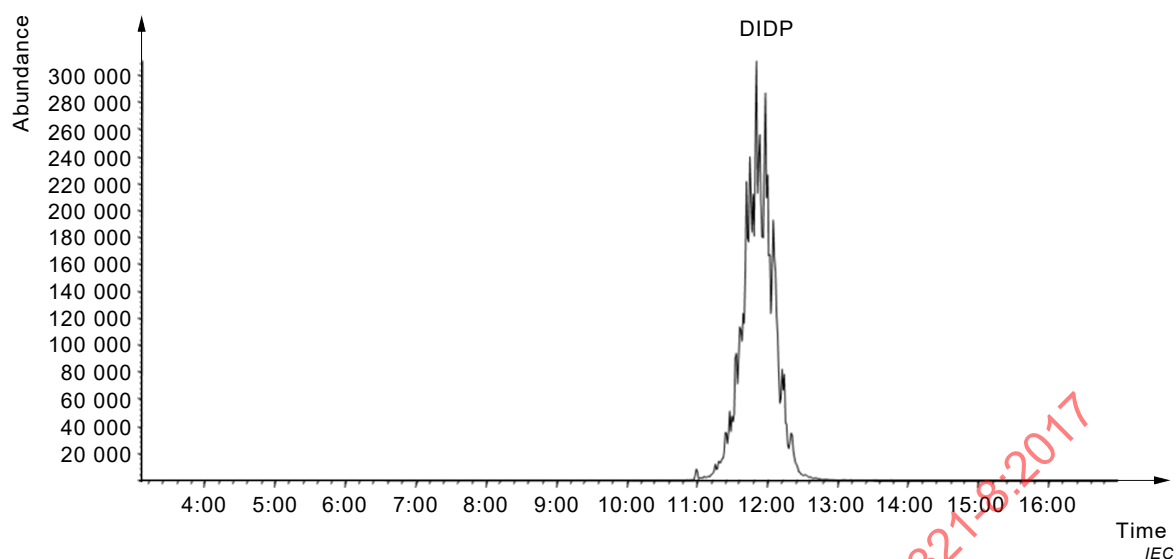


Figure C.3 – Extracted ion chromatogram of DIDP (10 µg/ml, 1 µl, splitless)

C.2 Py/TD-GC-MS method

The following chromatograms were obtained by Py/TD-GC-MS analysis using the parameters described in 8.3.2 (see Figure C.4).

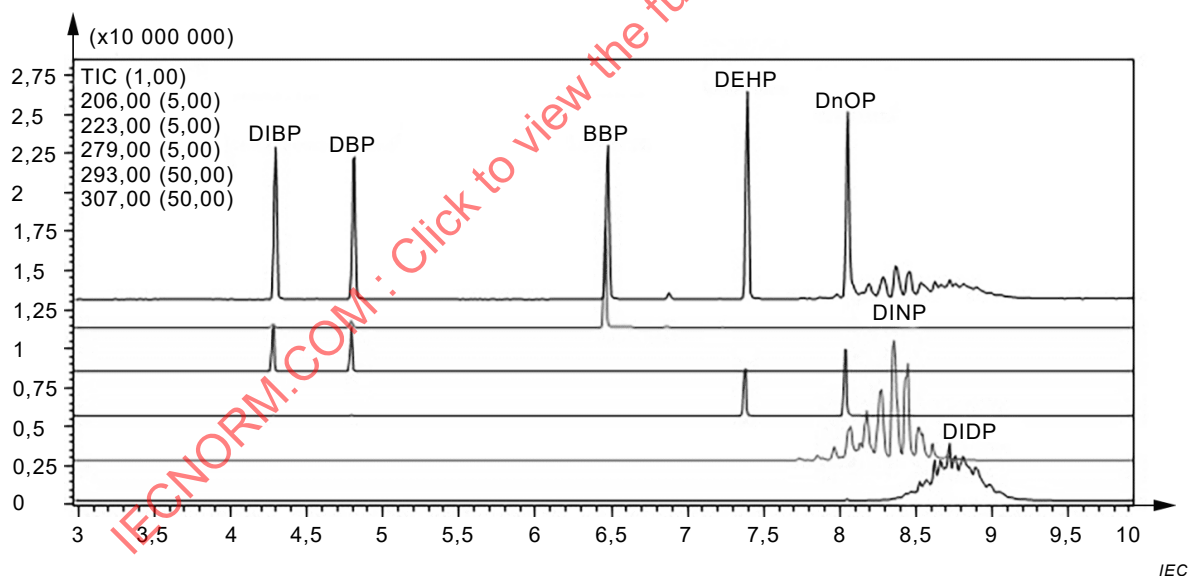


Figure C.4 – Total ion current chromatogram of 100 µg/ml of phthalate mixture by Py/TD-GC-MS

C.3 LC-MS method

The following chromatograms were obtained by LC-MS analysis using the parameters described in B.5.3.4 (see Figure C.5).

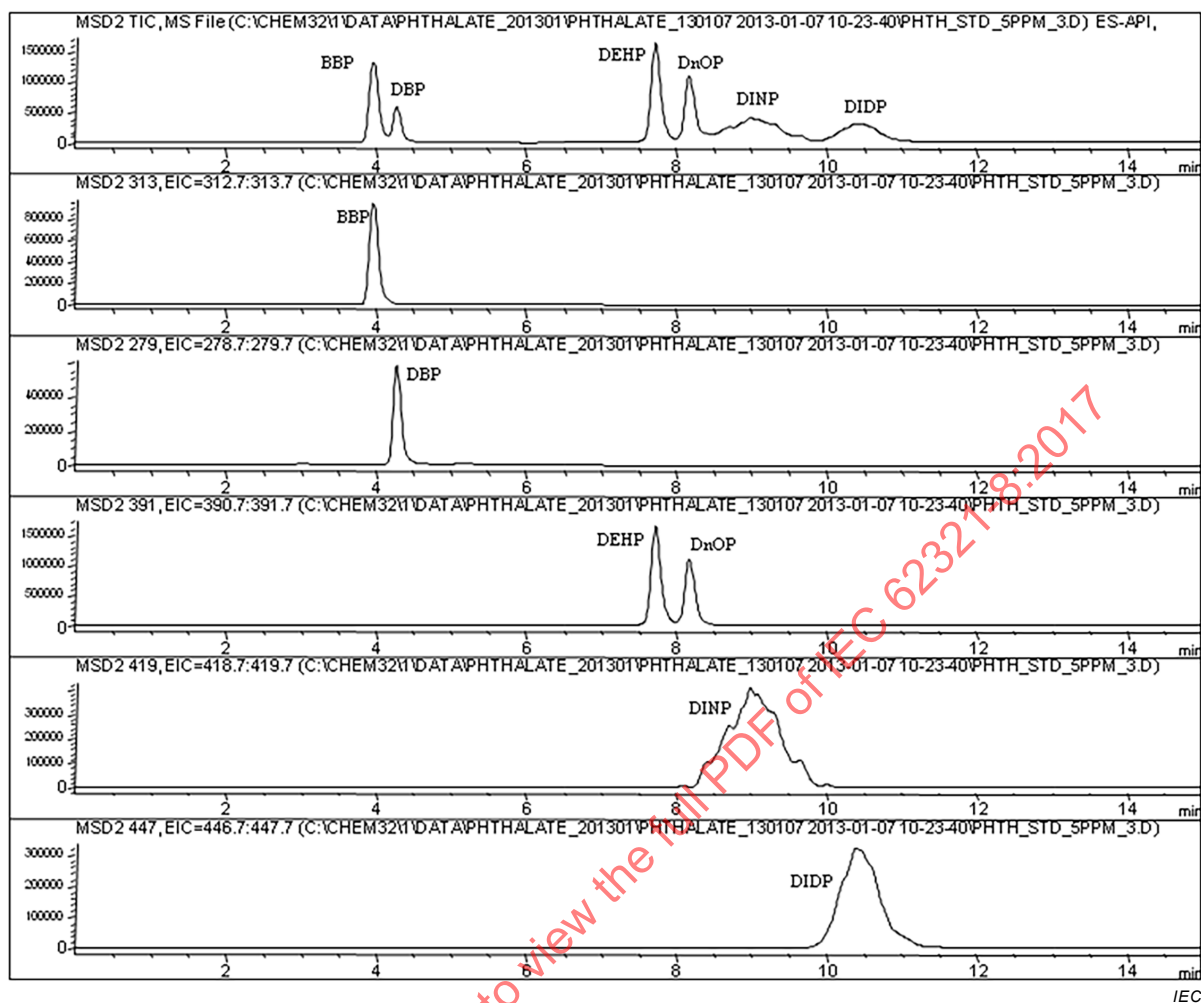
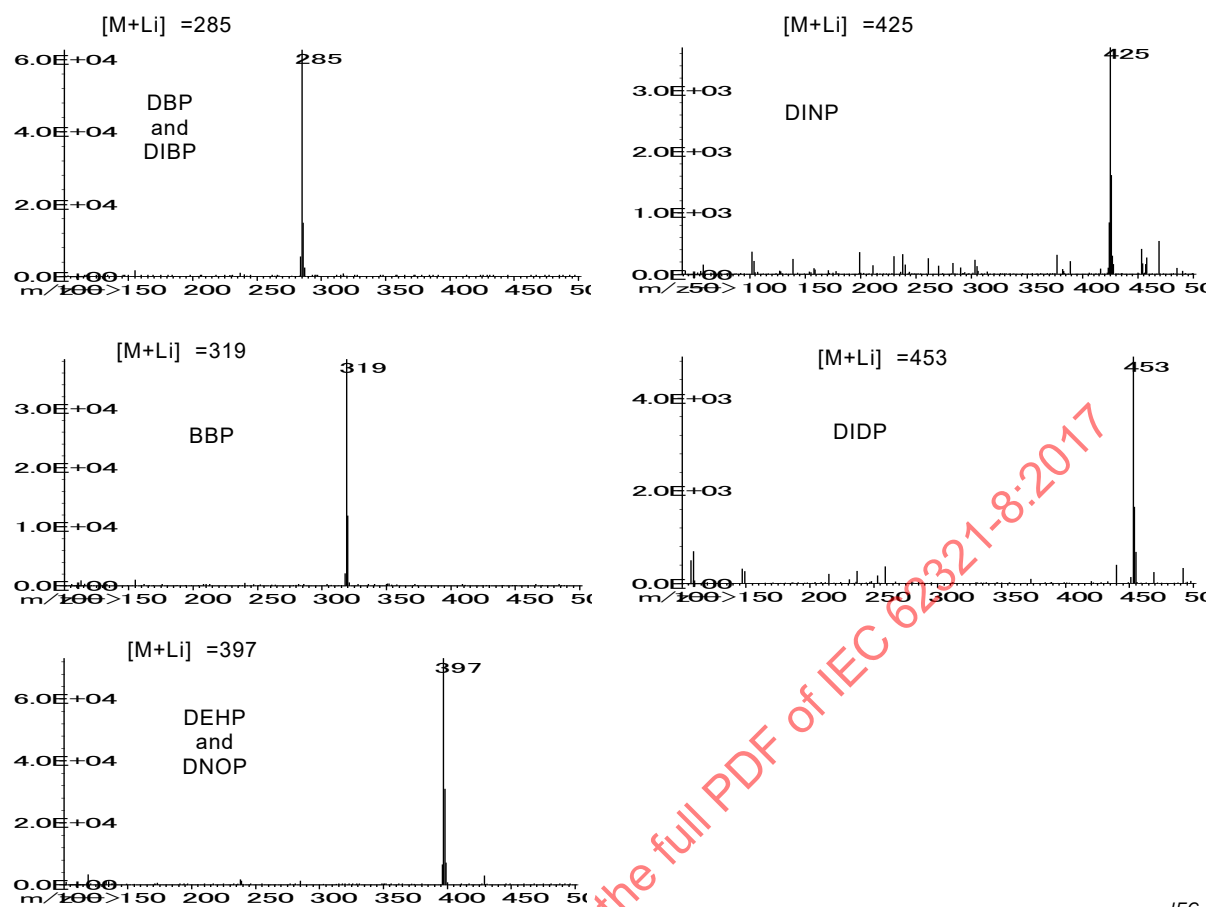


Figure C.5 – Total ion current chromatogram of 5 µg/ml of phthalate mixture by LC-MS

C.4 IAMS method

The following chromatograms were obtained by IAMS method analysis using the parameters described in A.5.3 (see Figure C.6, Figure C.7 and Figure C.8).



IEC

Figure C.6 – Mass spectrum of each phthalate by IAMS

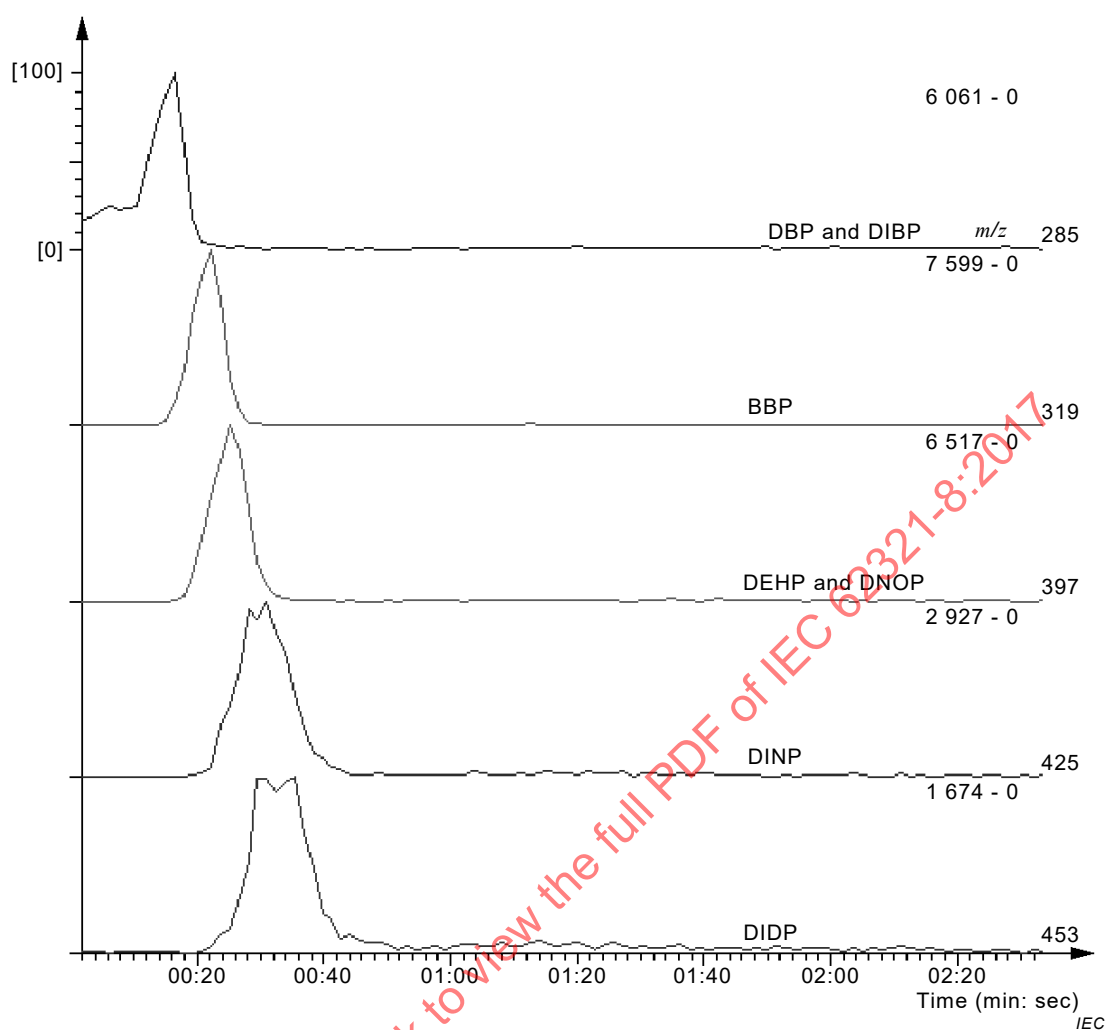


Figure C.7 – Total ion current chromatogram of each absolute amount (0,08 µg) of phthalate mixture by IAMS

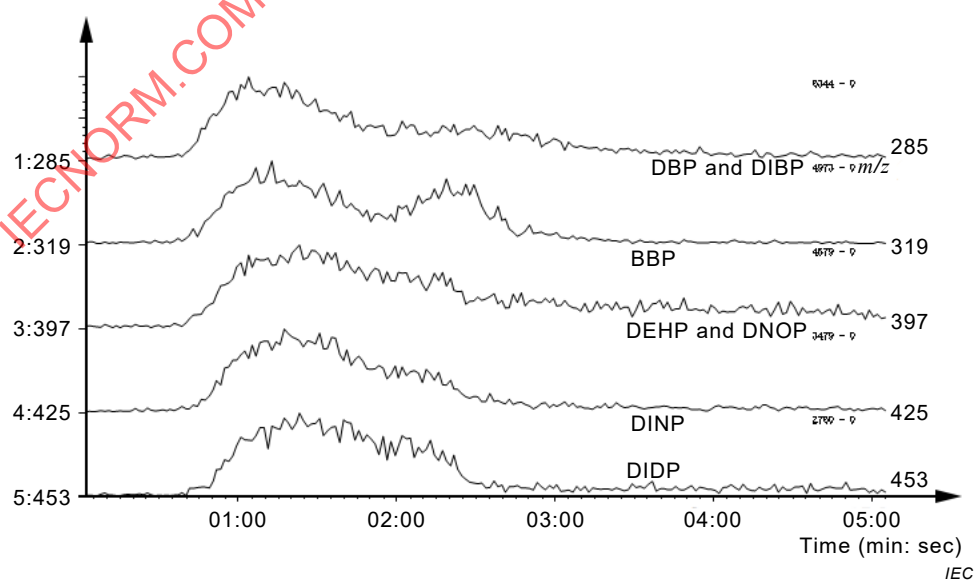


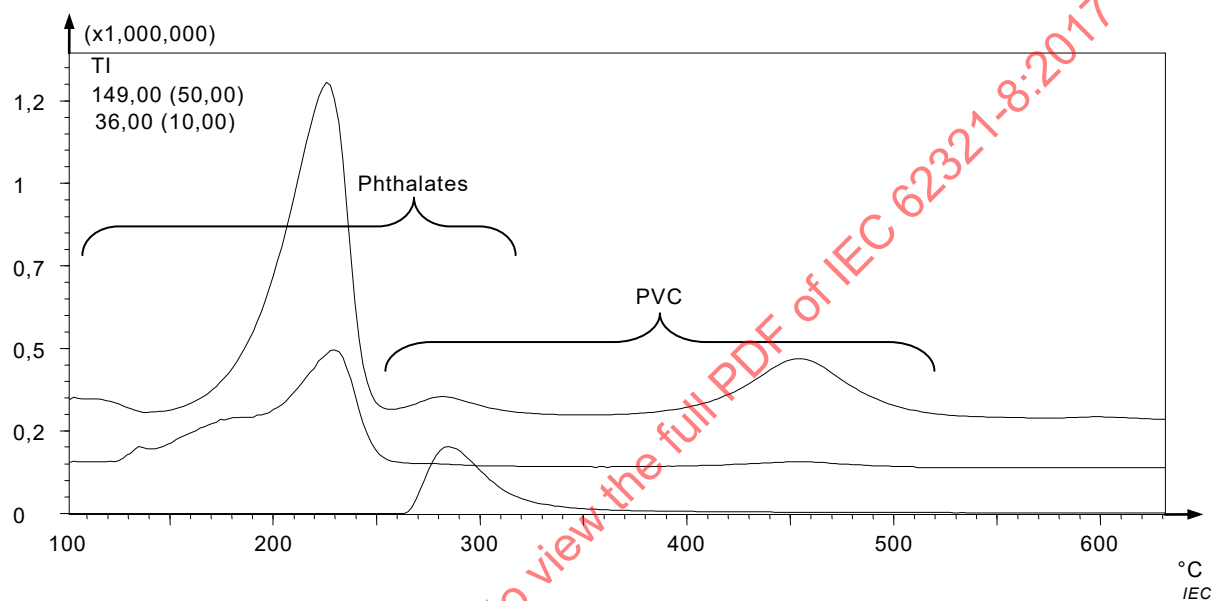
Figure C.8 – Total ion current chromatogram of approximately 0,3 mg of PVC which contains 300 mg/kg of each phthalate mixture by IAMS (Absolute amount: 0,09 µg)

Annex D (informative)

Verification of the EGA thermal desorption zone

The thermal desorption zone for phthalates as cited in 8.3.2 appears to be independent of the plasticizer used in the PVC formulation. The thermal desorption zone is easily determined using evolved gas analysis (EGA).

A typical EGA thermogram of PVC sample with operating condition is presented below (see Figure D.1).



Key

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

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

Annex E (informative)

Example of IAMS and Py/TD-GC-MS instruments

See Figure E.1 and Figure E.2.

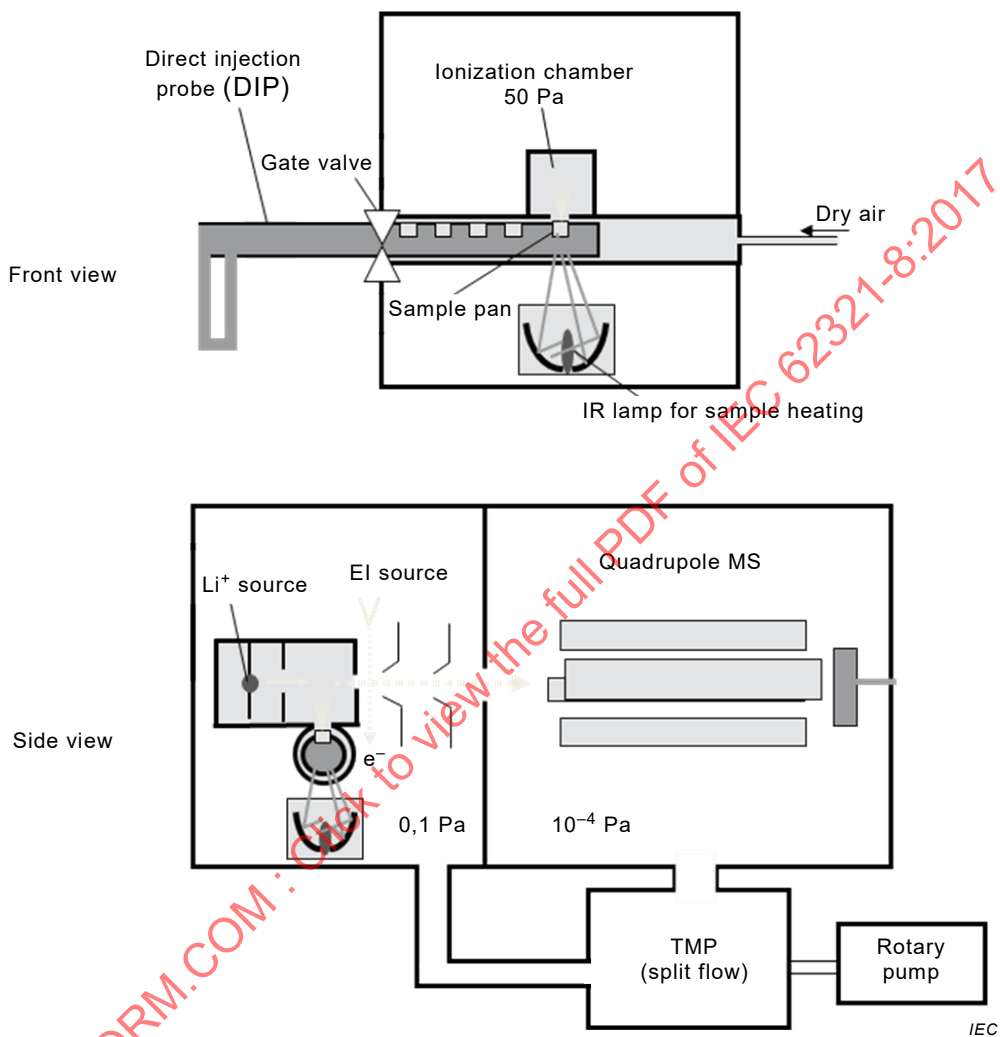


Figure E.1 – Example of IAMS instrument

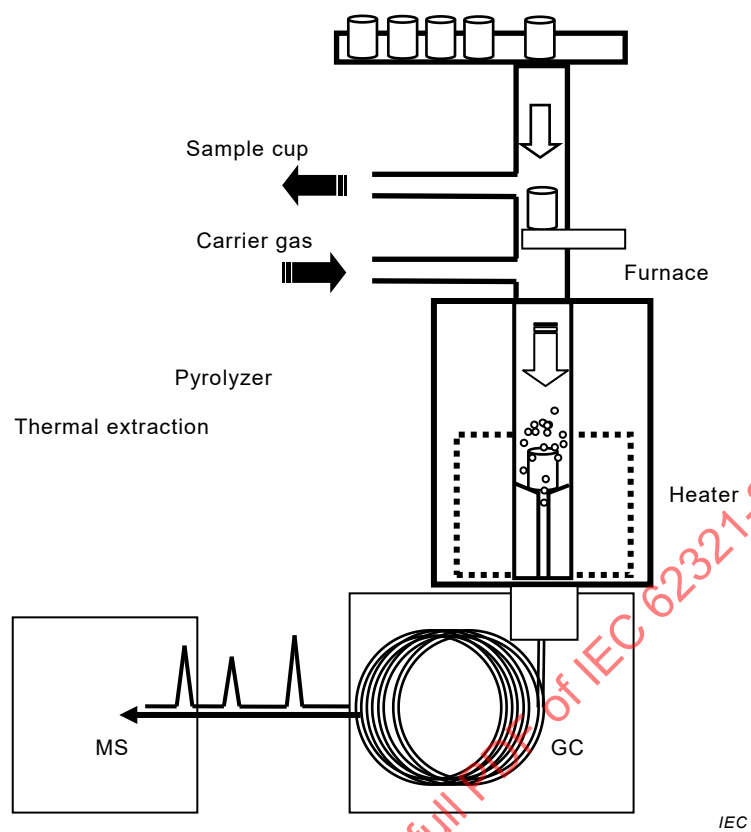


Figure E.2 – Example of Py/TD-GC-MS instrument

Annex F (informative)

Example of false positive detection of phthalates

There are many plastic laboratory tools and vessels that contain phthalates of more than 0,1 mg/kg. Typical laboratory tools and vessels that may cause phthalate contamination during the sample preparation described in 8.2 are presented below (see Figure F.1).

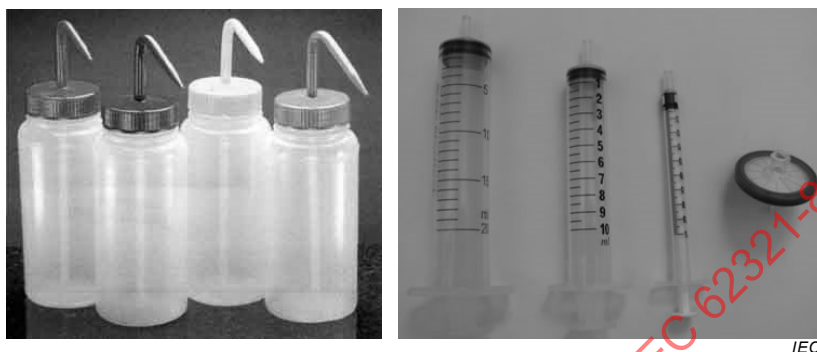


Figure F.1 – Typical laboratory wares made of plastic materials that may cause phthalate contamination

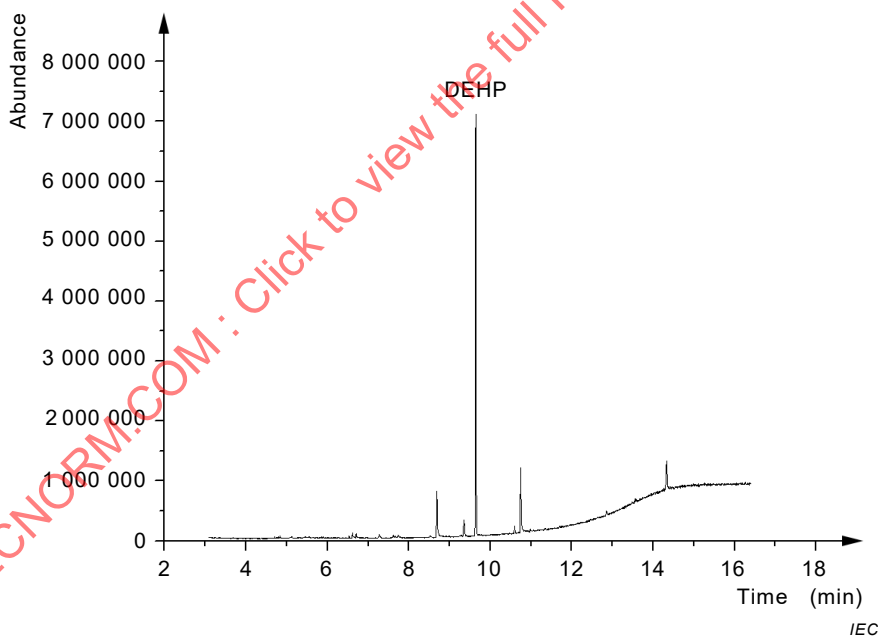


Figure F.2 – Example of a chromatogram of a blank solvent (THF) in a plastic bottle showing DEHP contamination.

As shown in Figure F.2, the use of laboratory items such as plastic bottles, syringes and filters should be avoided or used after confirming that they do not contain phthalates to prevent false detection or inaccurate quantification of phthalates in samples.

Annex G (informative)

Examples of sample preparation for quantitative analysis of phthalates by GC-MS

G.1 General

When existing national standards for testing of phthalates in polymeric materials are compared [1] to [8]¹, two sample preparation methods for quantitative GC-MS or LC-MS analysis can be observed (i.e. Soxhlet extraction using proper organic solvents and dissolution of polymeric samples in THF followed by precipitation of polymers and filtration). Annex G provides experimental data for recovery ratios of phthalates that are obtained by GC-MS analysis on samples prepared by different sample pretreatments including 8.2.1.3 and 8.2.1.4.

G.2 Soxhlet extraction of phthalates using proper organic solvents

Table G.1 verifies the Soxhlet extraction time of six hours mentioned in 8.2.1.3. Figure G.1 verifies the use of n-hexane as a proper organic solvent for Soxhlet extraction. An acceptable similar range of recovery ratios is obtained by Soxhlet extraction using diethyl ether or n-hexane or by shaking in a water bath at 40 °C overnight using a mixture of acetone and n-hexane (3:7) as shown in Figure G.2. Based on this data, it is recommended to prepare standard solutions in n-hexane and to use n-hexane for six hours for Soxhlet extraction particularly in regard to the stability of standard and sample solutions related to solvent evaporation during storage and handling.

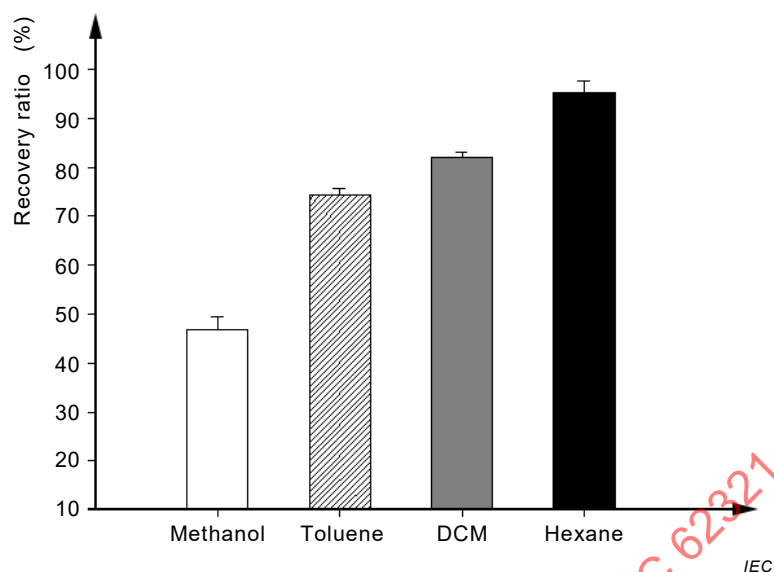
¹ Numbers in square brackets refer to the Bibliography.

Table G.1 – Recovery ratios of phthalates according to different Soxhlet extraction times (extracting solvent: n-hexane)

Extraction time	Substance	Average concentration ^b mg/kg	SD	RSD %	Recovery ratio ^a %
2 h	DIBP	4 057	49,04	1,21	81,14
	DBP	4 067	5,59	0,14	81,34
	BBP	4 087	20,57	0,50	81,74
	DEHP	4 097	5,57	0,14	81,94
4 h	DIBP	4 450	46,35	1,04	89,00
	DBP	4 377	21,26	0,49	87,54
	BBP	4 417	29,70	0,67	88,34
	DEHP	4 490	25,84	0,58	89,80
6 h	DIBP	4 941	20,60	0,42	98,82
	DBP	4 937	27,52	0,56	98,74
	BBP	4 954	16,47	0,33	99,06
	DEHP	4 934	21,75	0,44	98,66
8 h	DIBP	4 946	5,54	0,11	98,92
	DBP	4 942	16,80	0,34	98,84
	BBP	4 959	7,33	0,15	99,16
	DEHP	4 949	9,65	0,18	98,98
10 h	DIBP	4 960	2,00	0,04	99,20
	DBP	4 937	15,72	0,32	98,74
	BBP	4 960	10,86	0,22	99,20
	DEHP	4 944	11,39	0,23	98,86
12 h	DIBP	4 967	4,74	0,10	99,34
	DBP	4 947	5,23	0,11	98,94
	BBP	4 958	8,75	0,18	99,14
	DEHP	4 963	8,06	0,16	99,26

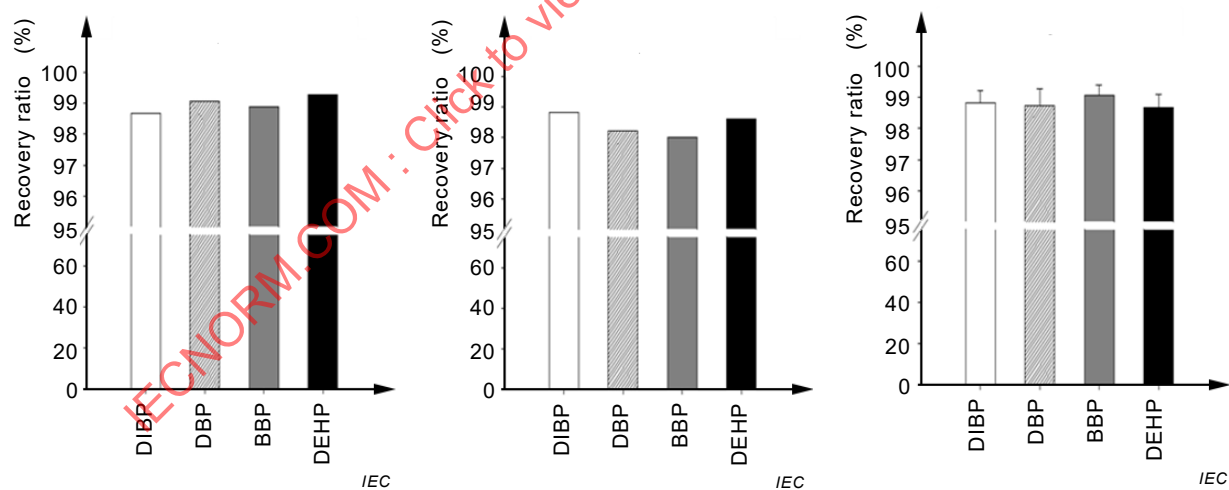
^a Sample used: EPDM (ethylene propylene diene monomer) rubber with each phthalate of 5 000 mg/kg.

^b $n = 3$ (from sampling to GC-MS analysis).

**Key**

Reference material with DEHP of 138 000 mg/kg in PVC was used. The extraction time was 6 h.

Figure G.1 – Recovery ratios of Di-(2-ethylhexyl) phthalate using Soxhlet extraction with different organic solvents



(a) Soxhlet extraction using diethyl ether for 6 h.

(b) Solvent extraction using acetone:n-hexane (3:7) with shaking at 40 °C, overnight.

(c) Soxhlet extraction with n-hexane for 6 h.

Key

Reference material of EPDM (ethylene propylene diene monomer) rubber with each phthalate of 5 000 mg/kg was used.

Figure G.2 – Comparison of recovery ratios of phthalates using different extracting conditions

Annex H (informative)

Extraction of phthalates by dissolution in THF using sonication and precipitation of polymer matrix

When compared with Soxhlet extraction, the advantage of dissolution in THF is a shorter pretreatment time. The recovery ratios of phthalates in a PVC matrix that is soluble in THF are measured to be 97,4 % to 104,5 % using dissolution in THF with sonication for 30 min. Similarly, recovery range values of 97,6 % to 103,4 % are measured using Soxhlet extraction as shown in Table H.1 For samples that do not dissolve in THF, longer sonication times are required for similar recovery ratios as for Soxhlet extraction, as shown in Table H.2. Sonication in THF for 1 h is therefore recommended to give desirable recovery of phthalates in samples insoluble in THF.

**Table H.1 – Comparison of the efficiency of the sample preparation method of
dissolution in THF using sonication and precipitation of polymeric matrix
with that of Soxhlet extraction for soluble sample**

Sample preparation	Substance	Average concentration ^b mg/kg	SD	RSD %	Recovery ratio ^a %
Soxhlet extraction using n-hexane for 6 h	DBP	1 005	12,5	1,24	103,4
	BBP	959	2,25	0,24	99,7
	DEHP	965	3,41	0,35	97,6
	DNOP	956	2,75	0,29	98,9
Dissolution In THF using sonication for 30 min and precipitation of polymeric materials by adding n-hexane	DBP	1 011	4,56	0,45	104,0
	BBP	949	3,78	0,40	98,7
	DEHP	963	3,24	0,34	97,4
	DNOP	952	3,04	0,32	98,5

^a Sample used: KRISS[®] CRM 113-03-006 (Table 8) with 0,1 % of individual phthalate in PVC.

^b $n = 3$ (from sampling to GC-MS analysis.)

Table H.2 – Comparison of the efficiency of the sample preparation method of dissolution in THF using sonication and precipitation of polymeric matrix with that of Soxhlet extraction for insoluble samples

Sample preparation	Substance	Average concentration ^b mg/kg	SD	RSD %	Recovery ratio ^a %
Soxhlet extraction using n-hexane for 6 h	DIBP	23 589	718,7	3,05	94
	DBP	23 986	736,2	3,07	96
	BBP	23 207	581,1	2,50	93
	DEHP	23 830	486,6	2,04	95
Dissolution in THF using sonication for 15 min and precipitation with ACN	DIBP	21 783	767,5	3,52	87
	DBP	24 043	428,4	1,78	96
	BBP	21 395	1 422,7	6,65	86
	DEHP	20 702	1 085,2	5,24	83
Dissolution in THF using sonication for 30 min and precipitation with ACN	DIBP	22 091	227,3	1,03	88
	DBP	24 430	662,9	2,71	98
	BBP	23 953	1 374,1	5,74	96
	DEHP	21 034	1 255,6	5,97	84
Dissolution in THF using sonication for 45 min and precipitation with ACN	DIBP	22 689	1 235,9	5,45	91
	DBP	25 072	90,2	0,36	100
	BBP	24 504	732,4	2,99	98
	DEHP	23 204	421,5	1,82	93
Dissolution in THF using sonication for 1 h and precipitation with ACN	DIBP	22 513	423,5	1,88	90
	DBP	24 826	1 248,1	5,03	99
	BBP	24 048	486,5	2,02	96
	DEHP	23 299	712,2	3,06	93
Dissolution in THF using sonication for 1,5 h and precipitation with ACN	DIBP	22 810	572,3	2,51	91
	DBP	25 257	1 337,4	5,30	101
	BBP	25 086	537,3	2,14	100
	DEHP	23 206	564,0	2,43	93
Dissolution in THF using sonication for 2 h and precipitation with ACN	DIBP	22 919	609,2	2,66	92
	DBP	25 044	126,6	0,51	100
	BBP	24 686	1 055,4	4,28	99
	DEHP	23 381	912,8	3,90	94
Dissolution in THF using sonication for 3 h and precipitation with ACN	DIBP	22 646	942,9	4,16	91
	DBP	24 915	1 493,6	5,99	100
	BBP	25 122	312,8	1,24	100
	DEHP	23 324	467,9	2,01	93

^a Sample used: RM with 2,5 % of individual phthalate in chloroprene rubber.

^b $n = 3$ (from sampling to GC-MS analysis).

Annex I (informative)

Commercially available reference materials considered suitable for GC-MS and Py/TD-GC-MS²

I.1 GC-MS

Table I.1 shows reference solutions considered suitable for GC-MS analysis.

**Table I.1 – Example list of commercially available reference solutions
considered suitable for GC-MS**

Compound name	CAS number	Product No.	Manufacturer
DBP-3,4,5,6-d ₄ ^a	93952-11-5	34169	Fluka
DEHP-3,4,5,6-d ₄ ^a	93951-87-2	617180	Aldrich
Anthracene-d ₁₀ ^a	1719-06-8	176591	Aldrich
Benzyl benzoate	120-51-4	B6630-250ML	SIGMA-ALDRICH®
DIBP	84-69-5	43540-100 MG	Fluka
DBP	84-74-2	48559	SIGMA-ALDRICH®
BBP	85-68-7	442503	SIGMA-ALDRICH®
DEHP	117-81-7	D201154-5ML	SIGMA-ALDRICH®
DNOP	117-84-0	48560-U	SIGMA-ALDRICH®
DINP	68515-48-0 28553-12-0	376663-1L	SIGMA-ALDRICH®
DIDP	26761-40-0	80135-10ML	SIGMA-ALDRICH®
^a Only considered suitable for GC-MS analysis.			

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

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

I.2 Py/TD-GC-MS

Reference polymer materials are used as calibrants for IAMS and Py/TD-GC-MS methods. However, if reference polymer materials are not available, stock solutions may be prepared with standard mixture solutions.

NOTE Refer to Table I.1 for standard solution.

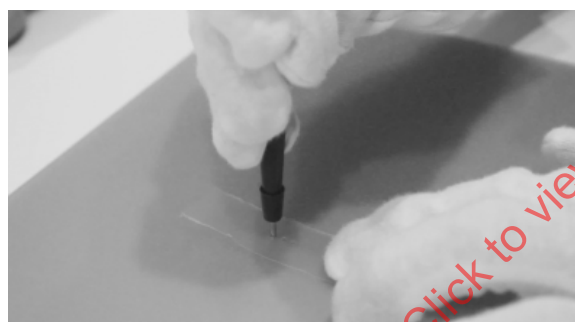
Table I.2 shows reference materials considered suitable for Py/TD-GC-MS analysis.

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

Table I.2 – Example list of commercially available reference materials considered suitable for Py/TD-GC-MS

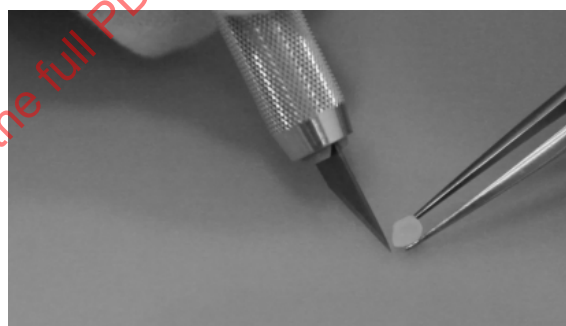
Product name	Specification	Manufacturer
NMIJ [®] CRM 8152-a	Pellet of PVC resin containing DBP, BBP, DEHP, DEP (diethyl phthalate) and DCHP (dicyclohexyl phthalate). DMP (dimethyl phthalates), DIDP, DNOP and DEHA (di-(2-ethylhexyl adipate) are also contained with the informational values.	National Metrology Institute of Japan
KRISS [®] CRM 113-03-006	Pellet of PVC containing DBP, BBP, DEHP, and DNOP	Korean Research Institute for Standards and Science
CRM-PE001	Pellet of polyethylene containing DIDP, DINP, DEHP, BBP, DEP (Diethyl phthalate), DMP (Dimethyl phthalate), DBP and DNOP	SPEX CertiPrep [®] , US
CRM-PVCBLK	Poly(vinyl chloride) Purity 99%	SPEX CertiPrep [®] , US
S225-31003-91	Sheet of polyethylene containing DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, and DIDP at 0 mg/kg, 100 mg/kg and 1000 mg/kg.	Shimadzu Corp.

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



IEC

a) Sheet type punched twice using a micro-puncher



IEC

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

Figure I.1 – Sample preparation of reference materials

Annex J

(informative)

Commercially available capillary columns considered suitable for GC-MS and Py-GC-MS³

Table J.1 shows capillary columns considered suitable for GC/MS and Py-GC/MS analysis.

**Table J.1 – Example list of commercially available capillary columns
considered suitable for GC-MS and Py-GC-MS analysis**

Application		Product name (manufacturer)	Specification
GC-MS	Py-GC-MS		
○	○	Rtx [®] -5MS (RESTEK, US)	5 % Diphenyl/ 95 % dimethyl polysiloxane Length 30 m; inner diameter 0,25 mm; film thickness 0,25 µm.
○	○	DB TM -5ms (Agilent J&W, US)	5 % Diphenyl/ 95 % dimethyl polysiloxane Length 30 m; inner diameter 0,25 mm; film thickness 0,25 µm.
○	○	UA TM -5 (Frontier Lab, Japan)	5 % Diphenyl/ 95 % dimethyl polysiloxane Length 30 m; inner diameter 0,25 mm; film thickness 0,25 µm.
	○	UA TM -PBDE (Frontier Lab, Japan)	100 % Dimethyl polysiloxane Length 15 m; inner diameter 0,25 mm; film thickness 0,05 µm.

³ The names given in Annex J are examples of suitable products available commercially. This information is given for the convenience of users of this document and does not constitute an endorsement by IEC of these products.

Annex K (informative)

Labware cleaning procedure for phthalate testing

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

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

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

- a) Obvious loose contamination shall be removed mechanically from the glassware and plastic-ware before starting the cleaning procedure, for example by brushing or shaking with water (if necessary containing pieces of filter paper). If the solvent leaves the glassware with a pungent or bad smell, put the glassware in the fume hood until all the smell has gone.
- b) Completely immerse the labware in an aqueous solution of a soap-less detergent (the inner areas of the glassware shall be nearly filled with an aqueous solution of a soap-less detergent) for at least four hours to loosen any particulates.
- c) Scrub the labware gently with the aid of a brush and shake it vigorously with the the solution.
- d) Rinse the labware with plenty of tap water to remove all traces of detergent and then rinse with acetone.
- e) Immerse the labware in an acid bath (5 % nitric acid) completely dry for at least eight hours or overnight.
- f) Scrub the labware again as in step c) and rinse it with reverse osmosis water and acetone.
- g) Place the glassware – except volumetric glassware (e.g. volumetric flask, pipette, burette) into a drying oven until completely dry. (For volumetric glassware, air drying is more appropriate).
- h) Store the ware in a clean, solid and well labelled cabinet or stand or rack to minimize unnecessary exposure.

- i) If using a laboratory glassware washer, load the non-volumetric glassware again with the proper insert and then place the glassware in the basket. Place the basket into the washer. Use the proper cleaning programme for removing organic residues in the washer to clean the glassware. Then perform steps b) to e).
- j) For volumetric glassware, it shall be ascertained as described in Clause K.3, that the walls of the vessel are sufficiently clean.

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

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

Annex L (informative)

Results of international inter-laboratory study 5

See Tables L.1 to L.4.

Table L.1 – Statistical data for Py/TD-GC-MS

Technique	Sample	Parameter	<i>m</i> mg/kg	<i>V</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg	<i>p</i>	Outlier labs / remarks
Py-GC/MS	IIS5-A01	DIBP	below detection limit	not applicable	18	not applicable	not applicable	not applicable	not applicable	6	0
	IIS5-C03	DIBP	387,35	500	17	28,8	80,65	40,97	114,71	6	1
	IIS5-E05	DIBP	below detection limit	not applicable	18	not applicable	not applicable	not applicable	not applicable	6	0
	IIS5-A01	DBP	below detection limit	0	18	1,3	3,66	1,92	5,37	6	0
	IIS5-C03	DBP	414,76	500	17	34,2	95,68	42,48	118,94	6	1
	IIS5-E05	DBP	2 401,82	3 000	17	272,4	762,72	356,71	998,79	6	1
	IIS5-A01	BBP	below detection limit	not applicable	18	not applicable	not applicable	not applicable	not applicable	6	0
	IIS5-C03	BBP	482,24	500	17	58,0	162,42	57,57	161,19	6	1
	IIS5-E05	BBP	2 727,88	3 000	17	281,8	789,05	435,25	1 218,70	6	1
	IIS5-A01	DEHP	640,47	602	17	85,1	238,34	231,07	647,00	6	1
	IIS5-C03	DEHP	464,18	500	17	30,9	86,51	43,98	123,14	6	2
	IIS5-E05	DEHP	2 738,88	3 000	17	275,0	770,08	508,33	1 423,34	6	1
	IIS5-A01	DNOP	below detection limit	not applicable	18	not applicable	not applicable	not applicable	not applicable 0	6	0
	IIS5-C03	DNOP	498,71	500	17	23,7	66,41	75,93	212,60	6	1
	IIS5-E05	DNOP	2 840,82	3 000	17	163,1	456,66	326,63	914,56	6	1
	IIS5-A01	DINP	2 438,41	2 438	17	412,2	1 154,28	424,21	1 187,78	6	1
	IIS5-C03	DINP	481,18	500	17	25,4	71,05	50,01	140,04	6	1
	IIS5-E05	DINP	²⁹ 607,47	30 000	17	2 632,5	7 371,04	5 625,96	15 752,70	6	1
	IIS5-A01	DIDP	³² 742,76	32 743	17	4 199,6	11 758,82	4 244,44	11 884,43	6	1
	IIS5-C03	DIDP	485,78	500	18	68,7	192,29	86,54	242,31	6	0
	IIS5-E05	DIDP	²⁹ 802,06	30 000	17	1 744,0	4 883,32	2 637,81	7 385,87	6	1

Key

m =	General mean of the test property in mg/kg
v =	Expected value in mg/kg
n =	Number of test results taken into calculation
$s(r)$ =	Repeatability standard deviation
r =	Repeatability
$s(R)$ =	Reproducibility standard deviation
R =	Reproducibility
p =	Number of labs taken into calculation

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

Table L.2 – Statistical data for GC-MS

Technique	Sample	Parameter	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>n</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg	<i>p</i>	Outlier labs / remarks
GC/MS	IIS5-A01	DIBP	0,00	0	18	0,0	0,00	0,00	0,00	6	0
	IIS5-B02	DIBP	0,00	0	15	0,0	0,00	0,00	0,00	5	0
	IIS5-F06	DIBP	0,00	0	15	0,0	0,00	0,00	0,00	5	0
	IIS5-C03	DIBP	463,33	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DIBP	0,00	0	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DBP	0,00	0	17	0,0	0,00	0,00	0,00	6	1
	IIS5-B02	DBP	0,00	0	14	0,0	0,00	0,00	0,00	5	1
	IIS5-F06	DBP	508,50	478	13	44,8	125,56	90,69	253,94	5	2
	IIS5-C03	DBP	470,00	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DBP	1 891,33	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	BBP	0,00	0	17	0,0	0,00	0,00	0,00	6	1
	IIS5-B02	BBP	0,00	0	14	0,0	0,00	0,00	0,00	5	1
	IIS5-F06	BBP	473,50	475	13	21,1	59,08	64,49	180,58	5	2
	IIS5-C03	BBP	451,67	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	BBP	1 699,00	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DEHP	439,00	439	18	48,8	136,74	174,92	489,77	6	0
	IIS5-B02	DEHP	558,87	559	15	44,3	123,94	225,99	632,77	5	0
	IIS5-F06	DEHP	460,50	503	13	64,0	179,25	71,65	200,61	5	2
	IIS5-C03	DEHP	507,33	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DEHP	1 765,67	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DNOP	0,00	0	17	0,0	0,00	0,00	0,00	6	1
	IIS5-B02	DNOP	0,00	0	14	0,0	0,00	0,00	0,00	5	1
	IIS5-F06	DNOP	480,93	484	13	25,5	71,37	63,09	176,65	5	2
	IIS5-C03	DNOP	504,00	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DNOP	1 842,00	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DINP	2 827,71	2 828	14	787,2	2 204,15	1 315,11	3 682,31	5	4
	IIS5-B02	DINP	1 450,80	0	15	1 304,7	3 653,16	1 739,50	4 870,59	5	no further evaluation
	IIS5-F06	DINP	0,00	0	10	0,0	0,00	0,00	0,00	4	5
	IIS5-C03	DINP	500,00	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DINP	16 259,67	30 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DIDP	23 414,59	24 326	16	6 095,3	17 066,87	6 871,27	19 239,57	6	2
	IIS5-B02	DIDP	6 658,00	6 709	13	572,7	1 603,58	1 566,97	4 387,52	5	2
	IIS5-F06	DIDP	0,00	0	3	0,0	0,00	0,00	0,00	1	12
	IIS5-C03	DIDP	507,00	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DIDP	15 591,33	30 000	3					1	1 lab only

Key

m = General mean of the test property in mg/kg
 v = Expected value in mg/kg
 n = Number of test results taken into calculation
 $s(r)$ = Repeatability standard deviation
 r = Repeatability
 $s(R)$ = Reproducibility standard deviation
 R = Reproducibility
 p = Number of labs taken into calculation

Table L.3 – Statistical data for IAMS

Technique	Sample	Parameter	m mg/kg	v mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg	p	Outlier labs / remarks
IAMS	IIS5-B02	DIBP/DBP	0,00	0	6	0,0	0,00	0,00	0,00	2	
	IIS5-D04	DIBP/DBP	1 013,33	972	6	83,0	232,46	182,74	511,68	2	
	IIS5-F06	DIBP/DBP	525,33	478	6	11,9	33,35	74,18	207,70	2	
	IIS5-B02	BBP	0,00	0	6	0,0	0,00	0,00	0,00	2	
	IIS5-D04	BBP	926,33	962	6	65,5	183,35	80,97	226,72	2	
	IIS5-F06	BBP	468,00	475	6	20,5	57,30	23,15	64,83	2	
	IIS5-B02	DEHP/DNOP	777,67		6	49,4	138,23	394,74	1 105,28	2	
	IIS5-D04	DEHP/DNOP	1 825,20	1 956	5	41,4	116,03	208,89	584,88	2	1
	IIS5-F06	DEHP/DNOP	936,17	987	6	58,8	164,51	60,59	169,64	2	
	IIS5-B02	DINP	452,67		6	36,6	102,43	89,07	249,39	2	
	IIS5-D04	DINP	0,00	0	6	0,0	0,00	0,00	0,00	2	
	IIS5-F06	DINP	0,00	0	6	0,0	0,00	0,00	0,00	2	
	IIS5-B02	DIDP	2 793,33		6	208,4	583,62	422,36	1 182,60	2	
	IIS5-D04	DIDP	866,83		6	121,9	341,42	122,25	342,31	2	no DIDP expected
	IIS5-F06	DIDP	464,83		6	80,3	224,70	91,51	256,22	2	no DIDP expected

Key

m = General mean of the test property in mg/kg
 v = Expected value in mg/kg
 n = Number of test results taken into calculation
 $s(r)$ = Repeatability standard deviation
 r = Repeatability
 $s(R)$ = Reproducibility standard deviation
 R = Reproducibility
 p = Number of labs taken into calculation

Table L.4 – Statistical Data For LC-MS

Technique	Sample	Parameter	m mg/kg	v mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg	p	Outlier labs / remarks
LCMS	IIS5-A01	DIBP/BBP	0,00	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DIBP/BBP	815,00	1 000	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DIBP/BBP	2 113,00	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DBP	0,00	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DBP	409,67	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DBP	2 153,00	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DEHP	425,33	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DEHP	413,67	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DEHP	2 126,00	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DNOP	0,00	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DNOP	377,67	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DNOP	2 146,67	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DINP	540,67	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DINP	378,33	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DINP	25 522,67	30 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DIDP	13 783,00	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DIDP	394,00	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DIDP	25 885,33	30 000	3					1	1 lab only

Key

m = General mean of the test property in mg/kg
 v = Expected value in mg/kg
 n = Number of test results taken into calculation
 $s(r)$ = Repeatability standard deviation
 r = Repeatability
 $s(R)$ = Reproducibility standard deviation
 R = Reproducibility
 p = Number of labs taken into calculation

Annex M (informative)

Sample analysis sequence

M.1 GC-MS

Table M.1 shows the recommended analysis sequence for GC-MS analysis.

Table M.1 – Sample analysis sequence for GC-MS analysis

No.	Sample	Purpose	Remarks
1	Calibration standard1	For calibration curve	Correlation coefficient of the calibration curve, $R \geq 0,995$ ($R^2 \geq 0,990$)
2	Calibration standard2		
3	Calibration standard3		
4	Calibration standard4		
5	QC(Quality control)	Check the reproducibility	Acceptance value is less than ± 20 % from stated value
6	Blank sample	Check any contamination and carry over	Analysed for minimum of 1 per every 20 samples. Acceptance value is less than method detection limit ($\leq MDL$)
7	Blank spike/ Matrix spike	Check the recovery	Analysed for minimum of 1 per every 20 samples. Acceptance value of recovery is less than ± 30 %
8	Sample 1	Determinate concentration of sample	-
9	Sample 2		
10	to		
11	Sample 20		
12	Continuous calibration verification (CCV)	Check the reproducibility	Acceptance value is less than ± 20 % from stated value

Table M.2 shows the recommended analysis sequence for Py/TD-GC-MS analysis.

Table M.2 – Sample analysis sequence for Py/TD-GC-MS analysis

No.	Sample	Purpose	Remarks
1	Blank sample	Check contamination and carry over	Refer 11.3.2
2	100 mg/kg reference material	Check the sensitivity	Refer 11.3.1
3	1 000 mg/kg reference material	Calibration	Refer 8.5.2
4	Real sample 1		
5	Real sample 2		
-			
N	Real sample N		

Annex N (informative)

Flow chart

Figure N.1 provides a flow chart as an example of how the normative Py/TD-GC-MS and GC-MS methods can be used for screening when the acceptability threshold for each DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP concentration is set at 1 000 mg/kg.

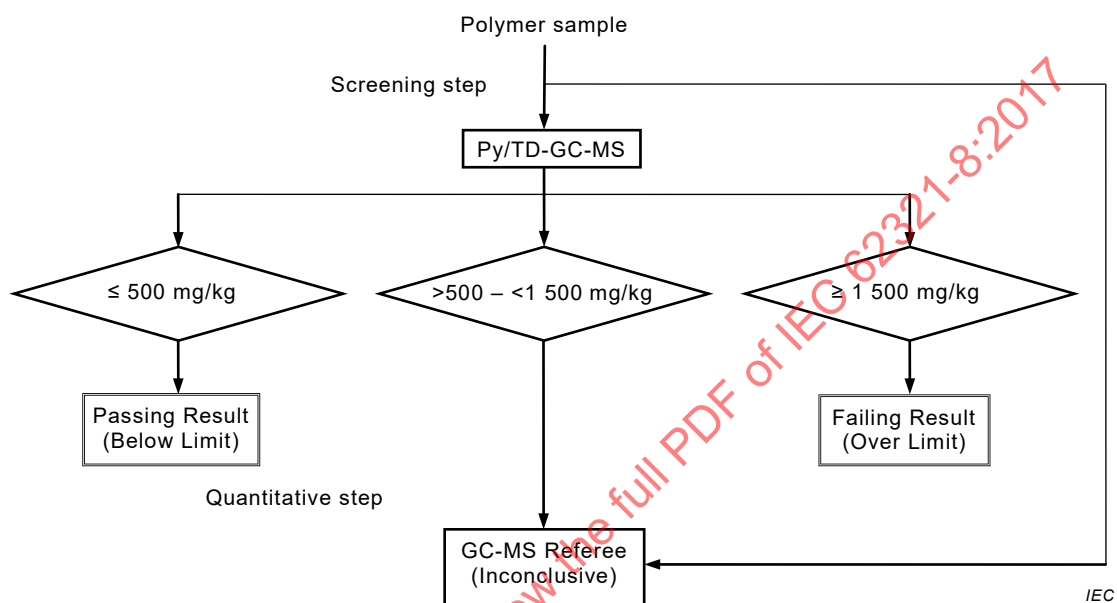


Figure N.1 – Flow chart for screening step and quantitative step

Bibliography

- [1] KS M 1991-2011, *Determination of phthalates contents in polymer materials*
- [2] EN 14372, *Child use and care articles – Cutlery and feeding utensils -Safety requirements and tests*, August 2004
- [3] ASTM D 7083 – 04, *Standard Practice for Determination of Monomeric Plasticizers in Poly (Vinyl Chloride) (PVC) by Gas Chromatography*, 2004
- [4] ASTM D 2124 – 99 (Reapproved 2004), *Standard Test Method for Analysis of Component in Poly(Vinyl Chloride) Compounds Using an Infrared Spectrophotometric Technique*
- [5] Canadian Test Method C-34, *Determination of phthalates in polyvinyl chloride consumer products*, December 2006
- [6] CPSC-CH-C1001-09.1, *Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates*, March 3, 2009
- [7] EN 14372, *Child use and care articles – Cutlery and feeding utensils -Safety requirements and tests*, August 2004
- [8] Japanese test method: MHLW 0906-4, *test method for determination of 6 phthalic acid esters in plasticized materials of toys*, 2010.
- [9] Song, M. H., Cho, Cho, Y. D., Choe, E. K., and Myoung, Y.C., *Study on verification of various national standards regarding phthalate testing in industrial products*, Anal. Sci. Technol., 2012, 25(3), 178-189
- [10] ISO/IEC Guide 98-3, *Uncertainty of measurement – ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*
- [11] ISO 3696, *Water for analytical laboratory use – Specification and test methods*
- [12] ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*
- [13] Maruyama, F., Fujimaki, S., Sakamoto, Y., Kudo, Y., Miyagawa, H., *Screening of phthalates in polymer materials by pyrolysis GC/MS*, Anal. Sci., 2015, 31, 3
- [14] IEC 62321-2:2013, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation*
- [15] 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)*

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	79
INTRODUCTION.....	81
1 Domaine d'application	82
2 Références normatives	83
3 Termes, définitions et abréviations	83
3.1 Termes et définitions	83
3.2 Abréviations	83
4 Principe	84
5 Réactifs et matériaux	85
5.1 Méthode GC-MS	85
5.2 Méthode Py/TD-GC-MS	85
6 Appareillage	85
6.1 Méthode GC-MS	85
6.2 Méthode Py/TD-GC-MS	86
7 Échantillonnage	87
7.1 Généralités	87
7.2 Méthode GC-MS	87
7.3 Méthode Py/TD-GC-MS	87
8 Procédure.....	87
8.1 Instructions générales pour l'analyse	87
8.1.1 Présentation générale.....	87
8.1.2 Méthode GC-MS.....	88
8.1.3 Méthode Py/TD-GC-MS.....	88
8.2 Préparation des échantillons	88
8.2.1 Méthode GC-MS.....	88
8.2.2 Méthode Py/TD-GC-MS	89
8.3 Paramètres instrumentaux	90
8.3.1 Méthode GC-MS.....	90
8.3.2 Méthode Py/TD-GC-MS	91
8.4 Étalons	92
8.5 Étalonnage	93
8.5.1 Méthode GC-MS.....	93
8.5.2 Méthode Py/TD-GC-MS	94
9 Calcul de la concentration de phtalates	95
9.1 Méthode GC-MS	95
9.2 Méthode Py/TD-GC-MS	96
10 Justesse.....	97
10.1 Méthode GC-MS	97
10.1.1 Estimation du seuil	97
10.1.2 Répétabilité et reproductibilité	97
10.2 Méthode Py/TD-GC-MS	98
10.2.1 Estimation de la détection.....	98
10.2.2 Répétabilité et reproductibilité	100
11 Assurance qualité et contrôle de la qualité.....	101
11.1 Généralités	101

11.2	Méthode GC-MS	101
11.2.1	Performances	101
11.2.2	Limite de détection (LOD) ou limite de détection de la méthode (MDL) et limite de quantification (LOQ)	102
11.3	Méthode Py/TD-GC-MS	103
11.3.1	Sensibilité.....	103
11.3.2	Essai témoin.....	103
11.3.3	Limite de détection (LOD) ou limite de détection de la méthode (MDL) et limite de quantification (LOQ)	103
12	Rapport d'essai	104
Annexe A (informative) Détermination des phtalates dans les polymères par spectrométrie de masse à ions attachés (IAMS).....		105
A.1	Principe	105
A.2	Réactifs et matériaux	105
A.3	Appareillage.....	105
A.4	Échantillonnage	106
A.5	Procédure	106
A.5.1	Instructions générales pour l'analyse	106
A.5.2	Préparation des échantillons.....	106
A.5.3	Paramètres instrumentaux	107
A.5.4	Étalons	109
A.5.5	Étalonnage	109
A.6	Calcul de la concentration de phtalates	109
A.7	Assurance qualité et contrôle de la qualité	109
A.7.1	Généralités	109
A.7.2	Sensibilité.....	110
A.7.3	Taux de récupération	110
A.7.4	Essai témoin.....	111
A.7.5	Limite de détection (LOD) ou limite de détection de la méthode (MDL) et limite de quantification (LOQ)	111
A.8	Rapport d'essai.....	111
Annexe B (informative) Détermination des phtalates dans les polymères par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS).....		112
B.1	Principe	112
B.2	Réactifs et matériaux	112
B.3	Appareillage.....	112
B.4	Échantillonnage	113
B.5	Procédure	113
B.5.1	Instructions générales pour l'analyse	113
B.5.2	Préparation des échantillons.....	113
B.5.3	Paramètres instrumentaux	115
B.5.4	Étalons	116
B.5.5	Étalonnage	116
B.6	Calcul de la concentration de phtalates	117
B.7	Assurance qualité et contrôle de la qualité	118
B.7.1	Généralités	118
B.7.2	Performances	118
B.7.3	Limite de détection (LOD) ou limite de détection de la méthode (MDL) et limite de quantification (LOQ)	118
B.8	Rapport d'essai.....	119

Annexe C (informative) Exemples de chromatogrammes dans les conditions suggérées.....	120
C.1 Méthode GC-MS	120
C.2 Méthode Py/TD-GC-MS	121
C.3 Méthode LC-MS	121
C.4 Méthode IAMS	122
Annexe D (informative) Vérification de la zone de thermodésorption par AGE.....	125
Annexe E (informative) Exemple d'instruments IAMS et Py/TD-GC-MS	126
Annexe F (informative) Exemple de fausse détection positive de phtalates	128
Annexe G (informative) Exemples de préparation d'échantillons pour l'analyse quantitative des phtalates par GC-MS.....	129
G.1 Généralités	129
G.2 Extraction Soxhlet des phtalates à l'aide de solvants organiques appropriés.....	129
Annexe H (informative) Extraction des phtalates par dissolution dans du THF par sonication et précipitation de la matrice polymère	133
Annexe I (informative) Matériaux de référence du commerce considérés comme appropriés pour l'analyse GC-MS et l'analyse Py/TD-GC-MS	135
I.1 GC-MS.....	135
I.2 Py/TD-GC-MS	135
Annexe J (informative) Colonnes capillaires du commerce considérées comme appropriées pour l'analyse GC-MS et l'analyse Py-GC-MS.....	137
Annexe K (informative) Procédure de nettoyage du matériel de laboratoire pour les essais concernant les phtalates	138
K.1 À l'aide d'un four (accessoires en verre non volumétriques uniquement)	138
K.2 Sans l'aide d'un four (accessoires en verre et accessoires en plastique).....	138
K.3 Estimation de la propreté des surfaces intérieures de l'accessoire en verre volumétrique	139
Annexe L (informative) Résultats de l'étude internationale interlaboratoire 5.....	140
Annexe M (informative) Séquence d'analyse d'échantillon	145
M.1 GC-MS.....	145
Annexe N (informative) Organigramme	146
Bibliographie.....	147
Figure C.1 – Chromatogramme du courant ionique total de chaque phtalate (10 µg/ml, 1 µl, sans division).....	120
Figure C.2 – Chromatogramme d'ions extraits de DINP (10 µg/ml, 1 µl, sans division).....	120
Figure C.3 – Chromatogramme d'ions extraits de DIDP (10 µg/ml, 1 µl, sans division).....	121
Figure C.4 – Chromatogrammes du courant ionique total de 100 µg/ml de phtalate et mélange de phtalates par analyse Py/TD-GC-MS.....	121
Figure C.5 – Chromatogrammes du courant ionique total de 5 µg/ml de phtalate et mélange de phtalates par analyse LC-MS	122
Figure C.6 – Spectres de masse de chaque phtalate ou mélange de phtalates par IAMS	123
Figure C.7 – Chromatogrammes du courant ionique total de chaque quantité absolue (0,08 µg) de phtalate ou mélange de phtalates par IAMS	124
Figure C.8 – Chromatogramme du courant ionique total d'environ 0,3 mg de PVC contenant 300 mg/kg de chaque phtalate ou mélange de phtalates par IAMS (quantité absolue: 0,09 µg).....	124

Figure D.1 – Exemple de thermogramme d'AGE d'un échantillon de PVC contenant des phtalates	125
Figure E.1 – Exemple d'instrument IAMS	126
Figure E.2 – Exemple d'instrument Py/TD-GC-MS	127
Figure F.1 – Matériels de laboratoire classiques en plastique qui peuvent être à l'origine d'une contamination aux phtalates	128
Figure F.2 – Exemple de chromatogramme de solvant témoin (THF) dans une bouteille en plastique présentant une contamination au DEHP	128
Figure G.1 – Taux de récupération de bis (2-éthylhexyle) phtalate à l'aide de l'extraction Soxhlet avec différents solvants organiques	131
Figure G.2 – Comparaison des taux de récupération des phtalates en utilisant différentes conditions d'extraction	132
Figure I.1 – Préparation d'échantillon de matériaux de référence	136
Figure N.1 – Organigramme de l'étape de détection et de l'étape quantitative	146
Tableau 1 – Conditions de mesure par GC-MS	90
Tableau 2 – Masses de référence pour la quantification de chaque phtalate	91
Tableau 3 – Conditions de mesure par Py/TD-GC-MS	92
Tableau 4 – Solution étalon des phtalates	93
Tableau 5 – Estimation du seuil IIS5	97
Tableau 6 – Répétabilité et reproductibilité IIS5	98
Tableau 7 – Estimation de la détection et du seuil IIS5	99
Tableau 8 – Répétabilité et reproductibilité IIS5	100
Tableau A.1 – Condition de mesure de l'IAMS	108
Tableau A.2 – Valeurs certifiées de phtalates inclus dans le KRISS CRM 113-03-006	110
Tableau B.1 – Conditions de mesure de LC-MS	116
Tableau B.2 – Concentrations des solutions étalons mères	117
Tableau G.1 – Taux de récupération des phtalates en fonction des différents temps d'extraction Soxhlet (solvant d'extraction: n-hexane)	130
Tableau H.1 – Comparaison de l'efficacité de la méthode de préparation des échantillons par dissolution dans le THF par sonication et précipitation de la matrice polymère avec l'efficacité de la méthode par extraction Soxhlet pour les échantillons solubles	133
Tableau H.2 – Comparaison de l'efficacité de la méthode de préparation des échantillons par dissolution dans le THF par sonication et précipitation de la matrice polymère avec l'efficacité de la méthode par extraction Soxhlet pour les échantillons non solubles	134
Tableau I.1 – Exemples de solutions de référence du commerce considérées comme appropriées pour l'analyse GC-MS	135
Tableau I.2 – Exemples de matériaux de référence du commerce considérés comme appropriés pour l'analyse Py/TD-GC-MS	136
Tableau J.1 – Exemples de colonnes capillaires du commerce considérées comme appropriées pour l'analyse GC-MS et l'analyse Py-GC-MS	137
Tableau L.1 – Données statistiques pour l'analyse Py/TD-GC-MS	140
Tableau L.2 – Données statistiques pour l'analyse GC-MS	142
Tableau L.3 – Données statistiques pour la méthode IAMS	143
Tableau L.4 – Données statistiques pour l'analyse LC-MS	144
Tableau M.1 – Séquence d'analyse d'échantillon pour l'analyse GC-MS	145

Tableau M.2 – Séquence d'analyse d'échantillon pour l'analyse Py/TD-GC-MS.....	145
--	-----

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES
DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –****Partie 8: Analyse des phtalates dans les polymères
par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS),
chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse par
pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-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 62321-8 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.

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

CDV	Rapport de vote
111/416/CDV	111/430/RVC

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

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

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

Le comité a décidé que le contenu de 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. A cette date, la publication sera

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

INTRODUCTION

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

L'utilisation de certaines substances (le plomb (Pb), le cadmium (Cd), les diphényléthers polybromés (PBDE- polybrominated diphenyl ethers) et les phtalates spécifiques, par exemple) 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.

La première édition de l'IEC 62321-8 introduit une nouvelle partie dans la série IEC 62321.

AVERTISSEMENT – Il convient que les personnes utilisant le présent document aient une bonne connaissance des pratiques normales de laboratoire. Le présent document 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 d'hygiène et de sécurité, mais aussi d'assurer la conformité aux conditions réglementaires nationales.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 8: Analyse des phtalates dans les polymères par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS), chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse par pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-GC-MS)

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC 62321 spécifie deux techniques normatives et deux techniques informatives de détermination de la présence de phtalate de diisobutyle (DIBP – di-isobutyl phthalate), de phtalate de dibutyle (DBP – di-n-butyl phthalate), de phtalate de benzyle et de butyle (BBP – benzylbutyl phthalate), de phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP – di-(2-ethylhexyl) phthalate), de phtalate de di-n-octyle (DNOP – di-n-octyl phthalate), de phtalate de di-isononyle (DINP – di-isononyl phthalate) et de phtalate de di-isodécyle (DIDP – di-iso-decyl phthalate) dans les polymères qui sont utilisés dans des produits électrotechniques.

Les techniques de chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS – gas chromatography-mass spectrometry) et de chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse par pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-GC-MS – gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal desorption accessory) sont décrites dans la partie normative du présent document.

La méthode GC-MS est considérée comme étant la technique de référence pour la détermination quantitative du DIBP, du DBP, du BBP, du DEHP, du DNOP, du DINP et du DIDP dans la plage comprise entre 50 mg/kg et 2 000 mg/kg.

La méthode GC-MS couplée à un pyrolyseur/accessoire de thermodésorption (TD – thermal desorption) est adaptée à la détection et à l'analyse semi-quantitative du DIBP, du DBP, du BBP, du DEHP, du DNOP, du DINP et du DIDP dans les polymères utilisés dans des produits électrotechniques dans la plage comprise entre 100 mg/kg et 2 000 mg/kg.

La technique IAMS est adaptée à la détection et à l'analyse semi-quantitative du DIBP, du DBP, du BBP, du DEHP, du DNOP, du DINP et du DIDP. La détermination du DBP, du DIBP, du DEHP et du DNOP par la technique IAMS n'a pas été établie en raison des limitations des pics et des limitations de résolution du spectre de masse.

La technique LC-MS est limitée à la détermination du BBP, du DEHP, du DNOP, du DINP et du DIDP. La détermination du DBP et du DIBP par la technique LC-MS n'a pas été établie en raison des limitations des pics et des limitations de résolution du spectre de masse.

Les annexes du présent document contiennent un organigramme qui représente le mode de sélection des méthodes normatives Py/TD-GC-MS et GC-MS, ainsi que des méthodes informatives, la spectrométrie de masse à ions attachés (IAMS – ion attachment mass spectrometry) associée à une sonde d'injection directe (DIP – direct injection probe) et la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS – liquid chromatography-mass spectrometry) en fonction de leur domaine d'application.

Ces quatre méthodes d'essai ont été évaluées par l'essai de matériaux à base de polyéthylène (PE) et de polychlorure de vinyle (PVC) contenant entre environ 450 mg/kg et 30 000 mg/kg de phtalates comme indiqué dans les parties normatives et informatives du présent document. L'utilisation des quatre méthodes décrites dans le présent document pour

d'autres types de polymères, de composés de la famille des phtalates ou pour des plages de concentration autres que celles spécifiées ci-dessus n'a pas été évaluée spécifiquement.

2 Références normatives

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

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

3 Termes, définitions et abréviations

3.1 Termes et définitions

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

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

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

3.1.1

détection

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

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

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

3.1.2

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 %

[SOURCE: IEC 62321-6:2015, 3.1.1]

3.1.3

étalon

référence d'étalonnage

substance sous forme solide ou liquide, contenant une (des) concentration(s) connue(s) et stable(s) d'analyte(s), utilisée pour établir la réponse des instruments (courbe d'étalonnage) en fonction de la (des) concentration(s) d'analyte(s)

3.2 Abréviations

ACN	Acétonitrile
BBP	Benzyl butyl phthalate (phtalate de benzyle et de butyle)
BSA	N,O-bis(triméthylsilyl)acetamide (N,O-bis(triméthylsilyl)acétamide)
BSTFA	N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacetamide (N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide)

MRC	Matériau de référence certifié
DBP	Di-n-butyl phthalate (phtalate de dibutyle)
DEHP	Di-(2-éthylhexyl) phthalate (phtalate de bis(2-éthylhexyle))
DIBP	Di-isobutyl phthalate (phtalate de di-isobutyle)
DIDP	Di-iso-decyl phthalate (phtalate de di-isodécyle)
DINP	Di-isononyl phthalate (phtalate di-isononyl)
DIP	Direct injection probe (sonde d'injection directe)
DNOP	Di-n-octyl phthalate (Phtalate de di-n-octyle)
AGE	Analyse des gaz émis
EI	Electron ionization (ionisation par impact électronique)
GC-MS	Gas chromatography – mass spectrometry (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse)
IAMS	Ion attachment mass spectrometry (spectrométrie de masse à ions attachés)
IS	Internal standard (étalon interne)
LC-MS	Liquid chromatography – mass spectrometry (chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse)
LOD	Limit of detection (limite de détection)
LOQ	Limit of quantification (limite de quantification)
MDL	Method detection limit (limite de détection de la méthode)
PVC	Polychlorure de vinyle
Py	Pyrolyseur
QC	Quality control (contrôle de la qualité)
SIM	Selected ion monitoring (détection d'ions sélectionnés)
TD	Thermal desorption (thermodésorption)
THF	Tétrahydrofurane

4 Principe

La méthode GC-MS permet de déterminer de manière quantitative la présence de DIBP, de DBP, de BBP, de DEHP, de DNOP, de DINP et de DIDP, par dissolution et précipitation par ultrasons de la matrice de l'échantillon ou par extraction Soxhlet à partir des polymères avec séparation par chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse.

La méthode Py/TD-GC-MS utilise la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse couplée à un pyrolyseur/accessoire de thermodésorption afin de détecter la présence de DIBP, de DBP, de BBP, de DEHP, de DNOP, de DINP et de DIDP dans les matériaux polymères. L'échantillon de polymère est directement introduit dans le pyrolyseur ou l'accessoire de thermodésorption pour en extraire les phtalates à l'aide d'un programme de chauffage spécifié. Les phtalates thermiquement désorbés sont ensuite transférés vers le chromatographe en phase gazeuse, séparés par une colonne capillaire et détectés par un spectromètre de masse. Les différents phtalates sont identifiés en fonction des temps de rétention m/z (ions quantitatifs et de confirmation) et des rapports ioniques. Un mode SIM permet d'améliorer les limites de détection. Un étalonnage à un seul point est appliqué pour la détection et l'analyse semi-quantitative des phtalates présents dans l'échantillon.

NOTE L'exécution d'un balayage complet utilisant la méthode MS à courant d'ionisation totale ("balayage complet") pour chaque échantillon peut permettre de vérifier l'existence d'interférences de matrice négatives provenant d'autres additifs dans le polymère. Les interférences de matrice négatives sont à l'origine de la suppression ionique, qui donne des résultats de concentration plus faible. Le balayage/les mesurages SIM (mesurages simultanés) sont également applicables.

5 Réactifs et matériaux

5.1 Méthode GC-MS

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

- a) ACN (qualité HPLC);
- b) THF (de qualité GC ou supérieure);
- c) n-Hexane (de qualité GC ou supérieure);
- d) hélium (d'une pureté supérieure à une fraction volumique de 99,999 %);
- e) étalons: se reporter à 8.4;
- f) étalons succédanés et internes:
 - étalon succédané utilisé pour surveiller le taux de récupération des analytes selon 8.2.1.1, 8.2.1.3, et 8.5.1.1, étalon de phtalate de dibutyle-3,4,5,6-d₄ ou de phtalate de bis(2-éthylhexyle)-3,4,5,6-d₄ par exemple;
 - étalon interne utilisé pour corriger les erreurs d'injection, selon 8.2.1.1 et 8.5.1.2 (anthracène-d₁₀ ou benzoate de benzyle, par exemple).

Les étalons sont acceptables en cas d'utilisation d'un spectromètre de masse de type quadripolaire. Un spectromètre de masse de haute résolution nécessite l'utilisation d'autres substances étalons appropriées ayant une masse et un temps d'élution analogues à ceux de l'analyte. Le DBP et le DEHP deutérés sont recommandés pour les phtalates spécifiés.

NOTE Les étalons succédanés et internes du commerce figurent à l'Annexe I.

5.2 Méthode Py/TD-GC-MS

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

- a) hélium (d'une pureté supérieure à une fraction volumique de 99,999 %);
- b) matériaux polymères de référence:
 - l'un contient environ 100 mg/kg de phtalates et l'autre 1 000 mg/kg;
- c) matériau polymère témoin (ne doit contenir aucun phtalate).

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

- d) n-Hexane pour la préparation de la solution étalon de phtalate (de qualité GC ou supérieure);
- e) THF ou solvant adapté à la préparation de l'échantillon de polymère (de qualité GC ou supérieure).

NOTE Les matériaux de référence du commerce figurent à l'Annexe I.

6 Appareillage

6.1 Méthode GC-MS

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) balance pour analyse d'une exactitude de mesure de 0,000 1 g;
- b) broyeur / fraise cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide;
- c) flacons volumétriques de 1 ml, 5 ml, 10 ml et 100 ml;
- d) extracteurs Soxhlet;

- extracteurs Soxhlet de 30 ml;
- flacon de 250 ml à fond arrondi;
- bouchon rodé NS 29/32;
- condenseur de Dimroth NS 29/32;
- pierres d'évaporation (par exemple, perles de verre ou anneaux de Raschig);
- e) cartouche d'extraction (cellulose, 30 ml, diamètre intérieur 22 mm, hauteur 80 mm);
- f) laine de verre (pour cartouche d'extraction);
- g) bain à ultrasons;
- h) doublure à injecteur désactivée (pour GC-MS);
- i) chemises de chauffage;
- j) entonnoirs;
- k) feuille d'aluminium;
- l) anneaux de liège;
- m) filtre PTFE 0,45 µm;
- n) seringue à graduation en microlitres ou pipettes automatiques;
- o) évaporateur rotatif avec capacité de vide;
- p) pipettes Pasteur;
- q) fioles à échantillon de 1,5 ml et bouchon vissé avec joint en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou, en fonction du système analytique, un récipient à échantillon comparable;
- r) miniagitateur (appelé également agitateur ou agitateur-mélangeur à tourbillons);
- s) chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse avec un injecteur avec division d'entrée/sans division d'entrée et un four à température programmable. Le spectromètre de masse doit être capable de réaliser une détection d'ions sélectionnés (SIM) et un balayage complet à courant ionique total. La chambre d'ionisation doit être traitée pour assurer sa stabilité chimique, et doit être contrôlée à 230 °C. Une énergie de 70 eV doit être appliquée en mode d'ionisation par impact électronique (EI).

L'utilisation d'un échantillonneur automatique est fortement recommandée pour garantir la répétabilité.

- t) colonne capillaire.

NOTE Une phase liquide 100 % polydiméthylsiloxane ou 5 % polydiphénylsiloxane et 95 % polydiméthylsiloxane s'est avérée appropriée. La longueur préférentielle de la colonne est de 30 m, le diamètre intérieur de 0,25 mm et l'épaisseur de membrane de 0,25 µm (voir Annexe J).

6.2 Méthode Py/TD-GC-MS

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) balance pour analyse d'une exactitude de mesure de 0,000 01 g (0,01 mg);
- b) broyeur / fraise cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide;
- c) pince (outil manuel pour couper les échantillons);
- d) micro spatule;
- e) pinces brucelles;
- f) cutter;
- g) lime;
- h) micro poinçon;
- i) laine de verre désactivée;
- j) seringue à graduation en microlitres ou pipettes automatiques;

- k) chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse équipé d'un pyrolyseur/accessoire de thermodésorption, d'un injecteur avec division d'entrée/sans division d'entrée et d'un four à température programmable. Le spectromètre de masse doit être capable de réaliser une détection d'ions sélectionnés (SIM) et un balayage complet à courant ionique total. La chambre d'ionisation doit être traitée pour assurer sa stabilité chimique, et doit être contrôlée à 230 °C. Une énergie de 70 eV doit être appliquée en mode d'ionisation par impact électronique (EI).

L'utilisation d'un échantillonneur automatique est fortement recommandée pour garantir la répétabilité.

NOTE 1 Par exemple, la chambre ionique est chauffée dans un four à 400 °C pendant 1 h pour le traitement de stabilité thermique.

- l) le pyrolyseur/l'accessoire de thermodésorption doit être en mesure d'assurer une augmentation de température de 1 °C à 100 °C par minute sur une plage de températures comprise entre 40 °C et 500 °C. La coupelle pour échantillons du pyrolyseur/de l'accessoire de thermodésorption doit être traitée pour assurer sa stabilité chimique, ainsi qu'être en mesure de recevoir des échantillons tant liquides que solides et de maintenir l'interface entre le pyrolyseur/ l'unité de thermodésorption et l'entrée du chromatographe en phase gazeuse jusqu'à 400 °C.

- m) colonne capillaire.

NOTE 2 Une phase liquide 100 % polydiméthylsiloxane ou 5 % polydiphénylsiloxane et 95 % polydiméthylsiloxane s'est avérée appropriée. La longueur préférentielle de la colonne est de 15 m ou de 30 m, le diamètre intérieur de 0,25 mm et l'épaisseur de membrane comprise entre 0,25 µm et 0,05 µm (voir Annexe J).

7 Échantillonnage

7.1 Généralités

Comme décrit dans l'IEC 62321-2, sauf indication contraire (par exemple, «utilisation d'une pince»), un broyage/fraisage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide doit être effectué.

7.2 Méthode GC-MS

L'échantillon doit être broyé de manière à traverser un tamis de 500 µm avant extraction. Le broyage / fraisage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide est fortement recommandé. Les matériaux polymères de référence doivent être broyés de la même manière.

7.3 Méthode Py/TD-GC-MS

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

NOTE Voir la méthode GC-MS en 7.1 pour la préparation de l'échantillon à broyer/fraisier.

8 Procédure

8.1 Instructions générales pour l'analyse

8.1.1 Présentation générale

La validation des instruments doit inclure la vérification des éventuelles contaminations croisées entre échantillons séquentiels. Des témoins supplémentaires ou une séquence d'essais inversée facilitent l'identification des contaminations croisées.

Voir les préconisations de l'Annexe K relatives aux procédures de nettoyage du matériel de laboratoire pour les essais concernant les phtalates et l'Annexe M pour la séquence recommandée d'analyse des échantillons.

8.1.2 Méthode GC-MS

Les instructions générales suivantes doivent être suivies.

- a) Pour améliorer la qualité du blanc, s'assurer de la propreté de tous les équipements en verre. La laine de verre (6.1 f)) doit être désactivée à 450 °C pendant au moins 30 min avant utilisation.
- b) Si la quantité de phtalates dans l'échantillon est nettement supérieure à la plage de 0,1 %, il est nécessaire d'effectuer l'analyse en ajustant la quantité de matière analysée ou en répétant l'analyse à l'aide d'un extrait dilué de manière appropriée avant d'ajouter l'étalon interne.

8.1.3 Méthode Py/TD-GC-MS

Les instructions générales suivantes doivent être suivies.

- a) Après l'analyse d'échantillons d'essai ayant une concentration élevée d'analyte, il convient d'analyser successivement des échantillons témoins tant que le niveau de fond des différents phtalates n'a pas diminué à une valeur inférieure ou égale à 30 mg/kg.

NOTE Un matériau polymère témoin ou une coupelle pour échantillons témoins sont utilisés pour l'analyse de l'échantillon témoin.

- b) Pour améliorer la qualité du blanc, s'assurer de la propreté de tous les outils utilisés pour la préparation des échantillons.
- c) Lorsque des effets de matrice sont à l'origine d'une importante suppression ionique des analytes cibles, il convient de choisir l'ajout d'un étalon comme méthode d'étalonnage.

8.2 Préparation des échantillons

8.2.1 Méthode GC-MS

8.2.1.1 Solution mère

Les solutions mères suivantes doivent être préparées.

- a) Étalon succédané deutéré (pour surveiller le taux de récupération des analytes): 1 000 µg/ml dans un solvant organique (phtalate de dibutyle-3,4,5,6-d₄ ou phtalate de bis (2-éthylhexyle)-3,4,5,6-d₄, par exemple).
- b) Étalon interne (pour corriger une erreur d'injection): 1 000 µg/ml dans du n-hexane (anthracène-d₁₀ ou benzoate de benzyle, par exemple).
- c) Solution de phtalate (DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP et DIDP): 1 000 µg/ml dans du n-hexane.
- d) Solution de dopage de phtalate (DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP et DIDP): 100 mg/l dans du n-hexane.
- e) Solution étalon interne (100 µg/ml d'anthracène-d₁₀ ou de benzoate de benzyle): Transférer 1,0 ml de solution étalon interne (8.2.1.1 b) (1 000 µg/ml) dans un flacon volumétrique de 10 ml, et compléter avec du solvant jusqu'au repère.

8.2.1.2 Préextraction des extracteurs Soxhlet

Pour nettoyer les extracteurs Soxhlet (6.1 d)), une préextraction de 2 h est effectuée avec 70 ml de n-hexane. Le solvant de lavage est éliminé.

8.2.1.3 Extraction

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

- a) Transférer quantitativement (500 ± 10) mg de l'échantillon dans une cartouche d'extraction en cellulose pour procéder à l'extraction Soxhlet. Enregistrer la masse à 0,1 mg près.

- b) Transférer l'échantillon dans la cartouche d'extraction par l'intermédiaire d'un entonnoir. Pour garantir un transfert quantitatif, il convient de rincer l'entonnoir avec environ 10 ml de n-hexane.
- c) 10 µl d'étalon succédané (8.2.1.1 a) (1 000 µg/ml) sont ajoutés.
- d) Couvrir la cartouche avec la laine de verre pour empêcher l'échantillon de flotter.
- e) Environ 120 ml de n-hexane sont utilisés pour extraction sous reflux. Extraire l'échantillon pendant au moins 6 heures avec 6 à 8 cycles/heure. Un temps d'extraction plus court peut donner lieu à des taux de récupération inférieurs des analytes.
- f) Après six heures de reflux, concentrer l'extrait à environ 10 ml par évaporation rotative sous vide (ou un procédé analogue), puis diluer avec du n-hexane à 50 ml.

8.2.1.4 Autres procédures d'extraction pour des polymères solubles

Pour un échantillon de polymère soluble dans le THF (PVC, par exemple), une autre procédure d'extraction peut être appliquée:

- a) Peser (300 ± 10) mg d'échantillon et le placer dans une fiole de 40 ml. Enregistrer la masse à 0,1 mg près.
- b) Transférer 10 ml de THF et 10 µl d'étalon succédané (8.2.1.1 a) (1 000 µg/ml) dans la fiole, et enregistrer le poids du mélange.
- c) Fermer la fiole d'échantillonnage en serrant bien le bouchon. La placer dans un bain à ultrasons (6.1 g)) et la soumettre à sonication pendant 30 min à 60 min jusqu'à dissolution de l'échantillon. Un petit morceau de ruban adhésif peut être utilisé pour empêcher le bouchon de se desserrer en raison des vibrations.
- d) Après la dissolution de l'échantillon, laisser refroidir la fiole à température ambiante et enregistrer le poids. Vérifier que le poids est identique à celui enregistré à l'étape b) ci-dessus.
- e) Ajouter exactement 20 ml d'ACN goutte à goutte dans la fiole pour précipiter la matrice de l'échantillon.
- f) Laisser reposer la solution extraite obtenue à température ambiante pendant 30 min (le matériau polymère précipite ce qui forme un dépôt au fond de la fiole).
- g) Laisser reposer le polymère ou filtrer le mélange à travers une membrane en PTFE de 0,45 µm.

8.2.1.5 Ajout de l'étalon interne (IS)

- a) Transférer une portion de 1 ml d'extrait (8.2.1.3 f) et 8.2.1.4 g)) dans une fiole d'échantillonnage/échantillonneur automatique de 2 ml GC avec un joint en PTFE. Ajouter 10 µl de solution étalon interne (8.2.1.1.e)) dans la fiole d'échantillonnage et la boucher. Retourner deux fois manuellement la fiole pour effectuer le mélange.
- b) Injecter 1 µl de la solution d'échantillon dans le GC-MS et l'analyser avec les paramètres décrits dans le Tableau 1.

8.2.2 Méthode Py/TD-GC-MS

8.2.2.1 Échantillon de polymère

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

8.2.2.2 Matériaux polymères de référence ou solution mère

Les matériaux polymères de référence sont recommandés pour vérifier l'étalonnage et la sensibilité. Une feuille ou un film de polymère finement étiré(e) sont particulièrement adaptés. Lorsque les matériaux polymères de référence ne sont pas disponibles, les solutions mères suivantes doivent être préparées.

- Solution de PVC: Dissoudre un polymère PVC à l'aide d'un solvant adapté (THF, par exemple) à une concentration de 50 mg/ml.
- Solution de mélange étalon: Préparer une solution de mélange étalon contenant des DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP et DIDP dans du n-hexane à une concentration de 100 µg/ml.

NOTE Voir Annexe I.

8.3 Paramètres instrumentaux

8.3.1 Méthode GC-MS

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système GC-MS spécifique de manière à obtenir une séparation effective de chaque phtalate et satisfaire aux exigences de contrôle de la qualité et des limites de détection (LOD).

Les paramètres suivants se sont révélés appropriés et sont fournis à titre d'exemple (voir Tableau 1 et Tableau 2).

Tableau 1 – Conditions de mesure par GC-MS

Chromatographe en phase gazeuse (GC)	
Volume d'injection	1,0 µl
Colonne	Non polaire (polymère phénylarylène équivalent à 5 % de polydiphénylsiloxane et 95 % de polydiméthylsiloxane), longueur 30 m; diamètre intérieur 0,25 mm; épaisseur de membrane 0,25 µm (Voir Annexe J)
Doublure de l'injecteur	4 mm, en verre, à cône unique de fond, avec de la laine de verre (désactivée) disposée au fond
Température de l'accès d'injection	250 °C
Température de la colonne	80 °C à 110 °C (0,5 min) → (20 °C/min) → 280 °C (1 min) → (20 °C/min) → 320 °C (5 min)
Mode d'injection	Sans division
Gaz vecteur	Hélium (5.1.d)), 1,5 ml/min, débit constant
Ligne de transfert	280 °C, directe
Spectrométrie de masse (MS)	
Température de la source d'ions	230 °C
Ionisation par impact électronique (EI)	70 eV
Quad	150 °C
Temps de séjour	50 ms
Plage de balayage	50 m/z à 1 000 m/z

NOTE 1 La doublure désactivée d'un injecteur acheté dans le commerce peut faire l'objet d'une désactivation supplémentaire (6.1.h)). 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. Transférer 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.

NOTE 2 Pour obtenir la qualité de données exigée pour chaque pic GC de phtalate, 3 à 4 balayages des ions de quantification sélectionnés sont acquis par seconde. Ceci fournit le temps de séjour approprié pour chaque ion (m/z) à détecter. La vitesse de balayage produit un temps de séjour de l'ordre de 50 ms par ion. Par défaut, certains logiciels règlent le temps de séjour en fonction de la vitesse de balayage. L'analyse de chaque phtalate est réalisée en mode SIM avec les tracés de masse donnés au Tableau 2. Ces tracés se sont révélés appropriés et sont fournis à titre d'exemple:

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

Tableau 2 – Masses de référence pour la quantification de chaque phtalate

Nom du composé	Ions (m/z) détectés dans l'extrait		
	Ion de quantification	Ion de confirmation 1	Ion de confirmation 2
DBP-3,4,5,6-d ₄	153	227	-
DEHP-3,4,5,6-d ₄	153	171	-
Anthracène-d ₁₀	188	94	160
Benzoate de benzyle	105	194	212
DIBP	223	205	149
DBP	223	205	149
BBP	206	91	149
DEHP	279	167	149
DNOP	279	167	149
DINP	293	167	149
DIDP	307	167	149

8.3.2 Méthode Py/TD-GC-MS

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système Py/TD-GC-MS spécifique de manière à obtenir une séparation effective de chaque phtalate et satisfaire aux exigences de contrôle de la qualité et des limites de détection (LOD). Les paramètres suivants se sont révélés appropriés et sont fournis à titre d'exemple (voir Tableau 3).

Tableau 3 – Conditions de mesure par Py/TD-GC-MS

Pyrolyseur				
Température du four	200 °C → 20 °C/min → 300 °C →5 °C/min → 340 °C (1 min)			
Température de l'interface	300 °C (mode de commande de la température d'interface: manuel)			
Chromatographe en phase gazeuse (GC)				
Colonne	100 % de polydiméthylsiloxane), longueur 15 m, diamètre intérieur 0,25 mm, épaisseur de membrane 0,05 µm (voir Annexe J)			
Température de l'accès d'injection	320 °C			
Température du four de la colonne	80 °C → (20 °C /min) →300 °C (5 min)			
Mode d'injection	Avec division (rapport de division: 1/50)			
Gaz vecteur	Hélium, 52,1 cm/s, vitesse linéaire constante			
Spectrométrie de masse (MS)				
Température de la source d'ions	230 °C			
Méthode d'ionisation	Ionisation par impact électronique (EI), 70 eV.			
Surveillance de la charge massique des ions (m/z)		Ion de quantification	Ion de confirmation 1	Ion de confirmation 2
	DIBP	223	205	149
	DBP	223	205	149
	BBP	206	91	149
	DEHP	279	167	149
	DNOP	279	167	149
	DINP	293	167	149
	DIDP	307	167	149
Plage de balayage	50 m/z à 1 000 m/z			

Un balayage complet utilisant la méthode MS à courant d'ionisation totale ("balayage complet") pour chaque échantillon est recommandé pour vérifier l'existence d'interférences de matrice négatives provenant d'autres additifs dans le polymère. Les interférences de matrice négatives sont à l'origine de la suppression ionique, qui donne des résultats de concentration plus faible.

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

8.4 Étalons

Des matériaux de référence servent d'étalons. Voir Annexe I.

8.5 Étalonnage

8.5.1 Méthode GC-MS

8.5.1.1 Généralités

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 exigé pour obtenir un écart-type relatif (RSD – relative standard deviation) inférieur ou égal à 15 % de la fonction d'étalonnage linéaire (voir Annexe I).

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

8.5.1.2 Solutions mères pour chaque phtalate (100 µg/ml) et étalon succédané (100 µg/ml)

Transférer 1,0 ml de chaque solution mère de phtalate (8.2.1.1 c)) (1 000 µg/ml) et 1,0 ml de solution mère de succédané (8.2.1.1 a)) (1 000 µg/ml) dans un flacon volumétrique de 10 ml, et compléter avec du solvant jusqu'au repère.

8.5.1.3 Solution étalon interne (100 µg/ml d'anthracène-d₁₀ ou de benzoate de benzyle)

Transférer 1,0 ml de solution étalon interne (8.2.1.1 b) (1 000 µg/ml) dans un flacon volumétrique de 10 ml, et compléter avec du solvant jusqu'au repère.

8.5.1.4 Solutions étalons

Les solutions étalons suivantes sont préparées à partir de la solution mère de chaque phtalate (100 µg/ml) et de l'étalon succédané (100 µg/ml) (8.5.1.2). Les volumes indiqués au Tableau 4 sont placés dans des flacons volumétriques de 10 ml au moyen d'une pipette. Ajouter 100 µl de solution étalon interne 100 µg/ml (8.5.1.3) dans les flacons respectifs, puis compléter avec du solvant jusqu'au repère.

Tableau 4 – Solution étalon des phtalates

N°	Volume phtalate + succédané µl	Volume étalon interne µl	c (chaque phtalate) µg/ml	c (succédané) µg/ml
1	50	100	0,5	0,5
2	100	100	1,0	1,0
3	250	100	2,5	2,5
4	500	100	5,0	5,0
5	1 000	100	10	10

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) permet d'obtenir une régression linéaire:

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

où

A est la surface des pics du phtalate ou du succédané dans l'échantillon;

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

c est la concentration de chaque phtalate ou du succédané dans l'échantillon ($\mu\text{g/ml}$);

c_{IS} est la concentration de l'étalon interne dans l'échantillon ($\mu\text{g/ml}$).

NOTE 1 La pratique courante consiste à régler la concentration de l'étalon interne à 1,0 $\mu\text{g/ml}$ 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.

NOTE 2 DIDP et DINP présentent plusieurs pics de chromatogramme. Les surfaces totales de ces pics au-dessus de la ligne de base sont intégrées.

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

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

Une régression polynomiale (par exemple, de second ordre) doit 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.

8.5.2 Méthode Py/TD-GC-MS

Un matériau polymère de référence (1 000 mg/kg) est recommandé pour les étalons de la méthode Py/TD-GC-MS. Placer environ 0,5 mg du matériau polymère de référence coupé ou en poudre dans une coupelle pour échantillons pour Py/TD-GC-MS (voir Annexe I).

NOTE 1 La procédure suivante permet également de préparer les étalons.

Injecter 10 μl de solution de PVC (50 mg/ml) et 5 μl de solution de mélange étalon (100 $\mu\text{g/ml}$) dans la coupelle pour échantillons.

Sécher la solution à température ambiante.

Pour produire les droites d'étalonnage, la surface du signal de chaque phtalate est tracée en fonction de la quantité absolue (ng).

L'Équation (2) permet d'obtenir un étalonnage à un seul point:

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

où

y est la surface des pics des phtalates dans l'échantillon;

x est la quantité absolue de phtalates dans l'échantillon (ng);

a est la pente de la courbe d'étalonnage.

Lorsque les effets de matrice sont à l'origine d'une importante suppression ionique des analytes cibles, l'ajout d'un étalon doit être choisi comme méthode d'étalonnage.

NOTE 2 DIDP et DINP présentent plusieurs pics de chromatogramme. Les surfaces totales de ces pics au-dessus de la ligne de base sont intégrées.

9 Calcul de la concentration de phtalates

9.1 Méthode GC-MS

En règle générale, le niveau d'étalonnage de l'étalon interne pour l'ensemble des cinq niveaux d'étalonnage est réglé à 1,0 dans la méthode instrumentale, mais il peut également être réalisé manuellement en utilisant l'équation d'ajustement de l'étalonnage.

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

$$y = ax + b \quad (3)$$

où

- y est le facteur ou rapport de réponse (A/A_{IS}) de chaque phtalate dans l'échantillon;
- a est la pente de la courbe d'étalonnage;
- x est le résultat instrumental en $\mu\text{g/ml}$ (concentration de chaque phtalate 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:

$$y_q = a_q x_q^2 + b_q x_q + c_q \quad (4)$$

où

- y_q est le facteur ou rapport de réponse (A/A_{IS}) de chaque phtalate dans l'échantillon;
- a_q et b_q sont des constantes correspondant à la courbe s'ajustant le mieux à l'étalonnage;
- x_q est le résultat instrumental en $\mu\text{g/ml}$ (concentration de chaque phtalate dans l'extrait);
- c_q est le segment sur l'axe des ordonnées de la courbe d'étalonnage.

L'Équation (3) qui se présente sous la forme d'une équation linéaire peut être réécrite sous la forme de l'Équation (5):

$$c = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \left(\frac{c_{IS}}{a} \right) \quad (5)$$

où

- A est la surface des pics de chaque phtalate ou du succédané;
- A_{IS} est la surface des pics de l'étalon interne;
- c est la concentration de chaque phtalate ou du succédané en $\mu\text{g/ml}$;
- c_{IS} est la concentration de l'étalon interne en $\mu\text{g/ml}$.

NOTE La pratique courante consiste à régler la concentration de l'étalon interne à 1,0 g/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.

Une régression polynomiale (par exemple, de second ordre) doit 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.

Si la concentration de chaque phtalate dans un échantillon ne s'inscrit pas dans la plage de ses étalons respectifs, une dilution d'échantillon de série doit être préparée, laquelle amènera la concentration des phtalates au point milieu de l'étalonnage. Analyser la dilution et utiliser le facteur de dilution pour quantifier la concentration des phtalates qui ne s'inscrivaient pas dans la plage d'étalonnage de 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:

$$D = \frac{V_f}{V_a} \quad (6)$$

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 (5) ne donne pas la concentration finale dans la mesure où il est nécessaire de prendre en compte le volume du solvant organique, la masse de l'échantillon et le volume de l'extrait, ainsi que tout facteur de dilution. La concentration finale de phtalates ou de succédané dans l'échantillon peut être calculée à l'aide de l'Équation (7):

$$c_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{\text{IS}}} - b \right) \times \frac{c_{\text{IS}}}{a} \times \frac{V}{m} \times D \quad (7)$$

où

c_{final} est la concentration de chaque phtalate ou du succédané dans l'échantillon en $\mu\text{g/g}$;

V est le volume d'extraction final (30 ml ou 50 ml);

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

Le calcul présenté ci-dessus concerne uniquement l'étalonnage par régression linéaire. Si nécessaire, un calcul séparé pour un étalonnage par régression polynomiale doit être utilisé.

Les phtalates isolés de l'extraction d'échantillons décrite en 8.2.1.3 ou en 8.2.1.4 sont quantifiés en ajoutant l'étalon interne (anthracène- d_{10} ou benzoate de benzyle) (8.2.1.1.e)) 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 d'anthracène- d_{10} ou de benzoate de benzyle et en calculant la concentration de l'analyte selon la formule donnée dans l'Équation (11). Les données relatives à l'étalon succédané (8.2.1.1 a)) ne sont pas utilisées dans la formule et ne sont en aucun cas utilisées pour calculer la ou les concentrations de l'analyte.

9.2 Méthode Py/TD-GC-MS

La concentration finale de chaque phtalate dans l'échantillon peut être calculée à l'aide de l'Équation (8):

$$c_{\text{final}} = y \times \left(\frac{1}{a} \right) \times \left(\frac{1}{m} \right) \quad (8)$$

où

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

y est la surface des pics de chaque phtalate dans l'échantillon;

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

m est la masse de l'échantillon (mg).

10 Justesse

10.1 Méthode GC-MS

10.1.1 Estimation du seuil

Le Tableau 5 présente l'estimation globale du seuil concernant la conformité à une limite de concentration maximale admissible < 1 000 mg/kg pour chaque phtalate d'après les résultats de l'étude interlaboratoire 5 (IIS 5).

Tableau 5 – Estimation du seuil IIS5

ID d'échantillon	Phtalate	Estimation de seuil attendue (P ou F)	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
IIS5-A01	DIBP	P	6	6	0
IIS5-A01	DBP	P	6	6	0
IIS5-A01	BBP	P	6	6	0
IIS5-A01	DEHP	P	6	6	0
IIS5-A01	DNOP	P	6	6	0
IIS5-A01	DINP	F	6	5	1
IIS5-A01	DIDP	F	6	6	0
IIS5-B02	DIBP	P	5	5	0
IIS5-B02	DBP	P	5	5	0
IIS5-B02	BBP	P	5	5	0
IIS5-B02	DEHP	P	5	5	0
IIS5-B02	DNOP	P	5	5	0
IIS5-B02	DINP	P	5	2	3
IIS5-B02	DIDP	F	5	5	0
IIS5-F06	DIBP	P	5	5	0
IIS5-F06	DBP	P	5	5	0
IIS5-F06	BBP	P	5	5	0
IIS5-F06	DEHP	P	5	5	0
IIS5-F06	DNOP	P	5	5	0
IIS5-F06	DINP	P	5	4	1
IIS5-F06	DIDP	P	5	4	1
IIS5-C03	DIBP	P	1	1	0
IIS5-C03	DBP	P	1	1	0
IIS5-C03	BBP	P	1	1	0
IIS5-C03	DEHP	P	1	1	0
IIS5-C03	DNOP	P	1	1	0
IIS5-C03	DINP	P	1	1	0
IIS5-C03	DIDP	P	1	1	0
IIS5-E05	DIBP	P	1	1	0
IIS5-E05	DBP	F	1	1	0
IIS5-E05	BBP	F	1	1	0
IIS5-E05	DEHP	F	1	1	0
IIS5-E05	DNOP	F	1	1	0
IIS5-E05	DINP	F	1	1	0
IIS5-E05	DIDP	F	1	1	0

NOTE Une estimation de seuil attendue de "P" se réfère à un résultat < 1 000 mg/kg et une estimation de seuil attendue de "F" se réfère à un résultat > 1 000 mg/kg.

10.1.2 Répétabilité et reproductibilité

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques indépendants, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans le même laboratoire et par le même opérateur utilisant le même matériel pendant une courte durée, se situent dans la plage des

valeurs moyennes citées au Tableau 6 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essai et le résultat d'essai obtenu ne dépasse pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 5 (IIS 5) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans des laboratoires différents par des opérateurs différents utilisant des matériels différents, se situent dans la plage des valeurs citées au Tableau 6 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats et le résultat d'essai n'est pas supérieure à la limite de reproductibilité R par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 5 (IIS 5) dans plus de 5 % des cas.

Tableau 6 – Répétabilité et reproductibilité IIS5

Échantillon	Phtalate	Valeur moyenne mg/kg	Répétabilité r mg/kg	Reproductibilité R mg/kg	Remarques
IIS5-C03	DIBP	463,33	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-F06	DBP	508,50	125,56	253,94	-
IIS5-C03	DBP	470,00	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-E05	DBP	1 891,33	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-F06	BBP	473,50	59,08	180,58	-
IIS5-C03	BBP	451,67	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-E05	BBP	1 699,00	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-A01	DEHP	439,00	136,74	489,77	-
IIS5-B02	DEHP	558,87	123,94	632,77	-
IIS5-F06	DEHP	460,50	179,25	200,61	-
IIS5-C03	DEHP	507,33	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-E05	DEHP	1 765,67	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-F06	DNOP	480,93	71,37	176,65	-
IIS5-C03	DNOP	504,00	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-E05	DNOP	1 842,00	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-A01	DINP	2 827,71	2 204,15	3 682,31	-
IIS5-B02	DINP	1 450,80	3 653,16	4 870,59	pas d'autre évaluation
IIS5-C03	DINP	500,00	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-E05	DINP	16 259,67	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-A01	DIDP	23 414,59	17 066,87	19 239,57	-
IIS5-B02	DIDP	6 658,00	1 603,58	4 387,52	-
IIS5-C03	DIDP	507,00	-	-	1 seul laboratoire
IIS5-E05	DIDP	15 591,33	-	-	1 seul laboratoire

Voir l'Annexe L pour les données de base.

10.2 Méthode Py/TD-GC-MS

10.2.1 Estimation de la détection

Le Tableau 7 présente l'estimation globale de la détection à partir des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 5 (IIS5).

L'estimation de la détection a été réalisée conformément à l'organigramme de l'Annexe N qui présente la manière dont les méthodes Py/TD-GC-MS et GC-MS peuvent être utilisées pour la détection lorsque le seuil d'acceptabilité des teneurs individuelles en DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP et DIDP est défini à 1 000 mg/kg. Les résultats de détection attendus sont indiqués comme suit: "BL" ("Below Limit", "sous la limite") pour les résultats admis, "OL" ("Over Limit", "au-dessus de la limite") pour les échecs et "INC" ("inconclusive", "peu concluant") pour les résultats exigeant un essai étalon GC-MS.

Tous les laboratoires ont soumis des résultats corrects pour chacun des huit échantillons avec les valeurs attendues "OL" ("au-dessus de la limite").

Quatre laboratoires sur cinq ont soumis des résultats corrects pour l'unique échantillon présentant les valeurs attendues "INC" ou "peu concluant". Aucun des résultats soumis pour l'unique échantillon présentant les valeurs attendues "INC" ou "peu concluant", n'a été incorrectement identifié comme étant "BL" ("sous la limite").

Quarante-neuf données sur cinquante-sept ont révélé des résultats corrects pour les huit échantillons avec des valeurs attendues "BL" ou "sous la limite". Aucun des résultats soumis pour les valeurs attendues "BL" ou "sous la limite" n'a été incorrectement identifié comme étant "OL" ("au-dessus de la limite").

Tableau 7 – Estimation de la détection et du seuil IIS5

ID d'échantillon	Phtalate	Valeur moyenne mg/kg	Valeur attendue mg/kg	Résultats de détection attendus (BL, INC, OL)	Nombre de laboratoires proposant des résultats d'estimation de détection mg/kg		
					≤ 500	500 à 1 500	≥ 1 500
IIS5-A01	DIBP	Au-dessous de la limite de détection	0	BL ^a	5	0	0
IIS5-A01	DBP	Au-dessous de la limite de détection	0	BL	5	0	0
IIS5-A01	BBP	Au-dessous de la limite de détection	0	BL	5	0	0
IIS5-A01	DEHP	640,47	602	INC ^b	1	4	0
IIS5-A01	DNOP	Au-dessous de la limite de détection	0	BL	5	0	0
IIS5-A01	DINP	2 438,41	2 438	OL ^c	0	0	5
IIS5-A01	DIDP	32 742,76	32 743	OL	0	0	5
IIS5-C03	DIBP	387,35	500	BL	5	0	0
IIS5-C03	DBP	414,76	500	BL	5	0	0
IIS5-C03	BBP	482,24	500	BL	4	1	0
IIS5-C03	DEHP	464,18	500	BL	4	1	0
IIS5-C03	DNOP	498,71	500	BL	4	1	0
IIS5-C03	DINP	481,18	500	BL	5	0	0
IIS5-C03	DIDP	485,78	500	BL	5	1	0
IIS5-E05	DIBP	Au-dessous de la limite de détection	0	BL	6	0	0
IIS5-E05	DBP	2 401,82	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	BBP	2 727,88	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DEHP	2 738,88	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DNOP	2 840,82	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DINP	29 607,47	30 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DIDP	29 802,06	30 000	OL	0	0	5

^a Sous la limite
^b Valeur attendue peu concluante
^c Au-dessus de la limite

Voir l'Annexe L pour les données de base.

10.2.2 Répétabilité et reproductibilité

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques indépendants, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans le même laboratoire et par le même opérateur utilisant le même matériel pendant une courte durée, se situent dans la plage des valeurs moyennes citées au Tableau 8 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essai et le résultat d'essai obtenu ne dépasse pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 5 (IIS 5) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans des laboratoires différents par des opérateurs différents utilisant des matériels différents, se situent dans la plage des valeurs citées au Tableau 8 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats et le résultat d'essai n'est pas supérieure à la limite de reproductibilité R par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 5 (IIS 5) dans plus de 5 % des cas.

Tableau 8 – Répétabilité et reproductibilité IIS5

Échantillon	Phtalate	Valeur moyenne mg/kg	Répétabilité r mg/kg	Reproductibilité R mg/kg
IIS5-A01	DIBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
IIS5-A01	DBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
IIS5-A01	BBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
IIS5-A01	DEHP	640,47	238,34	647,00
IIS5-A01	DNOP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
IIS5-A01	DINP	2 438,41	1 154,28	1 187,78
IIS5-A01	DIDP	32 742,76	11 758,82	11 884,43
IIS5-C03	DIBP	387,35	80,65	114,71
IIS5-C03	DBP	414,76	95,68	118,94
IIS5-C03	BBP	482,24	162,42	161,19
IIS5-C03	DEHP	464,18	86,51	123,14
IIS5-C03	DNOP	498,71	66,41	212,60
IIS5-C03	DINP	481,18	71,05	140,04
IIS5-C03	DIDP	485,78	192,29	242,31
IIS5-E05	DIBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
IIS5-E05	DBP	2 401,82	762,72	998,79
IIS5-E05	BBP	2 727,88	789,05	1 218,70
IIS5-E05	DEHP	2 738,88	770,08	1 423,34
IIS5-E05	DNOP	2 840,82	456,66	914,56
IIS5-E05	DINP	29 607,47	7 371,04	15 752,70
IIS5-E05	DIDP	29 802,06	4 883,32	7 385,87

11 Assurance qualité et contrôle de la qualité

11.1 Généralités

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

11.2 Méthode GC-MS

11.2.1 Performances

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

- a) Un réactif témoin doit être extrait avec chaque séquence d'échantillons. Le réactif témoin est composé de 60 ml de solvant prélevé selon la procédure d'extraction complète indiquée en 8.2.1.3 ou en 8.2.1.4. La concentration des phtalates détectés par la méthode témoin doit être inférieure aux limites de détection de la méthode pour chaque composé.
- b) Un échantillon par séquence ou un tous les dix échantillons, en fonction de la charge d'échantillons, doit être dopé par 250 µl de chaque phtalate dans la solution de dopage de la matrice (voir 8.2.1.1 d)). La formule suivante doit être utilisée pour le calcul:

$$R_p = \frac{c_m - c}{c_s} \times 100 \quad (9)$$

où

R_p est le taux de récupération de chaque phtalate en %;

c_m est la concentration de chaque phtalate dans la matrice dopée en µg/ml;

c est la concentration de chaque phtalate dans l'échantillon d'origine en µg/ml;

c_s est la concentration de chaque solution dopée de phtalates en µg/ml.

Le taux de récupération pour chaque phtalate doit être compris entre 70 % et 130 %. Le taux de récupération pour chaque matrice dopée doit être enregistré et suivi sur une feuille de calcul pour déterminer les effets de matrice possibles dans l'analyse.

- c) Tous les dix échantillons et à la fin de chaque ensemble d'échantillons, analyser un étalon de vérification continue de l'étalonnage (CCC – continuing calibration check). Un CCC est un étalon non extrait de milieu de plage analysé comme un échantillon. Le taux de récupération pour chaque phtalate doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le taux de récupération pour tout phtalate 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 taux de récupération 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 de nouveau avec un nouvel étalonnage.
- d) Le taux de récupération du succédané doit être surveillé pour chaque échantillon. Le taux (%) de récupération du succédané peut être calculé au moyen de la formule suivante:

$$SR = \frac{ms}{ss} \times 100 \quad (10)$$

où

SR est le taux de récupération du succédané, en pourcentage (%);

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

ss est la masse totale (µg) de succédané dopé dans l'échantillon.

Un taux de récupération acceptable doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le taux de récupération de succédané pour tout échantillon se situe en dehors de ces limites, l'échantillon doit être analysé de nouveau. Si après une nouvelle analyse, le taux de récupération du succédané ne se situe pas dans ces limites, l'échantillon doit faire l'objet d'une nouvelle extraction et d'une nouvelle analyse.

- e) D'après les résultats des cinq étalons (selon le Tableau 4), calculer la réponse moyenne (surface des pics) pour l'étalon interne. La réponse de l'étalon interne (IS) pour chaque échantillon doit être surveillée durant toute l'analyse et comparée à la moyenne. Si, à un moment donné de l'analyse, la réponse de l'IS passe au-dessous de 50 % ou au-dessus de 150 % de la moyenne, l'échantillon est réputé non maîtrisé et doit être analysé de nouveau. Si la réponse de l'IS se situe toujours en dehors de la plage, vérifier les résultats de l'extrait dupliqué. Si les deux résultats se situent 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 lors de l'analyse d'échantillons comportant des niveaux élevés de chaque phtalate et/ou des interférences potentielles. À défaut de déterminer que l'instrument est exempt d'analytes contaminants, il peut en résulter des résultats faussement élevés. Il est recommandé que le solvant contienne 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 chaque phtalate doit se situer dans les limites de ± 1 % des étalons utilisés dans les solutions d'étalonnage. L'utilisation des temps de rétention comme critère de confirmation est une pratique largement acceptée.

11.2.2 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 ces essais et à chaque modification importante de la méthode ou du type d'instrument. La détermination expérimentale la plus appropriée de la LOD ou de la MDL consiste à effectuer 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 fois à 5 fois la LOD ou la MDL estimée doivent être réalisés pour cette analyse. La LOD ou la MDL totale pour une procédure d'essai complète est déterminée en multipliant l'écart-type des réplicats par un facteur approprié. L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) recommande un facteur de 3 pour au moins six réplicats, tandis que l'Agence pour la protection de l'environnement (APE) 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 ($t = 3,36$ pour six réplicats pour un niveau de confiance de 99 %, par exemple). Toutes les analyses qui permettent de calculer une LOD ou une MDL doivent être réalisées consécutivement.

- a) Broyer environ 2 g de polymère approprié provenant d'une source pure réputée ne pas contenir de DIBP, de DBP, de BBP, de DEHP, de DNOP, de DINP, de DIDP ou d'autres composés qui peuvent gêner l'analyse.
- b) Peser 500 mg du polymère broyé et les placer dans une nouvelle cartouche d'extraction. Répéter cette étape six fois.
- c) Placer la cartouche d'extraction dans l'appareil d'extraction Soxhlet.
- d) Doper la cartouche avec 0,25 ml de solution mère de chaque phtalate (100 µg/ml) et d'étalon succédané (100 µg/ml) (8.5.1.2) en s'approchant de la concentration de l'étalon ayant la plus faible concentration.
- e) Appliquer la procédure (extraction selon 8.2.1.3 ou 8.2.1.4) pour extraire chacun des échantillons. Effectuer l'analyse en conséquence.
- f) Le taux de récupération de chaque phtalate doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le taux de récupération est supérieur ou inférieur à ces limites, l'analyse doit être répétée. Si

le taux de récupération se situe une deuxième fois en dehors de ces limites, la procédure d'extraction et d'analyse complète doit être répétée.

- g) Chaque phtalate doit avoir une MDL calculée inférieure ou égale à 50 mg/kg. Si la MDL calculée pour l'un des phtalates dépasse ces limites, la procédure d'extraction et d'analyse doit être répétée pour ledit phtalate.
- h) La limite de quantification (LOQ) pour chaque phtalate doit être au minimum égale à trois fois la MDL respective. À la différence de la MDL, qui ne concerne que la détection, la limite de quantification (LOQ) est une concentration qui peut être quantifiée avec exactitude pour un composé donné.

Si la MDL exigée ne peut pas être satisfaite, une étape de concentration peut être ajoutée à la procédure d'extraction. Dans la mesure où l'étape de concentration augmente également 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 diminue la fréquence de maintenance des instruments. Si les étapes de concentration et/ou de nettoyage sont utilisées dans l'analyse, elles doivent également l'être pour les échantillons de MDL.

11.3 Méthode Py/TD-GC-MS

11.3.1 Sensibilité

La sensibilité instrumentale doit être confirmée par le rapport signal/bruit (S/B) de 50 ng de phtalates (S/B > 30). Le rapport S/B confirmé doit être supérieur à 30.

Le matériau polymère de référence (100 mg/kg) est recommandé comme échantillon de contrôle de sensibilité. Placer environ 0,5 mg de matériau polymère de référence poinçonné, coupé ou en poudre dans la coupelle pour échantillons (Figure I.1).

NOTE La procédure suivante permet également de préparer l'échantillon de contrôle de sensibilité.

- a) Injecter 10 µl de solution de PVC (50 mg/ml) et 0,5 µl de solution de mélange étalon (100 µg/ml) dans la coupelle pour échantillons à l'aide d'une seringue à graduation en microlitres.
- b) Sécher la solution à température ambiante.

11.3.2 Essai témoin

Il est recommandé de réaliser un essai témoin entre chaque injection pour confirmer l'absence de transfert d'analyte d'un échantillon à un autre. Ceci est particulièrement important lors de l'analyse d'échantillons comportant des niveaux élevés de phtalates. Une contamination éventuelle de l'instrument par des analytes donne lieu à des résultats faussement élevés. Après l'analyse d'un échantillon à concentration élevée (plus de 1 %), il convient d'analyser les échantillons témoins tant que le niveau de fond de phtalates n'a pas diminué à une valeur inférieure ou égale à 30 mg/kg.

NOTE Un matériau polymère témoin ou une coupelle pour échantillons témoins sont utilisés pour l'analyse des échantillons témoins.

11.3.3 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 ces essais et à chaque modification importante de la méthode ou du type d'instrument. La détermination expérimentale la plus appropriée de la LOD ou de la MDL consiste à effectuer 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 fois à 5 fois la LOD ou la MDL estimée doivent être réalisés pour cette analyse. La LOD ou la MDL totale pour une procédure d'essai complète est déterminée en multipliant l'écart-type des réplicats par un facteur approprié. L'UICPA recommande un facteur de 3 pour au moins six réplicats, tandis que l'APE 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 ($t = 3,36$ pour six réplicats pour un niveau de

confiance de 99 %, par exemple). Toutes les analyses qui permettent de calculer une LOD ou une MDL doivent être réalisées consécutivement.

Le matériau polymère de référence (100 mg/kg) est recommandé comme échantillon de contrôle de la limite de détection de la méthode. Placer environ 0,5 mg de matériau polymère de référence poinçonné, coupé ou en poudre dans la coupelle pour échantillons (Figure I.1).

NOTE La procédure suivante permet de préparer l'échantillon de contrôle de détection de la méthode.

- a) Injecter 10 µl de solution de PVC (50 mg/ml) et 0,5 µl de solution de mélange étalon (100 µg/ml) dans la coupelle pour échantillons à l'aide d'une seringue à graduation en microlitres.
- b) Sécher le solvant à température ambiante, puis analyser les échantillons subdivisés.

Chaque phtalate doit avoir une MDL calculée inférieure ou égale à 100 mg/kg. Si la MDL calculée pour l'un des phtalates dépasse ces limites, la procédure d'analyse doit être répétée.

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

12 Rapport d'essai

Pour les besoins du présent document, le paragraphe 4.8 (Rapport d'essai) de l'IEC 62321-1:2013 s'applique.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

Annexe A (informative)

Détermination des phtalates dans les polymères par spectrométrie de masse à ions attachés (IAMS)

A.1 Principe

La méthode IAMS est adaptée à la détection du DIBP, du DBP, du BBP, du DEHP, du DNOP, du DINP et du DIDP dans les polymères qui sont utilisés dans les produits électrotechniques dans la plage comprise entre 100 mg/kg et 2 000 mg/kg.

Le système IAMS est composé d'une enceinte de réaction d'attachement de Li^+ avec émetteur de Li^+ , et est associé à une sonde d'injection directe (DIP). La sonde d'injection directe est équipée d'une fonction de chauffage programmé jusqu'à 350 °C permettant de procéder à la thermodésorption des molécules d'échantillons. Les molécules d'échantillons thermiquement désorbés (M) forment des produits d'addition ($\text{M} + \text{Li}^+$) avec Li^+ dans l'enceinte de réaction, lesquels sont analysés par un spectromètre de masse grâce à la détection d'ions sélectionnés.

A.2 Réactifs et matériaux

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

- THF ou solvant adapté à la préparation de l'échantillon de polymère, de qualité GC ou supérieure.
- Air sec (point de rosée inférieur à -50 °C, qualité 3).
- Matériaux polymères de référence comme étalons: l'un contient environ 100 mg/kg de phtalates et l'autre environ 1 000 mg/kg.
- Matériau polymère témoin (ne doit contenir aucun phtalate).

NOTE Les matériaux de référence du commerce figurent à l'Annexe I.

A.3 Appareillage

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- balance pour analyse d'une exactitude de mesure de 0,000 01 g (0,01 mg);
- broyeur / fraise cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide N_2 ;
- coupelle pour échantillons (acier inoxydable, 4 mm de diamètre);
- pince (outil manuel pour couper les échantillons);
- micro spatule;
- pincettes brucelles;
- spectromètre de masse capable de procéder à une détection d'ions sélectionnés et équipé d'une source d'ions attachés (IAMS). Le matériel 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. L'Annexe E donne un exemple de schéma instrumental. Les molécules d'échantillons thermiquement désorbés (M) forment des produits d'addition ($\text{M} + \text{Li}^+$) avec Li^+ dans l'enceinte de réaction. De l'azote gazeux à environ 50 Pa est introduit dans l'enceinte de réaction, dont la fonction consiste à décélérer les ions Li^+ et à éliminer les énergies en excès des produits d'addition de Li^+ . Dans l'analyse de polymère, les gaz irréductibles de la matrice diminuant la sensibilité de Li^+ , il est souhaitable d'utiliser de l'air sec au lieu de l'azote pour oxyder l'échantillon;

- h) flacon volumétrique;
- i) bécher en verre.

A.4 Échantillonnage

Comme décrit dans l'IEC 62321-2, sauf indication contraire (par exemple, «utilisation d'une pince»), un broyage / fraisage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide est recommandé.

L'échantillon doit être broyé de manière à traverser un tamis de 500 µm avant extraction. Le broyage / fraisage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide est fortement recommandé. Les matériaux polymères de référence doivent être broyés de la même manière.

A.5 Procédure

A.5.1 Instructions générales pour l'analyse

La validation des instruments doit inclure l'essai des éventuelles contaminations croisées entre échantillons séquentiels. Des témoins supplémentaires ou une séquence d'essais inversée facilitent l'identification des contaminations croisées.

Avant de mesurer l'échantillon, le matériel d'IAMS doit être optimisé afin d'observer clairement une intensité des matériaux polymères de référence contenant environ 100 µg/g de DEHP au-dessus du bruit de fond.

Un rapport signal/bruit (S/B) supérieur à 10 avec un m/z 397 est exigé.

A.5.2 Préparation des échantillons

A.5.2.1 Généralités

La préparation de l'échantillon nécessite des accessoires en verre propres (par exemple, des éléments à usage unique) pour éviter une contamination croisée.

Un mesurage en deux étapes est exécuté. Dans la première étape, les phtalates sont identifiés de manière qualitative par l'exécution d'un balayage complet utilisant le mode à courant ionique total ("balayage complet"). Les échantillons qui contiennent des phtalates détectables après la première étape font l'objet d'une analyse plus approfondie dans une deuxième étape d'analyse quantitative par détection d'ions sélectionnés (SIM).

Pour un échantillon de polymère non soluble:

- a) Peser précisément entre 0,5 mg et 1,5 mg d'échantillon broyé et le placer dans la coupelle prévue à cet effet. Pour garantir l'exactitude des données à trois chiffres significatifs, une balance pour analyse d'une exactitude de pesée de 0,000 01 g (0,01 mg) est exigée.
- b) Placer la coupelle pour échantillons dans la DIP et l'introduire dans l'instrument.

Pour un échantillon de polymère soluble:

- c) Peser 100 mg d'échantillon broyé, fraisé ou coupé à 0,1 mg près dans un bécher en verre. Ajouter 8 ml de THF et bien agiter. Transférer la solution dans un flacon volumétrique de 10 ml et compléter avec du THF jusqu'au repère. La solution obtenue est la solution d'échantillon concentrée. Diluer la solution d'échantillon concentrée avec le THF jusqu'au niveau de concentration approprié pour chaque appareil de mesure.
- d) Injecter 10 µl de solution de polymère dissoute dans la coupelle pour échantillons à l'aide d'une seringue à graduation en microlitres.
- e) Sécher la solution de polymère dissoute à température ambiante.

f) Placer la coupelle pour échantillons dans la DIP et l'introduire dans l'instrument.

A.5.2.2 Solution mère

Les matériaux polymères de référence sont recommandés pour vérifier l'étalonnage et la sensibilité. Une feuille ou un film de polymère de référence finement étiré(e) sont particulièrement pratiques (voir Annexe I). Si les matériaux polymères de référence ne sont pas disponibles, les solutions mères suivantes doivent être préparées.

- a) Solution de PVC: dissoudre un polymère PVC à l'aide d'un solvant adapté (THF, par exemple) à une concentration de 50 mg/ml.
- b) Solution de mélange étalon: préparer une solution de mélange étalon contenant des DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP et DIDP dans du n-hexane à une concentration de 100 µg/ml (voir Annexe I).

A.5.3 Paramètres instrumentaux

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système GC-MS spécifique de manière à obtenir une séparation effective de chaque phtalate et satisfaire aux exigences de contrôle de la qualité et des limites de détection (LOD).

Les paramètres suivants (Tableau A.1) se sont révélés appropriés et sont fournis à titre d'exemple:

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

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

Ion source temperature	220 °C	
DIP temperature	For polymer	50 °C → (128 °C/min) 170 °C → (64 °C/min) 300 °C (3 min hold)
	For reagent	30 °C → (128 °C/min) 130 °C → (32 °C/min) → 180 °C → (64 °C/min) 300 °C (1 min hold)
Ionization method	Ion attachment (Li ⁺)	
Pressure	50 Pa with dry air	
Scan condition	Mass range: m/z 200 to 600 Cycle time: 3 s/scan	
SIM condition		Monitored ion (m/z)
	DIBP	285
	DBP	285
	BBP	319
	DEHP	397
	DNOP	397
	DINP	425
	DIDP	452
Dwell time	200 ms	
Measurement time	6 min	

Anglais	Français
Ion source temperature	Température de la source d'ions
DIP temperature	Température de la sonde d'injection directe
For polymer	Pour le polymère
For reagent	Pour le réactif
(3 min hold)	(tenue de 3 min)
(1 min hold)	(tenue de 1 min)
Ionization method	Méthode d'ionisation
Ion attachment	Attachement d'ions
Pressure	Pression
50 Pa with dry air	50 Pa, air sec
Scan condition	Conditions de balayage
Mass range: 200 m/z ~ 600 m/z	Plage de masse: 200 m/z à 600 m/z
Cycle time: 3 s/scan	Durée de cycle: 3 s/balayage
SIM condition	Conditions SIM
Monitored ion (m/z)	Ion analysé (m/z)

Anglais	Français
Dwell time	Temps de séjour
Measurement time	Temps de mesure

A.5.4 Étalons

Des matériaux de référence servent d'étalons. Voir Annexe I.

A.5.5 Étalonnage

Le matériau polymère de référence (1 000 mg/kg) est recommandé comme étalon pour la méthode IAMS. Placer environ 0,5 mg de matériau polymère de référence en poudre, coupé ou poinçonné dans une coupelle pour l'IAMS.

NOTE La procédure suivante permet également de préparer les étalons.

- Injecter 10 µl de solution de PVC (50 mg/ml) et 5 µl de solution de mélange étalon (100 µg/ml) dans la coupelle pour échantillons.
- Sécher la solution à température ambiante.

Pour produire les droites d'étalonnage, la surface du signal de chaque phtalate est tracée en fonction de la quantité absolue (ng).

L'Équation (A.1) permet d'obtenir un étalonnage à un seul point:

$$y = ax \quad (\text{A.1})$$

où

- y est la surface des pics des phtalates dans l'échantillon;
- x est la quantité absolue de phtalates dans l'échantillon (ng);
- a est la pente de la courbe d'étalonnage.

A.6 Calcul de la concentration de phtalates

La concentration finale de chaque phtalate dans l'échantillon peut être calculée à l'aide de l'Équation (A.2):

$$C_{\text{final}} = y \times \left(\frac{1}{a} \right) \times \left(\frac{1}{m} \right) \quad (\text{A.2})$$

où

- C_{final} est la concentration de chaque phtalate dans l'échantillon en mg/kg;
- y est la surface des pics de chaque phtalate dans l'échantillon;
- a est la pente de la courbe d'étalonnage;
- m est la masse de l'échantillon (mg).

A.7 Assurance qualité et contrôle de la qualité

A.7.1 Généralités

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

A.7.2 Sensibilité

La sensibilité instrumentale doit être confirmée par un rapport signal/bruit de 50 ng de phtalates (S/B > 30). Le rapport S/B confirmé doit être supérieur à 30.

Le matériau polymère de référence (100 mg/kg) est recommandé comme échantillon de contrôle de sensibilité. Placer environ 0,5 mg de matériau polymère de référence coupé ou en poudre dans la coupelle pour échantillons.

NOTE La procédure suivante permet également de préparer l'échantillon de contrôle de sensibilité:

- Injecter 10 µl de solution de PVC (50 mg/ml) ou 0,5 µl de solution de mélange étalon (100 µg/ml) dans la coupelle pour échantillons à l'aide d'une seringue à graduation en microlitres.
- Sécher la solution à température ambiante.

A.7.3 Taux de récupération

Une quantité d'environ 0,5 mg de KRISS CRM 113-03-006 ou d'autre matériau approprié est mesurée.

Tableau A.2 – Valeurs certifiées de phtalates inclus dans le KRISS CRM 113-03-006

(unité: mg/kg)

Nom du composé	N° CAS	Val. Cert. ^a	<i>U</i> ^b	<i>K</i> ^c
DMP, phtalate de diméthyle	131-11-3	955	46	2,18
DEP, phtalate de diéthyle	84-66-2	942	43	2,16
DBP, phtalate de dibutyle	84-74-2	972	37	2,78
BBP, phtalate de benzyle et de butyle	85-68-7	962	36	2,18
DEHP, phtalate de bis(2-éthylhexyle)	117-81-7	989	25	2,36
DNOP, phtalate de di-n-octyle	117-84-0	967	18	2,12
^a Valeur certifiée. ^b Incertitude élargie à environ 95 % de confiance. ^c Facteur d'élargissement.				

Le taux de récupération est obtenu par la formule suivante:

$$R = \frac{A_{RM}}{A_{Cal}} \times \frac{M_{Cal}}{M_{RM}} \times \frac{C_{Cal}}{C_{RM}} \times 100 \quad (\text{A.3})$$

où

R est le taux de récupération des phtalates en %;

*A*_{RM} est la surface des pics des phtalates dans le CRM;

*A*_{cal} est la surface des pics des phtalates dans l'étalon;

*M*_{RM} est la masse de CRM, en milligrammes;

*M*_{cal} est la masse de l'étalon, en milligrammes (0,5 mg);

*C*_{RM} est la concentration de phtalates dans la valeur certifiée de CRM en mg/kg;

*C*_{cal} est la concentration de phtalates dans l'étalon en mg/kg (1 000 mg/kg).

Tous les 20 échantillons et à la fin de chaque séquence d'échantillonnage, un échantillon de CRM doit être analysé pour calculer le taux de récupération. Le taux de récupération pour chaque phtalate doit être compris entre 50 % et 150 %. Si le taux de récupération pour tout

phtalate de l'échantillon de CRM se situe en dehors de cette plage, une action corrective doit être entreprise et la courbe d'étalonnage doit être recréée.

A.7.4 Essai témoin

Il est recommandé de réaliser un essai témoin entre chaque injection pour confirmer l'absence de transfert d'analyte d'un échantillon à un autre. Ceci est particulièrement important lors de l'analyse d'échantillons comportant des niveaux élevés de phtalates. Une contamination éventuelle de l'instrument par des analytes donne lieu à des résultats faussement élevés. Après l'analyse d'un échantillon à concentration élevée (plus de 1 %), il convient d'analyser les échantillons témoins tant que le niveau de fond de phtalates n'a pas diminué à une valeur de 30 mg/kg.

NOTE Un matériau polymère témoin ou une coupelle pour échantillons témoins sont utilisés pour l'analyse des échantillons témoins.

A.7.5 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 ces essais et à chaque modification importante de la méthode ou du type d'instrument. La détermination expérimentale la plus appropriée de la LOD ou de la MDL consiste à effectuer 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 fois à 5 fois la LOD ou la MDL estimée doivent être réalisés pour cette analyse. La LOD ou la MDL totale pour une procédure d'essai complète est déterminée en multipliant l'écart-type des réplicats par un facteur approprié. L'UICPA recommande un facteur de 3 pour au moins six réplicats, tandis que l'APE 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 ($t = 3,36$ pour six réplicats pour un niveau de confiance de 99 %, par exemple). Toutes les analyses qui permettent de calculer une LOD ou une MDL doivent être réalisées consécutivement.

Le matériau polymère de référence (100 mg/kg) est recommandé pour la détermination de la LOD ou de la MDL. Placer environ 0,5 mg de matériau polymère de référence coupé ou en poudre dans la coupelle pour échantillons.

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

- Injecter 10 μ l de solution de PVC (50 mg/ml) ou 0,5 μ l de solution de mélange étalon (100 μ g/ml) dans la coupelle pour échantillons à l'aide d'une seringue à graduation en microlitres.
- Sécher le solvant à température ambiante.
- Analyser les échantillons subdivisés.

Chaque phtalate doit avoir une MDL calculée inférieure ou égale à 100 mg/kg. Si la MDL calculée pour l'un des phtalates dépasse ces limites, la procédure d'analyse doit être répétée.

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

A.8 Rapport d'essai

Pour les besoins du présent document, le paragraphe 4.8 (Rapport d'essai) de l'IEC 62321-1:2013 s'applique.

Annexe B (informative)

Détermination des phtalates dans les polymères par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS)

B.1 Principe

La méthode LC-MS permet de déterminer le BBP, le DEHP, le DNOP, le DINP et le DIDP par dissolution et précipitation par ultrasons de la matrice de l'échantillon, ou par extraction Soxhlet suivie d'une séparation par chromatographie en phase liquide et détection par spectrométrie de masse. Compte tenu du chevauchement de pics et des modèles de spectre de masse identiques du DIBP et DBP, l'occurrence des pics donne uniquement des informations qualitatives relatives à la présence éventuelle de DIBP et/ou de DBP. La méthode LC-MS est adaptée à l'analyse quantitative du BBP, du DEHP, du DNOP, du DINP et du DIDP dans la plage comprise entre 50 mg/kg et 2 000 mg/kg. De plus, il est possible d'analyser des concentrations beaucoup plus élevées en diluant les analytes. L'analyse qualitative portant sur la présence éventuelle de DIBP et/ou de DBP est également possible dans la même plage.

B.2 Réactifs et matériaux

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

- a) ACN (qualité HPLC);
- b) THF (de qualité GC ou supérieure);
- c) n-hexane (de qualité GC ou supérieure);
- d) acétate d'ammonium (de qualité analytique ou supérieure);
- e) n-propanol (de qualité analytique ou supérieure);
- f) étalons: voir B.5.4.

B.3 Appareillage

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) balance pour analyse d'une exactitude de mesure de 0,000 1 g;
- b) broyeur/fraise cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide;
- c) flacons volumétriques de 1 ml, 5 ml, 10 ml et 100 ml;
- d) extracteurs Soxhlet:
 - extracteurs Soxhlet de 30 ml;
 - flacon de 250 ml à fond arrondi;
 - bouchon rodé NS 29/32;
 - condenseur de Dimroth NS 29/32;
 - pierres d'évaporation (par exemple, perles de verre ou anneaux de Raschig);
- e) cartouche d'extraction (cellulose, 30 ml, diamètre intérieur 22 mm, hauteur 80 mm);
- f) laine de verre (pour cartouche d'extraction);
- g) bain à ultrasons;
- h) chemises de chauffage;
- i) entonnoirs;

- j) feuille d'aluminium;
- k) anneaux de liège;
- l) filtre PTFE 0,45 µm;
- m) seringue à graduation en microlitres ou pipettes automatiques;
- n) évaporateur rotatif avec capacité de vide;
- o) pipettes Pasteur;
- p) fioles à échantillon de 1,5 ml et bouchon vissé avec joint en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou, en fonction du système analytique, un récipient à échantillon comparable;
- q) miniagitateur (appelé également agitateur ou agitateur-mélangeur à tourbillons);
- r) évaporateur rotatif avec capacité de vide;
- s) système de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC – high performance liquid chromatography) équipé d'un détecteur spectrométrique de masse.

L'utilisation d'un échantillonneur automatique est fortement recommandée pour garantir la répétabilité.

B.4 Échantillonnage

Comme décrit dans l'IEC 62321-2, sauf indication contraire (par exemple, «utilisation d'une pince»), un broyage / fraisage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide est recommandé.

L'échantillon doit être broyé de manière à traverser un tamis de 500 µm avant extraction. Le broyage / fraisage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide est fortement recommandé. Les matériaux polymères de référence doivent être broyés de la même manière.

B.5 Procédure

B.5.1 Instructions générales pour l'analyse

Il convient que la validation des instruments comprenne l'essai des éventuelles contaminations croisées entre échantillons séquentiels. Des témoins supplémentaires ou une séquence d'essais inversée facilitent l'identification des contaminations croisées.

Cette méthode permet de déterminer de manière quantitative le BBP, le DEHP, le DNOP, le DINP et le DIDP en comparant les temps de rétention dans le chromatogramme avec chaque spectre de masse correspondant des étalons de référence enregistrés dans la base de données. Tous les BBP, DEHP, DNOP, DINP et DIDP donnent des pics détectables. La quantification est facilitée par l'intégration sur tous les pics et par l'utilisation d'unités mg/l plutôt que d'expressions molaires. Si des interférences sont présentes au même temps de rétention des pics cibles et/ou si le DBP est détecté dans un échantillon, il est recommandé de procéder à une analyse GC-MS comme méthode de vérification pour l'identification et la quantification.

B.5.2 Préparation des échantillons

B.5.2.1 Généralités

La préparation des échantillons nécessite des accessoires en verre propres (par exemple, des éléments à usage unique) pour éviter une contamination croisée.

B.5.2.2 Solution mère

Les solutions mères suivantes doivent être préparées:

Solution de chaque phtalate (DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP et DIDP): 1 000 µg/ml dans du n-hexane ou mélange ACN:THF (2:1, v/v).

B.5.2.3 Nettoyage des extracteurs Soxhlet

Pour nettoyer les extracteurs Soxhlet (B.3.d)), une préextraction de 2 h est effectuée avec 70 ml de n-hexane. Le solvant de lavage est éliminé.

B.5.2.4 Extraction Soxhlet

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

- a) Transférer (500 ± 10) mg de l'échantillon dans une cartouche d'extraction en cellulose pour procéder à l'extraction Soxhlet. Enregistrer la masse à 0,1 mg près.
- b) Transférer l'échantillon dans la cartouche d'extraction par l'intermédiaire d'un entonnoir. Pour garantir un transfert quantitatif, il convient de rincer l'entonnoir avec environ 10 ml de n-hexane.
- c) Couvrir la cartouche avec la laine de verre pour empêcher l'échantillon de flotter.
- d) Environ 120 ml de n-hexane sont utilisés pour extraction sous reflux. Extraire l'échantillon pendant au moins 6 heures avec 6 à 8 cycles par heure. Un temps d'extraction plus court peut donner lieu à des taux de récupération inférieurs des analytes.
- e) Après six heures de reflux, placer le solvant dans un évaporateur rotatif avec capacité de vide de manière à obtenir un résidu quasi sec, puis éliminer complètement le solvant résiduel par une purge à l'azote.
- f) Diluer l'échantillon extrait avec du méthanol à 50 ml.
- g) Transférer l'échantillon dilué dans une fiole d'échantillonnage ou échantillonneur automatique de HPLC de 2 ml avec un joint en PTFE.

B.5.2.5 Autres procédures d'extraction pour des polymères solubles

Pour un échantillon de polymère soluble dans le THF (PVC, par exemple), une autre procédure d'extraction peut être appliquée:

- a) Peser (300 ± 10) mg d'échantillon dans une fiole de 40 ml. Enregistrer la masse à 0,1 mg près.
- b) Transférer 10 ml de THF dans la fiole et enregistrer le poids du mélange.

NOTE D'autres quantités peuvent être utilisées pour des échantillons dont les concentrations en phtalate sont potentiellement très faibles ou très élevées.

- c) Fermer la fiole d'échantillonnage en serrant bien le bouchon. La placer dans un bain à ultrasons et la soumettre à sonication de 30 min à 60 min jusqu'à dissolution de l'échantillon. Un petit morceau de ruban adhésif peut être utilisé pour empêcher le bouchon de se desserrer en raison des vibrations.
- d) Après la dissolution de l'échantillon, laisser refroidir la fiole à température ambiante et enregistrer le poids. Vérifier que le poids est identique à celui enregistré à l'étape b) ci-dessus.
- e) Ajouter exactement 20 ml d'ACN goutte à goutte dans la fiole pour précipiter la matrice de l'échantillon.
- f) Laisser reposer la solution extraite obtenue à température ambiante pendant 30 min (le matériau polymère précipite ce qui forme un dépôt au fond de la fiole).
- g) Laisser reposer le polymère ou filtrer le mélange à travers une membrane en PTFE de 0,45 µm.
- h) Transférer l'extrait dans une fiole d'échantillonnage/échantillonneur automatique de HPLC de 2 ml avec un joint en PTFE.

B.5.3 Paramètres instrumentaux

B.5.3.1 Généralités

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système LC-MS spécifique et obtenir une détermination effective des DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP et DIDP, et satisfaire aux exigences de contrôle de la qualité et de MDL. Les paramètres suivants se sont révélés appropriés et sont fournis à titre d'exemple:

B.5.3.2 Phase liquide

Une solution de 10 mmol/l d'acétate d'ammonium et d'acétonitrile est utilisée comme phase liquide. Un mélange de solvant THF/ACN ou de n-hexane est utilisé comme solvant pour diluer les étalons purs et pour diluer ou extraire les échantillons.

B.5.3.3 Phase stationnaire

Colonne C₁₈, 150 mm × 2,1 mm, 5 µm ou équivalent.

B.5.3.4 Conditions de mesure

Les paramètres suivants se sont révélés appropriés et sont fournis à titre d'exemple:

Le temps d'exécution est de 14 min avec un débit de 0,4 ml/min à 0,5 ml/min. Les données du Tableau B.1 sont collectées en mode balayage entre m/z 100 et m/z 500.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-8:2017

Tableau B.1 – Conditions de mesure de LC-MS

Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)				
Temps d'arrêt	14 min			
Temps post-exécution	3 min			
Volume d'injection	5 µl			
Programme de solvant	Gradient de solvant			
Solvant A ^a	10 mmol/l d'acétate d'ammonium			
Solvant B	Acétonitrile			
Rythme	Temps (min)	Solvant A ^a (%)	Solvant B (%)	Débit de la colonne, ml/min
	0	30	70	0,4
	0,5	30	70	0,4
	2	1	99	0,4
	9	1	99	0,4
	10	1	99	0,5
	13	1	99	0,5
	14	30	70	0,5
Spectrométrie de masse (MS)				
Polarité	API-ES positif			
Fragment	160			
Tension de capillaire	4 000			
Température de gaz sec	340 °C			
Pression du nébuliseur	60 psig			
Débit de gaz sec	7 000 ml/min			
Surveillance de la charge massique des ions (m/z)	Substances		Ions cibles (m/z)	
	DBP & DIBP		279	
	BBP		313	
	DEHP		391	
	DNOP		391	
	DINP		419	
	DIDP		447	
^a Dissoudre 0,771 g d'acétate d'ammonium dans 900 ml d'eau désionisée dans un bécher de 1 000 ml, ajouter 10 ml d'ACN et compléter jusqu'au repère avec de l'eau désionisée. Filtrer la solution tampon avec un appareil de filtration par succion et la transférer dans une bouteille à vis de 1 000 ml.				

B.5.4 Étalons

Des matériaux de référence servent d'étalons. Voir Annexe I.

B.5.5 Étalonnage

B.5.5.1 Solution étalon

Les solutions étalons mères de chaque phtalate suivantes sont utilisées pour l'étalonnage selon les concentrations figurant au Tableau B.2.

Tableau B.2 – Concentrations des solutions étalons mères

N°	DBP ^a , BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP
	Concentration (µl/ml)
1	0,25
2	0,50
3	1,0
4	2,5
5	5,0

^a Si du DBP est détecté dans l'analyse LC-MS, il convient de confirmer par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) afin d'identifier les isomères DBP et DIBP. Les résultats sont ensuite quantifiés par la courbe d'étalonnage GC-MS, qui contient du DBP et du DIBP.

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.

L'Équation (B.1) permet d'obtenir une régression linéaire:

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

où

y est la surface des pics des phtalates dans l'échantillon;

x est la quantité absolue de phtalates dans l'échantillon (µg/ml);

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

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

B.6 Calcul de la concentration de phtalates

Les principes de calcul manuel de la concentration sont similaires à ceux de la méthode GC-MS comme décrit en 9.1.

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

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

où

y est la surface des pics de chaque phtalate dans l'échantillon;

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

x est le résultat instrumental en µg/ml (la concentration de chaque phtalate 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:

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

où

y est le facteur de réponse pour chaque phtalate dans l'échantillon;

a et b sont des constantes correspondant à la courbe s'ajustant le mieux à l'étalonnage;

x est le résultat instrumental en $\mu\text{g/ml}$ (la concentration de chaque phtalate dans l'extrait);

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

Les dilutions sont calculées exactement de la même façon que pour la GC-MS.

B.7 Assurance qualité et contrôle de la qualité

B.7.1 Généralités

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

B.7.2 Performances

B.7.2.1 Taux de récupération de l'étalon dopé

Pour déterminer l'exactitude et le taux de récupération, il convient de réaliser deux ensembles d'expériences.

- 1) Dopage de l'extrait d'un échantillon avec des étalons DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP et DIDP indépendants.
- 2) Détermination des taux de récupération pour les étalons indépendants.
- 3) Pour les deux ensembles d'expériences, le taux de récupération à la valeur donnée doit se situer dans la plage comprise entre 90 % et 110 %.

B.7.2.2 Échantillons et témoins de contrôle internes

Un réétalonnage fréquent incluant des mesurages d'échantillons de contrôle et de valeurs témoins internes est nécessaire pour s'assurer que l'instrument fonctionne correctement.

La qualité de mesure est assurée par la limitation de la validité de six mois des solutions étalons liquides.

Un réétalonnage mensuel complet est exigé.

Des étalons indépendants de contrôle de la qualité sont utilisés pour maintenir les surfaces des pics de chaque étalon de phtalate dans le cadre du contrôle de la qualité. Des taux de récupération acceptables pour les étalons indépendants de contrôle de la qualité sont compris entre 70 % et 130 % pour les échantillons qualitatifs et entre 90 % et 110 % pour les échantillons quantitatifs.

B.7.3 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 ces essais et à chaque modification importante de la méthode ou du type d'instrument. La détermination expérimentale la plus appropriée de la LOD ou de la MDL consiste à effectuer 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 fois à 5 fois la LOD ou la MDL estimée doivent être réalisés pour cette analyse. La LOD ou la MDL totale pour une procédure d'essai complète est déterminée en multipliant l'écart-type des réplicats par un facteur approprié. L'UICPA recommande un facteur de 3 pour au moins six réplicats, tandis que l'APE 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 ($t = 3,36$ pour six réplicats pour un niveau de

confiance de 99 %, par exemple). Toutes les analyses qui permettent de calculer une LOD ou une MDL doivent être réalisées consécutivement.

- a) Broyer environ 2 g de polymère approprié provenant d'une source pure réputée ne pas contenir de DIBP, de DBP, de BBP, de DEHP, de DNOP, de DINP, de DIDP ou d'autres composés qui peuvent gêner l'analyse.
- b) Peser (500 ± 10) mg du polymère broyé et les placer dans une nouvelle cartouche d'extraction. Répéter cette étape six fois.
- c) Placer la cartouche d'extraction dans l'appareil d'extraction Soxhlet.
- d) Doper la cartouche avec 0,25 ml de chaque phtalate (100 µg/ml).
- e) Appliquer la procédure (extraction selon B.5.2.4 ou B.5.2.5) pour extraire chacun des échantillons. Effectuer l'analyse en conséquence.
- f) Le taux de récupération de chaque phtalate doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le taux de récupération est supérieur ou inférieur à ces limites, l'analyse doit être répétée. Si le taux de récupération se situe une deuxième fois en dehors de ces limites, la procédure d'extraction et d'analyse complète doit être répétée.
- g) Chaque phtalate doit avoir une MDL calculée inférieure ou égale à 50 mg/kg. Si la MDL calculée pour l'un des phtalates dépasse ces limites, la procédure d'extraction et d'analyse doit être répétée pour ledit phtalate.
- h) La limite de quantification (LOQ) pour chaque phtalate doit être, au minimum, égale à trois fois la MDL respective. À la différence de la MDL, qui ne concerne que la détection, la limite de quantification (LOQ) est une concentration qui peut être quantifiée avec exactitude pour un composé donné.

Si la LOD ou MDL exigée ne peut pas être satisfaite, une étape de concentration peut être ajoutée à la procédure d'extraction. Dans la mesure où l'étape de concentration augmente également la concentration de polymère dans l'extrait, une étape de nettoyage est également recommandée pour chaque échantillon. Cette étape prolonge la durée de vie de la colonne et diminue la fréquence de maintenance des instruments. Si les étapes de concentration et/ou de nettoyage sont utilisées dans l'analyse, elles doivent également l'être pour les échantillons de LOD ou MDL.

B.8 Rapport d'essai

Pour les besoins du présent document, le paragraphe 4.8 (Rapport d'essai) de l'IEC 62321-1:2013 s'applique.