

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL PUBLICATION
PUBLICATION HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 12: Simultaneous determination – Polybrominated biphenyls,
polybrominated diphenyl ethers and phthalates in polymers by gas
chromatography-mass spectrometry**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 12: Détermination simultanée – Biphényles polybromés, diphenyléthers
polybromés et phtalates dans les polymères par chromatographie en phase
gazeuse-spectrométrie de masse**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED
Copyright © 2023 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 Secretariat
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

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

About the IEC

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

About IEC publications

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

IEC publications search - webstore.iec.ch/advsearchform

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 It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

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

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

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

IEC Products & Services Portal - products.iec.ch

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

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary on electrotechnology, containing more than 22 300 terminological entries in English and French, with equivalent terms in 19 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

A propos de l'IEC

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

A propos des publications IEC

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

Recherche de publications IEC -

webstore.iec.ch/advsearchform

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

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

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

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

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

IEC Products & Services Portal - products.iec.ch

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

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire d'électrotechnologie en ligne au monde, avec plus de 22 300 articles terminologiques en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 19 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL PUBLICATION
PUBLICATION HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 12: Simultaneous determination – Polybrominated biphenyls,
polybrominated diphenyl ethers and phthalates in polymers by gas
chromatography-mass spectrometry**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 12: Détermination simultanée – Biphényles polybromés, diphényléthers
polybromés et phtalates dans les polymères par chromatographie en phase
gazeuse-spectrométrie de masse**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 01.110; 13.020.01; 29.100.01

ISBN 978-2-8322-6539-0

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

CONTENTS

FOREWORD.....	4
INTRODUCTION.....	6
1 Scope.....	7
2 Normative references	7
3 Terms, definitions and abbreviated terms	7
3.1 Terms and definitions.....	7
3.2 Abbreviated terms.....	8
4 Principle.....	9
5 Reagents and materials.....	9
6 Equipment, apparatus and tools	10
7 Sampling	10
8 Procedure.....	10
8.1 General instructions for the analysis	10
8.2 Sample preparation.....	11
8.2.1 Stock solution.....	11
8.2.2 Extraction	11
8.2.3 Addition of the internal standard (IS)	12
8.3 Instrumental parameters	12
8.4 Calibrants	14
8.5 Calibration	14
8.5.1 General	14
8.5.2 Mixing stock solutions for PBB (10 µg/ml for each congener), PBDE (10 µg/ml for each congener), phthalate (10 µg/ml for each analyte) and surrogate standard (10 µg/ml).....	15
8.5.3 Internal standard solution (100 µg/ml of CB209, anthracene-d ₁₀).....	15
8.5.4 Standard solutions.....	15
9 Calculation of analyte concentration	16
9.1 General.....	16
9.2 Calculation.....	16
10 Precision	19
11 Quality assurance and control	20
11.1 Resolution	20
11.2 Performance	20
11.3 Limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ).....	22
12 Test report.....	23
Annex A (informative) Example of extraction efficiency in different extractants	24
Annex B (informative) Example of extraction efficiency in different cycles	25
Annex C (informative) Examples of chromatograms	26
Annex D (informative) Examples of mass spectrograms.....	27
Annex E (informative) Statistics results of the international interlaboratory study 12 (IIS12).....	36
Bibliography.....	37

Figure A.1 – Extraction efficiency using detection response of the analytes in different extractants	24
Figure C.1 – Total ion current chromatogram of each analyte (1,5 µg/ml, 1 µl, splitless)	26
Figure C.2 – SIM ion chromatogram of PBBs, PBDEs and phthalate (1,5 µg/ml, 1 µl, splitless)	26
Figure D.1 – 2-Bromobiphenyl (Mono-BB)	27
Figure D.2 – 4-Bromodiphenyl ether (Mono-BDE)	27
Figure D.3 – 2,5-Dibromobiphenyl (Di-BB)	28
Figure D.4 – Di-isobutyl phthalate (DIBP).....	28
Figure D.5 – Di-n-butyl phthalate (DBP)	28
Figure D.6 – 4,4'-Dibromobiphenyl ether (Di-BDE)	29
Figure D.7 – 2,4,6-Tribromobiphenyl (Tri-BB).....	29
Figure D.8 – 3,3',4-Tribromobiphenyl ether (Tri-BDE)	29
Figure D.9 – 2,2',5,5'-Tetrabromobiphenyl (Tetra-BB).....	30
Figure D.10 – Butyl benzyl phthalate (BBP)	30
Figure D.11 – 2,2',4,5',6-Pentabromobiphenyl (Penta-BB)	30
Figure D.12 – Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	31
Figure D.13 – 3,3',4,4'-Tetrabromobiphenyl ether (Tetra-BDE).....	31
Figure D.14 – 2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl (Hexa-BB).....	31
Figure D.15 – 2,2',4,4',6-Pentabromobiphenyl ether (Penta-BDE)	32
Figure D.16 – 2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether (Hexa-BDE)	32
Figure D.17 – 2,2',3,4,4',5,5'-Heptabromobiphenyl (Hepta-BB)	32
Figure D.18 – 2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether (Hepta-BDE).....	33
Figure D.19 – 2,2',3,4,4',5,5',6'-Octabromodiphenyl ether (Octa-BDE).....	33
Figure D.20 – Octabromobiphenyl, technology (hepta + octa + nona) (Octa-BB)	33
Figure D.21 – 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromobiphenyl (Nona-BB).....	34
Figure D.22 – 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenyl ether (Nona-BDE)	34
Figure D.23 – Decabromobiphenyl (Deca-BB).....	34
Figure D.24 – Decabromodiphenyl ether (Deca-BDE)	35
Table 1 – Matrix spiking solution	11
Table 2 – Reference for the quantification of PBBs	13
Table 3 –Reference for the quantification of PBDEs.....	13
Table 4 – Reference for the quantification of each phthalate	13
Table 5 – Example of commercially available reference solutions	14
Table 6 – Examples of calibration ranges of PBBs, PBDEs and phthalates	15
Table 7 – IIS12 repeatability and reproducibility.....	19
Table 8 – Example calculation	20
Table 9 – IIS12 mean, recovery and relative standard deviation.....	21
Table B.1 – Extraction efficiency of the analytes in different cycles	25

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES
IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –**

**Part 12: Simultaneous determination – Polybrominated biphenyls,
polybrominated diphenyl ethers and phthalates in polymers by
gas chromatography-mass spectrometry**

FOREWORD

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

IEC 62321-12 has been prepared by IEC technical committee 111: Environmental standardization for electrical and electronic products and systems. It is an International Standard.

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

Draft	Report on voting
111/689/FDIS	111/696/RVD

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

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

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

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

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

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

INTRODUCTION

The widespread use of electrotechnical products has drawn increased attention to their impact on the environment. In many countries around the world it has been a contributing factor in adapting regulations that affect 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 62321-12 introduces a new part in the IEC 62321 series.

WARNING – Persons using this document should be familiar with normal laboratory practices. 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.

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 12: Simultaneous determination – Polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry

1 Scope

This part of IEC 62321 specifies a reference test method for the simultaneous determination of polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and four phthalates: di-isobutyl phthalate (DIBP), di-n-butyl phthalate (DBP), benzylbutyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in polymers of electrotechnical products.

The extraction technique described in this document is the ultrasonic-assisted extraction used for simultaneous extraction for sample preparation.

Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is considered as the reference technique for the measurement of the simultaneous determination of analytes in the range of 25 mg/kg to 2 000 mg/kg.

The test method using ultrasonic-assisted extraction followed by GC-MS detection has been evaluated by the tests of polypropylene (PP), polyvinylchloride (PVC), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), acrylate rubber (ACM), polystyrene (PS), polyurethane (PU) and polyethylene (PE) materials.

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

2 Normative references

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

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

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

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 terminology 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**simultaneous determination**

same analysis and detection procedure to determine different classes of analytes that includes (but is not limited to): pretreatment, extraction, cleaning-up and detection

3.1.2**ultrasonic-assisted extraction**

extraction technique using ultrasonic waves, which makes it possible to accelerate the speed of extraction of substances in the sample matrix (the extractant does not dissolve the sample matrix), in order to improve the extraction efficiency, for example in an ultrasonic bath

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)

[SOURCE: IEC 62321-8:2017, 3.1.3]

3.1.4**technical mixture**

commercial product manufactured for industrial use whose purity is not as clearly defined as an individual high purity calibration standard

[SOURCE: IEC 62321-6:2015, 3.1.2, modified – "(e.g. flame retardants)" has been deleted.]

3.2 Abbreviated terms

ABS	acrylonitrile butadiene styrene
ACM	acrylate rubber
BBP	benzyl butyl phthalate
BDE	brominated diphenyl ether
BSA	bis(trimethylsilyl)acetamide
BSTFA	N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
CCC	continuing calibration check standard
DBOFB	(4, 4'-dibromooctafluorobiphenyl) (n)
DBP	di-n-butyl phthalate
deca-BB	decabromobiphenyl
deca-BDE	decabromodiphenyl ether
DEHP	di-(2-ethylhexyl) phthalate
DIBP	di-isobutyl phthalate
DMDCS	dimethyldichlorosilane
EI	electron ionization
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry
IS	internal standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD	limit of detection
LOQ	limit of quantification
MDL	method detection limit

PBB	polybrominated biphenyl
PBDE	polybrominated diphenyl ether
PE	polyethylene
PP	polypropylene
PS	polystyrene
PTFE	polytetrafluoroethylene
PTV	programmed temperature vaporizing
PU	polyurethane
PVC	polyvinylchloride
QC	quality control
RSD	relative standard deviation
SIM	selected ion monitoring
TICS	tentatively identified compounds

4 Principle

Different classes of analytes, i.e. PBBs, PBDEs, BBP, DBP, DEHP, and DIBP, in polymers, are simultaneously extracted by ultrasonic-assisted extraction and determined qualitatively and quantitatively by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) using full scan mode and (or) single (or "selected") ion monitoring (SIM) mode.

5 Reagents and materials

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

- a) n-hexane (GC grade or higher);
- b) acetone (GC grade or higher);
- c) acetone/n-hexane (1:1, v/v);
- d) toluene (GC grade or higher);
- e) helium (purity greater than a volume fraction of 99,999 %);
- f) technical BDE-209 with BDE-209 ~ 96,9 % and BDE-206 ~ 1,5 % solution;
- g) calibrants: refer to 8.4;
- h) surrogate and internal standards:
 - surrogate standard used to monitor analyte recovery according to 8.2.1 a), 8.5.2 and 8.5.3, e.g. DBOFB (4, 4'-dibromooctafluorobiphenyl) (n), dibutyl phthalate-3,4,5,6-d₄ or di-(2-ethylhexyl) phthalate-3,4,5,6-d₄;
 - internal standard used to correct for injection errors, according to 8.2.1 b), 8.2.3 and 8.5.4, e.g. anthracene-d₁₀ or CB209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decachlorobiphenyl).

Deuterium substituted target analytes are recommended as surrogate and internal standards. ¹³C-labelled nonaBDE and ¹³C-labelled decaBDE are recommended for the high-mass PBDEs. Other standards can be used as surrogate and internal standard, if they have been validated to give acceptable blank, recoveries and precision of analysis.

6 Equipment, apparatus and tools

The following items shall be used for the analysis:

- a) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 1 g;
- b) 1 ml, 5 ml, 10 ml, 25 ml, 100 ml volumetric flasks;
- c) ultrasonic bath (450 W, 40 kHz, volume ~10 l, or equivalent);

NOTE 1 Much lower ultrasonic power and frequency, and a much larger bath volume can influence the extraction efficiency. Validation of extraction efficiency can be referred to in Annex B.¹

- d) glass centrifuge tube with a screw cap with polytetrafluoroethylene gasket (for extraction, ~10 ml);
- e) centrifuge (capacity not less than 5 000 r/min);
- f) deactivated injector liner (for GC-MS);
- g) aluminium foil;

NOTE 2 Brown or amber vessels as indicated in the text of the procedure can also be used.

- h) microlitre syringe or automatic pipettes;
- i) Pasteur pipette;
- j) 1,5 ml sample vials with 100 µl glass insert and a screw cap with polytetrafluoroethylene (PTFE) gasket or, depending on the analytical system, a comparable sample receptacle. Brown or amber vessels shall be used as indicated in the text of the procedure;
- k) mini-shaker (also known as vortexer or vortex mixer);
- l) a gas chromatograph with a capillary column coupled to a mass spectrometric detector (electron ionization, EI). The mass spectrometric detector shall be able to perform selective ion monitoring and have an upper mass range of at least 1 000 m/z. The high-range mass is required to unambiguously identify deca-BDE and nona-BDE. The use of an autosampler is strongly recommended to ensure repeatability;
- m) a column length of approximately 15 m that has sufficient separation efficiency for PBB, PBDE and phthalate compounds (see 8.3 a)) for example of suitable column);
- n) 0,45 µm PTFE filter membrane;
- o) pre-cleaned filter paper, pre extracted using acetone/n-hexane (see Clause 5 c)) as extractant according to 8.2.2 d) for three cycles and dried in the air with a temperature below 45 °C.

7 Sampling

Sampling shall be as described in IEC 62321-2, unless indicated otherwise (e.g. "... using a nipper."). Cryogenic grinding with liquid nitrogen cooling is recommended and the samples shall be ground to pass through a 500 µm sieve before extraction. Otherwise, the sample shall be cut in pieces < 1 × 1 mm.

8 Procedure

8.1 General instructions for the analysis

The following general instructions shall be followed:

In order to reduce blank values, ensure the cleanliness of all glass equipment (excluding volumetric flasks) and deactivate glass wool by subjecting it to 450 °C for at least 30 min.

¹ Jingu (China), Bandelin (Germany), SONOSWISS (Switzerland), Branson (USA), Shumei (China), SHARP (Japan) are examples of suitable ultrasonic bath or equipment 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.

To avoid decomposition or debromination, or both, of PBDEs by UV light during extraction and analysis, glass equipment made from brown or amber glass shall be used after extraction for storage of the extract.

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

8.2 Sample preparation

8.2.1 Stock solution

The following stock solutions shall be prepared:

- surrogate standard (to monitor analyte recovery): 1 000 µg/ml in an organic solvent (e.g. DBOFB, dibutyl phthalate-3,4,5,6-d₄ or di-(2-ethylhexyl)phthalate-3,4,5,6-d₄ in n-hexane);
- internal standard (to correct for injection error): 1 000 µg/ml in an organic solvent (e.g. decachlorobiphenyl, anthracene-d₁₀ in n-hexane);
- polybrominated biphenyl (PBB) solution: 100 µg/ml in an organic solvent (e.g. toluene);
- polybrominated diphenyl ether (PBDE) solution: 100 µg/ml in an organic solvent (e.g. toluene);
- phthalate (DIBP, DBP, BBP and DEHP) solution: 1 000 µg/ml in an organic solvent (e.g. n-hexane).
- matrix spiking solution for PBBs, PBDEs and phthalate; containing a total of five calibration congener standards in an organic solvent (e.g. n-hexane) as indicated in Table 1. The addition of 1 ml of a matrix spiking solution containing each of the five analytes in a concentration of 10 µg/ml is suitable for delivery of the required 10 µg (see 11.2 b)) in the matrix spike sample.

Table 1 – Matrix spiking solution

Number of PBDEs congeners		Number of PBBs congeners		Number of phthalate congeners
Mono to penta	1	Mono to penta	1	1
Hexa to deca	1	Hexa to deca	1	

All brominated species from mono- to deca-brominated biphenyl (PBB) and mono- to deca-brominated diphenyl ether (PBDE) shall be included in the PBB and PBDE stock solutions (see 8.4). Other stock solution concentrations can be utilized providing the standard solution concentrations given in 8.5.2 can be achieved. All the standard solutions should be stored at a temperature lower than –10 °C before use.

8.2.2 Extraction

The following steps shall be followed for sample extraction:

- Transfer 100 mg ± 10 mg of the sample into the centrifuge tube (see Clause 6 d)). Record the sample mass to the nearest 0,1 mg. The sample is allowed to be wrapped up by a pre-cleaned filter paper (see Clause 6 o)) to help in isolating the supernatant, so as to avoid centrifugation (see e) below) after extraction. In this way, the centrifuge tube can be replaced with other glass containers in which the sample can be soaked (see 8.2.2 b)).
- Add 4 ml acetone/n-hexane (see Clause 5 c)) into the tube and shake for a moment so that the sample is soaked.

NOTE 1 Different extractants can give different extraction efficiencies (see Annex A).

- Add 25 µl of the surrogate standard (1 000 µg/ml) (see 8.2.1 a)).
- Extract for 15 min in an ultrasonic bath (see Clause 6 c). The temperature of the ultrasonic bath should not be higher than 40 °C. The temperature of the bath can usually be kept below 40 °C during extraction. The temperature control can be taken by adding an ice-pack or by

changing the water in the bath. The water level in the ultrasonic bath should be higher than the extractant level in the tube during extraction.

WARNING – A temperature of the bath that is too high can be dangerous due to the volatilization of the organic solvent in the sealed tube.

- e) Centrifuge the tube at 5 000 r/min for 5 min. Transfer the supernatant into a 25 ml volumetric flask.
- f) Repeat b), d) and e) twice. All the supernatants are collected into the same 25 ml volumetric flask.

NOTE 2 An insufficient number of extraction cycles will give lower recoveries of the analytes. See Annex B for details.

- g) The volumetric flask is filled with extraction solvent to the mark.

8.2.3 Addition of the internal standard (IS)

Prepare a 1 ml aliquot of each sample extract to be analysed and place it in an appropriate sample vial. Add 20 µl of internal standard solution (see 8.5.3) to the vial and cap the vial. Shake the vial by hand to mix thoroughly.

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

8.3 Instrumental parameters

Different conditions can be necessary to optimize a specific GC-MS system to achieve effective separation of all calibration congeners and meet the quality control (QC) and limits of detection (LOD) requirements. The following parameters have been found suitable and are provided as an example (see the chromatograms and mass spectrograms in Annex C and Annex D, respectively):

- a) GC column: non-polar (phenyl-arylene-polymer equivalent to 5 % phenyl-methylpolysiloxane); length 15 m; internal diameter 0,25 mm; film thickness 0,1 µm. A high temperature column (maximum = 400 °C) shall be used for the stated GC conditions in the method.
- b) PTV (programmed temperature vaporizing), cool on-column, split/splitless injector or comparable injection systems can be used.

The use of an on-column injector can also be suggested as another way of introducing the sample. This is particularly beneficial for the sensitivity of heavier congeners like octa-BDE and nona-BDE. Be aware of sensitivity to matrix effects.
- c) Injector liner: 4 mm single bottom taper glass liner with glass wool at bottom (deactivated).

NOTE 1 Additional deactivation of a purchased deactivated injector liner can be performed. This is especially useful if the "PR-206" quality control requirements in 11.3 cannot be achieved. An example of a chemical deactivation procedure is as follows: a commercially available, factory-deactivated liner (split/splitless single-taper with glass wool at the bottom) is taken and immersed in 5 % dimethyldichlorosilane (DMDCS) in dichloromethane or toluene for 15 min. It is picked up with forceps and drained and immersed three times in the DMDCS to make sure the glass wool has been thoroughly covered and flushed. It is drained once more and the residue solution is blotted onto a clean wiper. The liner is immersed in methanol for 10 min to 15 min, and again drained and immersed three times. It is rinsed inside and out with methanol from a squeeze bottle, followed by dichloromethane from a squeeze bottle. The liner is transferred to a vacuum oven purged with nitrogen and dried at 110 °C for at least 15 min. Once dry it is ready for use.

- d) Carrier: helium (see Clause 5 e)), 1,0 ml/min, constant flow.
- e) Oven: 100 °C for 2 min, 20 °C/min ramp to 320 °C for 3 min.
- f) Transfer line: 300 °C, direct.
- g) Ion source temperature: 230 °C.
- h) Ionization method: electron ionization (EI), 70 eV.
- i) Dwell time: 50 ms in SIM mode.

NOTE 2 To achieve the required data quality for a PBB, PBDE or phthalate GC peak, three to four scans of the quantification ions selected can be acquired per second. This will give the appropriate dwell time for each ion (m/z) to be monitored. The scan rate will result in a dwell time in the range of 50 ms per ion. It is noted that by default some software sets the dwell time as a function of the scan rate. The analysis of PBBs and PBDEs is carried out in selected ion monitoring (SIM) mode with the mass traces given in Table 2 to Table 4. These have been found suitable and are provided as examples.

Table 2 – Reference for the quantification of PBBs

Type of PBBs	Identification ions	Quantification ions
Mono	152 232 233	232
Di	152 310 312	312
Tri	390 230 149	390
Tetra	470 310 308	310
Penta	548 227 388	388
Hexa	628 468 308	468
Hepta	705 546 544	705
Octa	785 546 707	785
Nona	864 786 705	705
Deca	943 783 781	783

Table 3 –Reference for the quantification of PBDEs

Type of PBDEs	Identification ions	Quantification ions
Mono	250 248 141	248
Di	328 221 168	328
Tri	406 248 139	406
Tetra	488 486 326	486
Penta	564 406 404	564
Hexa	644 484 242	644
Hepta	722 562 455	562
Octa	799 642 564	642
Nona	880 721 719	721
Deca	959 799 797	799

Table 4 – Reference for the quantification of each phthalate

Type of phthalate	Identification ions	Quantification ions
DIBP	149 57 104	149
DBP	149 223 205	149
BBP	149 91 296	149
DEHP	149 167 57	149

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

8.4 Calibrants

Reference solutions are used as calibrants. All brominated species from mono-BB to deca-BB, mono-BDE to deca-BDE and phthalates shall be included in the calibration. The following Table 5 is an example list of commercially available reference solutions that have been found suitable for this analysis.

Table 5 – Example of commercially available reference solutions

Group	Compound	CAS No.
PBBs	2-Bromobiphenyl	2052-07-5
	2,5-Dibromobiphenyl	57422-77-2
	2,4,6-Tribromobiphenyl	59080-33-0
	2,2',5,5'-Tetrabromobiphenyl	59080-37-4
	2,2',4,5',6-Pentabromobiphenyl	59080-39-6
	2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl	59261-08-4
	2,2',3,4,4',5,5'-Heptabromobiphenyl	67733-52-2
	Octabromobiphenyl, technology (hepta + octa + nona)	27858-07-7
	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromobiphenyl	69278-62-2
	Decabromobiphenyl	13654-09-6
PBDEs	4-Bromodiphenyl ether	101-55-3
	4,4'-Dibromobiphenyl ether	2050-47-7
	3,3',4-Tribromobiphenyl ether	147217-80-9
	3,3',4,4'-Tetrabromobiphenyl ether	93703-48-1
	2,2',4,4',6-Pentabromobiphenyl ether	189084-64-8
	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	207122-15-4
	2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether	189084-67-1
	2,2',3,4,4',5,5',6'-Octabromodiphenyl ether	337513-72-1
	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenyl ether	63387-28-0
	Decabromodiphenyl ether	1163-19-5
Phthalates	Butyl benzyl phthalate	85-68-7
	Di-n-butyl phthalate	84-74-2
	Di-(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7
	Di-isobutyl phthalate	84-69-5

8.5 Calibration

8.5.1 General

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

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

NOTE Linear regression calibration is most desirable. In the event that the linear regression fit requirement (a relative standard deviation (RSD) of less than or equal to 15 %) cannot be achieved, the use of a polynomial calibration is suitable if another statistical treatment (e.g. coefficient of correlation or curve fit of 0,995 or better) can demonstrate acceptability.

8.5.2 Mixing stock solutions for PBB (10 µg/ml for each congener), PBDE (10 µg/ml for each congener), phthalate (10 µg/ml for each analyte) and surrogate standard (10 µg/ml)

Transfer 1,0 ml of each PBB (see 8.2.1 c)) and each PBDE (see 8.2.1 d)) stock solution (100 µg/ml), 100 µl of each phthalate (see 8.2.1 e)) stock solution (1 000 µg/ml) and 100 µl of the surrogate stock solution (see 8.2.1 a)) (1 000 µg/ml) in a 10 ml volumetric flask and fill up with extraction solvent (see Clause 5 c)) up to the mark. All the standard solutions should be stored at a temperature lower than –10 °C before use.

8.5.3 Internal standard solution (100 µg/ml of CB209, anthracene-d₁₀)

Transfer 1,0 ml of internal standard (see 8.2.1 b)) solution (1 000 µg/ml) into a 10 ml volumetric flask and fill with solvent (see Clause 5 a)) up to the mark. All the standard solutions should be stored at a temperature lower than –10 °C before use.

8.5.4 Standard solutions

The following calibration solutions are produced from the stock solution of the PBB (10 µg/ml for each congener), PBDE (10 µg/ml for each congener), phthalate (10 µg/ml for each analyte) and surrogate standard (10 µg/ml) (see 8.5.2). The volumes indicated in Table 6 are placed in a 1 ml volumetric flask with a pipette and filled with extraction solvent (see Clause 5 c)) up to the mark. 20 µl of 100 µg/ml internal standard solution (see 8.5.3) is then added.

For deca-BDE, it is possible that the calibration range suggested in Table 6 will have to be modified. When establishing a calibration curve for deca-BDE, the lower range should be set according to the instrument's sensitivity. A higher concentration can be used for the upper range to account for the generally high (a mass fraction of 10 % to 12 %) levels of deca-BDE normally found in samples.

Table 6 – Examples of calibration ranges of PBBs, PBDEs and phthalates

No.	Volume µl		Concentration (per analyte) ng/ml		
	PBB + PBDE + phthalate + surrogate(µl) (10µg/ml) see 8.5.2	CB209, anthracene-d ₁₀ (100 µg/ml) see 8.5.3	Concentration (PBB), Concentration (PBDE)	Concentration (phthalate)	Concentration (surrogate)
1	10	20	100	100	100
2	25	20	250	250	250
3	50	20	500	500	500
4	100	20	1 000	1 000	1 000
5	200	20	2 000	2 000	2 000
6	400	20	4 000	4 000	4 000
7	800	20	8 000	8 000	8 000

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

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

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

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

where

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

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

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

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

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

a is the slope of the calibration curve;

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

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

9 Calculation of analyte concentration

9.1 General

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

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

Analytes detected below the LOQ and above the LOD shall be summed using the limit of quantification for the analyte detected. For example, if deca-BB is found above the limit of detection but below the limit of quantification, and if the limit of quantification is 60 mg/kg for deca-BB and no other PBBs are found above the limit of detection in the sample, the total PBB shall be reported as < 60 mg/kg.

Isomers of each PBB and PBDE can give different retention times during GC-MS analysis. Qualification should include all the isomers, not only those in the standard solutions which possibly contain only one isomer of each PBB and PBDE (see Table 5).

Phthalate concentration shall be calculated individually.

9.2 Calculation

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

For a linear fit, the equation takes the form of Equation (2):

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

where

y is the response factor or ratio (A/A_{IS}) for the congener in the sample;

a is the slope of the line that best fits the calibration obtained in Equation (1);

x is the instrumental result (C/C_{IS} where C_{IS} is commonly = 1) in ng/ml (the concentration of the congener in the extract);

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

For a quadratic fit the equation takes the form of Equation (3):

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

where

y is the response factor or ratio (A/A_{IS}) for the congener in the sample;

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

x is the instrumental result in ng/ml (the concentration of the congener in the extract);

c is the y intercept or the concentration when the response factor equals 0.

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

$$C = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \times \left(\frac{C_{IS}}{a} \right) \quad (4)$$

where

A is the peak area of each analyte or surrogate;

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

C is the (intermediate) concentration of each analyte or surrogate in ng/ml;

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

NOTE 1 It is common practice to set the internal standard concentration to 1 ng/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 can be utilized in the event that the relative standard deviation curve requirements cannot be achieved using linear regression. All quality control requirements are still in effect when using polynomial regression.

If the concentration of each congener in a sample does not fall within the range of its respective calibrants, prepare a serial sample dilution that will bring the concentration of the congener to

the midpoint of the calibration. Analyse the dilution and use the dilution factor to quantify the concentration of those congeners that were not within the calibration range in the original analysis. The dilution factor (D) can be calculated by dividing the final volume of the dilution by the volume of the aliquot, which is calculated according to Equation (5):

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

where

D is the dilution factor;

V_f is the final volume in ml;

V_a is the volume of the aliquot in ml.

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

$$C_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_S} - b \right) \times \frac{C_{\text{IS}}}{a} \times \frac{V}{M} \times F \quad (6)$$

where

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

V is the final extraction volume (25 ml);

a is the slope of the calibration curve;

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

M is the mass of the sample in grams;

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

The calculation example (Equation (6)) is for linear regression calibration only. A separate calculation is required if polynomial regression calibration is utilized.

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

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

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

The PBDEs and phthalates isolated from the sample extraction (see 8.2.3) are quantified by adding the internal standard (CB209 and anthracene-d₁₀) (see 8.2.1 b)) to an extract aliquot, injecting the solution into the GC-MS, measuring the area of the analyte peak(s) and the area of the CB209 peak and calculating the concentration of the analyte according to Equations (4) and (6). Data on the surrogate standard (DBOFB) (see 8.2.1 a)) are used for quality control purposes (see 11.2 d)) and are not used in the calculation of the analyte concentration(s) in the sample.

10 Precision

When the values of two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table 7 below, the absolute deviation between the two test results obtained will not exceed the repeatability limit *r* deduced by statistical analysis of the international interlaboratory study 12 (IIS12) results in more than 5 % of cases.

When the values of two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited in Table 7 below, the absolute deviation between the two results will not be greater than the reproducibility limit *R* by statistical analysis of the international interlaboratory study 12 (IIS12) results in more than 5 % of cases.

Table 7 – IIS12 repeatability and reproducibility

Analytes	<i>v</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
PBBs	85	18	34
PBDEs	125	27	63
DEHP	753	137	386
PBDEs	1 094	204	550
DIBP	909	108	362
DBP	934	109	410
BBP	880	161	377
DEHP	1 022	198	398
PBBs	2 326	248	749
PBDEs	1 773	227	663
DIBP	740	91	394
DBP	745	99	439
BBP	901	119	423
DEHP	860	138	362
Key <i>v</i> = expected value in mg/kg <i>r</i> = repeatability <i>R</i> = reproducibility NOTE See Annex E for supporting data.			

11 Quality assurance and control

11.1 Resolution

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

$$PR = \frac{C_A}{C_A + C_B} \times 100 \quad (7)$$

where

PR is the per cent ratio, "PR-206";

C_A is the measured concentration of BDE-206 in µg/ml;

C_B is the measured concentration of BDE-209 in µg/ml.

Table 8 gives an example calculation.

Table 8 – Example calculation

BDE congener	Theoretical injection concentration µg/ml	Measured concentration µg/ml	PR-206 %
BDE-209	4,845	5,200	(0,107/5,307) × 100 = 2,01
BDE-206	0,076	0,107	
Total		5,307	

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

11.2 Performance

The following steps are taken for the quality control:

- At least one reagent blank shall be extracted with each sequence of samples. The reagent blank comprises only solvent taken through the entire extraction procedure according to 8.2.2. The concentration of any analyte compounds found in the method blank shall be less than the method detection limits (see 11.3) for each compound.
- At least one sample per sequence or one every ten samples, depending on the sample load, shall be spiked with 10 µg of each analyte in the matrix spiking solution (see 8.2.1 f)). The following formula shall be used for calculation:

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

where

R is the recovery of each analyte in %;

C_m is the concentration of each analyte in the matrix spike in ng/ml;

C is the concentration of each analyte in the original sample in ng/ml;

C_s is the concentration of analyte spike solution in ng/ml.

Table 9 shows the recovery results of IIS12. The per cent recovery for each analyte shall be between 80 % and 120 %. The per cent recovery for each matrix spike shall be recorded and tracked in a spreadsheet to determine possible matrix effects in the analysis.

Table 9 – IIS12 mean, recovery and relative standard deviation

Analytes	m mg/kg	v mg/kg	m/v %	RSD %
PBBs	82	85	97	14,7
PBDEs	131	125	104	16,6
DEHP	759	753	101	17,9
PBDEs	1 083	1 094	99	17,7
DIBP	837	909	92	15,2
DBP	861	934	92	16,7
BBP	870	880	99	15,2
DEHP	956	1 022	94	14,7
PBBs	2 367	2 326	102	18,0
PBDEs	1 749	1 773	99	17,1
DIBP	774	740	105	17,9
DBP	803	745	108	19,2
BBP	944	901	105	15,7
DEHP	880	860	102	14,5
Key				
m = general mean of the test property in mg/kg				
v = expected value in mg/kg				
m/v = recovery in %				
RSD = relative standard deviation of the IIS12 results				
NOTE See Annex E for supporting data.				

- 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 per cent recovery for each analyte shall be between 80 % and 120 %. If the per cent recovery for any analyte in the CCC standard falls outside of this range, the CCC standard should be reinjected within 12 h. If the recovery is still out of range after re-injection of the CCC standard, the analysis is stopped and maintenance shall be performed on the system to return it to optimal operating conditions. All samples injected before the last successful CCC standard can be reported. But samples between the last successful and failing CCC standard and all samples after the failing CCC standard shall be re-analysed with a new calibration.
- d) The surrogate recovery shall be monitored for each sample. Per cent (%) surrogate recovery shall be calculated by the following formula:

$$SR = \frac{ms}{25 \mu\text{g}} \times 100 \quad (9)$$

where

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

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

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

- e) From the results of the five calibrants (see Table 5), calculate the average response (peak area) for the internal standard. The internal standard (IS) response for each sample shall be monitored throughout the analysis and compared to the average. If, at any point in the analysis, the IS response fluctuates below 50 % or above 150 % of the average, the sample is deemed out of control and shall be re-analysed. If the IS response is still out of range, check the results of the duplicate extract. If both are out of range and biased in the same direction, report data as suspect due to matrix effects.
- f) A solvent blank run between each injection is recommended in order to be certain that there is no analyte carry-over from sample to sample. This is particularly important when samples containing high levels of analyte or potentially interfering brominated flame retardants or phthalates are analysed. When no check has been carried out to examine that the instrument is free of contamination, it can lead to falsely interpretation of the results. The solvent can contain a small amount of silylating agent (e.g. BSA, BSTFA) to maintain the inertness of the injector liner.
- g) The retention time of analytes having an identification mass corresponding to BDE-209 and BDE-206 shall be within ± 20 s of the BDE-209 and BDE-206 standards used in the calibration solutions and the corresponding retention time deviation between BDE-209 and BDE-206 shall be less than 130 % of the deviation between BDE-209 and BDE-206 standards used in the calibration solutions in order to be confirmed as being BDE-209 or BDE-206. Peaks eluting outside this range cannot be identified as BDE-209 or BDE-206. (Samples containing deca-BDE will have BDE-206 as the dominant nona-BDE.) For the other analytes, the retention time of analytes having an identification mass corresponding to each phthalate shall be within ± 1 % of standards used in the calibration solutions. The use of retention times as a confirmation criterion is a widely accepted practice.

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

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

- a) Mill approximately 2 g of suitable polymer from a pure source known not to contain the analytes or other compounds that can interfere with the analysis.
- b) Weigh out 100 mg of the milled polymer and place it in a new extraction tube (centrifuge tube). Repeat this step six more times.
- c) Spike the tube with 5 μg of each calibration analyte approximating the concentration of the lowest concentration calibrant.

- d) Place the centrifuge tube in the ultrasonic bath apparatus.
- e) Use the procedure (extraction according to 8.2.2) to extract each of the samples. Analyse accordingly.
- f) The per cent recovery of each analyte shall be between 80 % and 120 %. 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 analyte shall have a calculated LOD or MDL of less than or equal to 100 mg/kg. If the calculated LOD or MDL for any of the analytes is above these limits, the procedure, extraction and analysis shall be repeated for that/those analyte(s).
- h) The limits of quantification (LOQ) for each analyte shall be, at a minimum, three times the respective LOD or MDL. Unlike the LOD or MDL, which relates to detection only, the limit of quantification (LOQ) is a concentration that can be accurately quantified for a given compound.

NOTE If the required LOD or MDL cannot be met, a concentration step can be added to the extraction procedure. Since the concentration step will also increase the resin concentration (matrix) in the extract, a clean-up step can also be used for each sample.

12 Test report

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

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

Annex A (informative)

Example of extraction efficiency in different extractants

The following Figure A.1 shows the extraction efficiency using detection response of the analytes in toluene, tetrahydrofuran, acetic ether and acetone/n-hexane (1:1, v/v), respectively. The four extractants get similar responses (extraction efficiencies), while acetone/n-hexane (1:1, v/v) gets the highest response and lowest standard deviation for deca-brominated diphenyl ether.

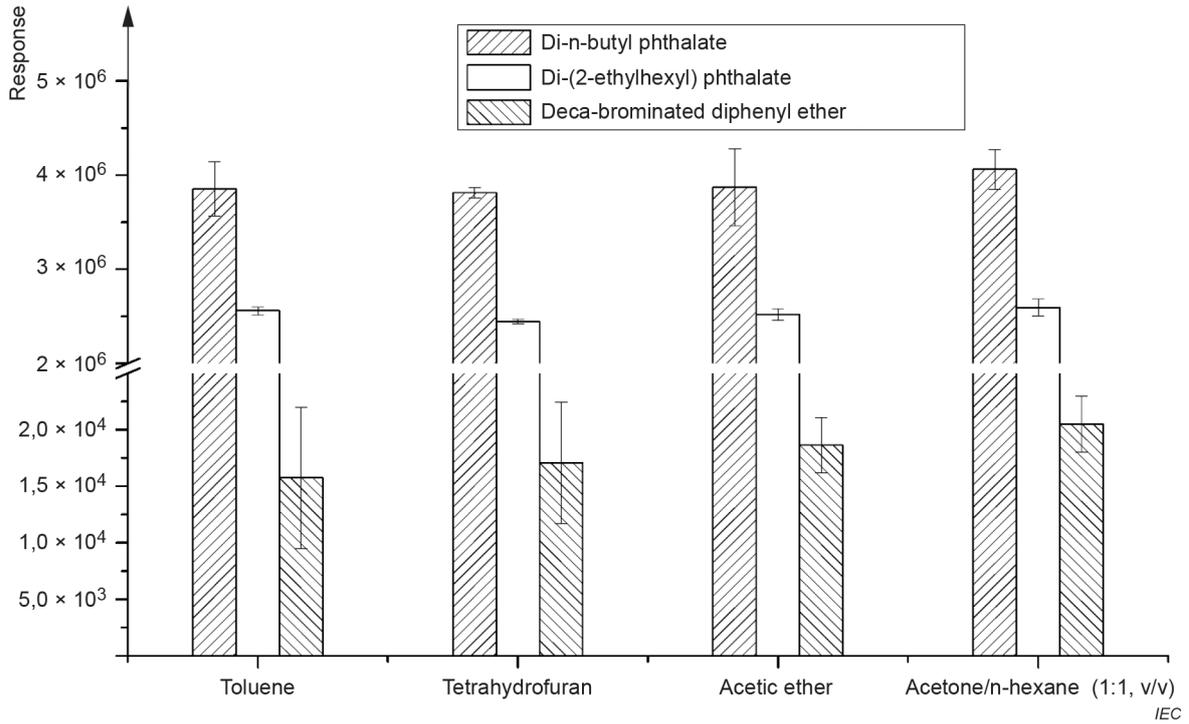


Figure A.1 – Extraction efficiency using detection response of the analytes in different extractants

Annex B (informative)

Example of extraction efficiency in different cycles

The following Table B.1 shows extraction efficiency of the analytes in different extraction cycles using ultrasonic-assisted extraction. The extracted amount in three cycles can be > 99,5 %.

Table B.1 – Extraction efficiency of the analytes in different cycles

Extraction cycle	Extracted amount %, <i>n</i> = 3		
	Di-n-butyl phthalate	Di-(2-ethylhexyl) phthalate	Deca-brominated diphenyl ether
1 st cycle	85,3	86,3	77,6
2 nd cycle	12,6	12,1	22,4
3 rd cycle	1,8	1,5	0
4 th cycle	0,3	0,2	0
5 th cycle	0	0	0

Annex C (informative)

Examples of chromatograms

The following chromatograms (see Figure C.1 and Figure C.2) were obtained by GC-MS analysis using the parameters described in 8.3.

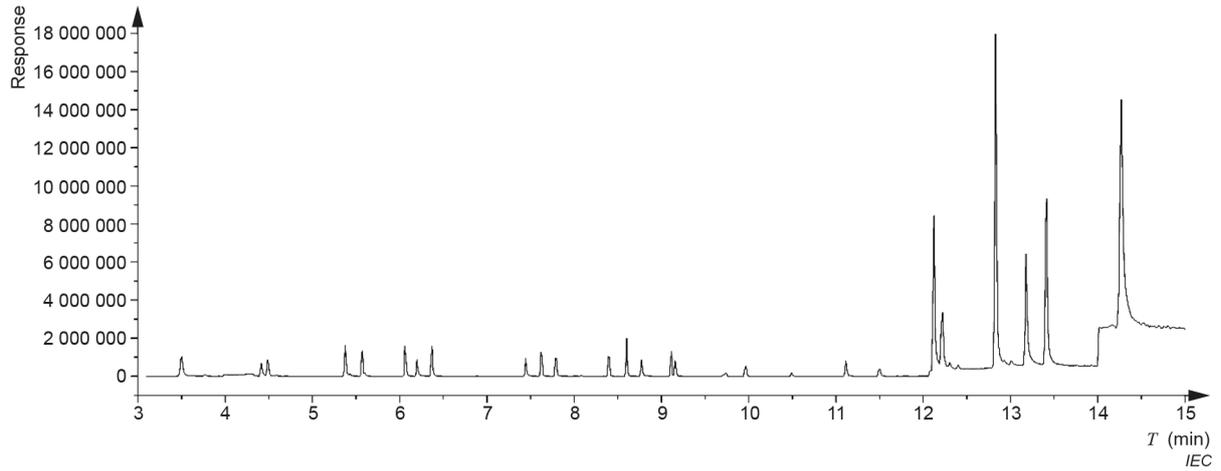


Figure C.1 – Total ion current chromatogram of each analyte (1,5 µg/ml, 1 µl, splitless)

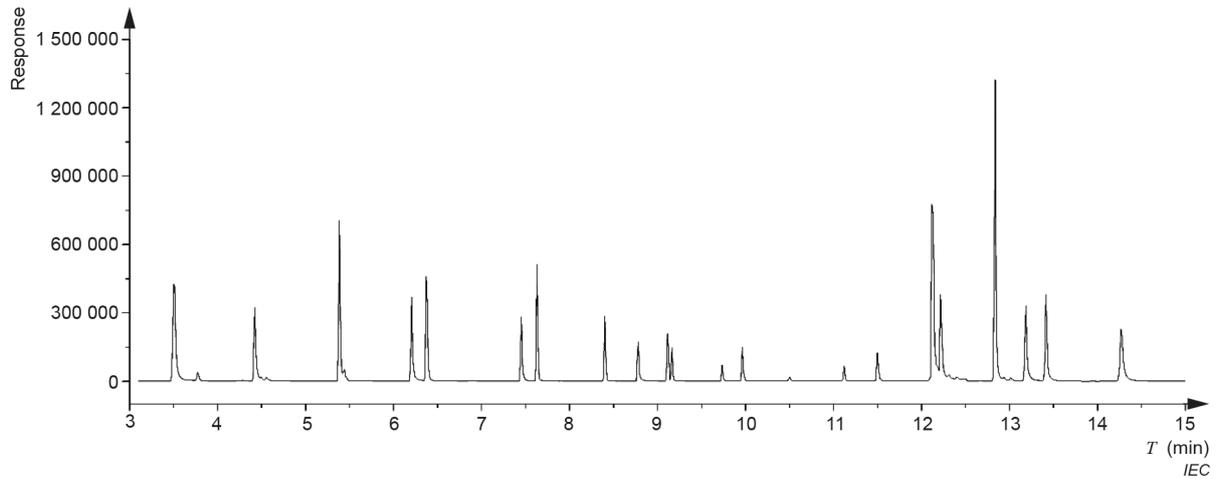


Figure C.2 – SIM ion chromatogram of PBBs, PBDEs and phthalate (1,5 µg/ml, 1 µl, splitless)

Annex D (informative)

Examples of mass spectrograms

The following mass spectrograms (see Figure D.1 to Figure D.24) of polybrominated biphenyl (PBB), polybrominated diphenyl ether (PBDE) and phthalates were obtained by GC-MS analysis using the parameters described in 8.3.

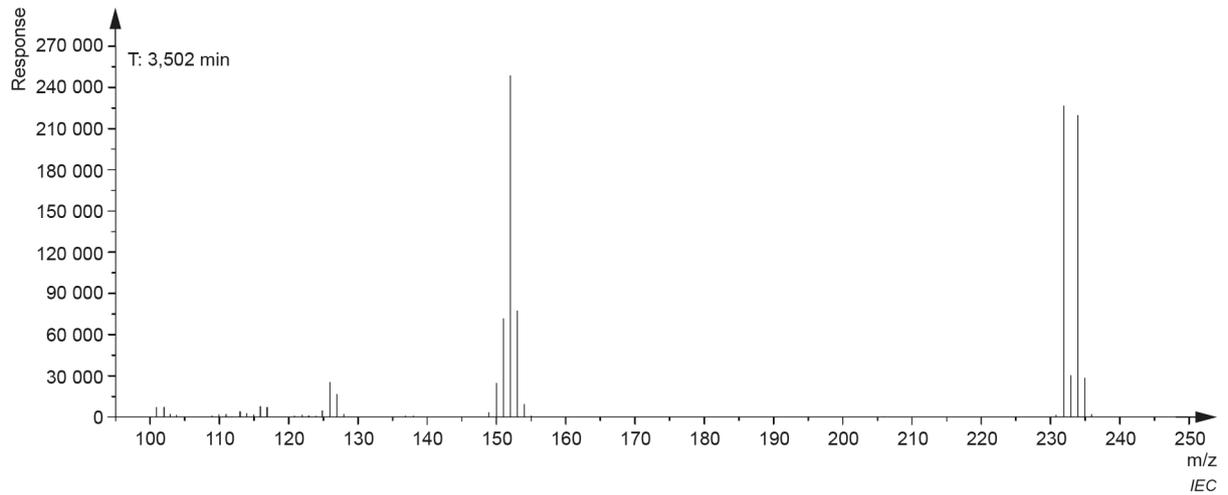


Figure D.1 – 2-Bromobiphenyl (Mono-BB)

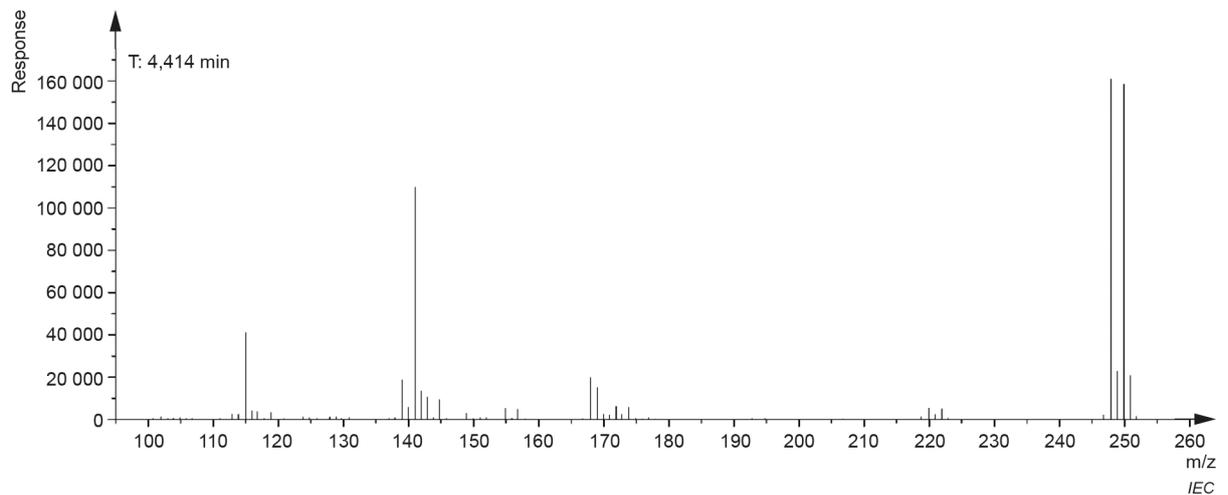


Figure D.2 – 4-Bromodiphenyl ether (Mono-BDE)

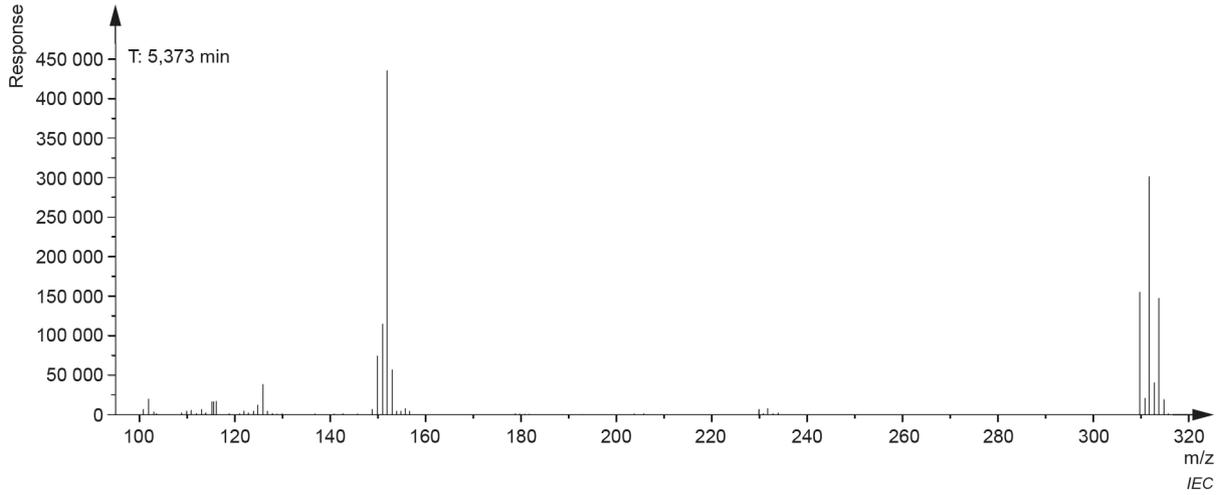


Figure D.3 – 2,5-Dibromobiphenyl (Di-BB)

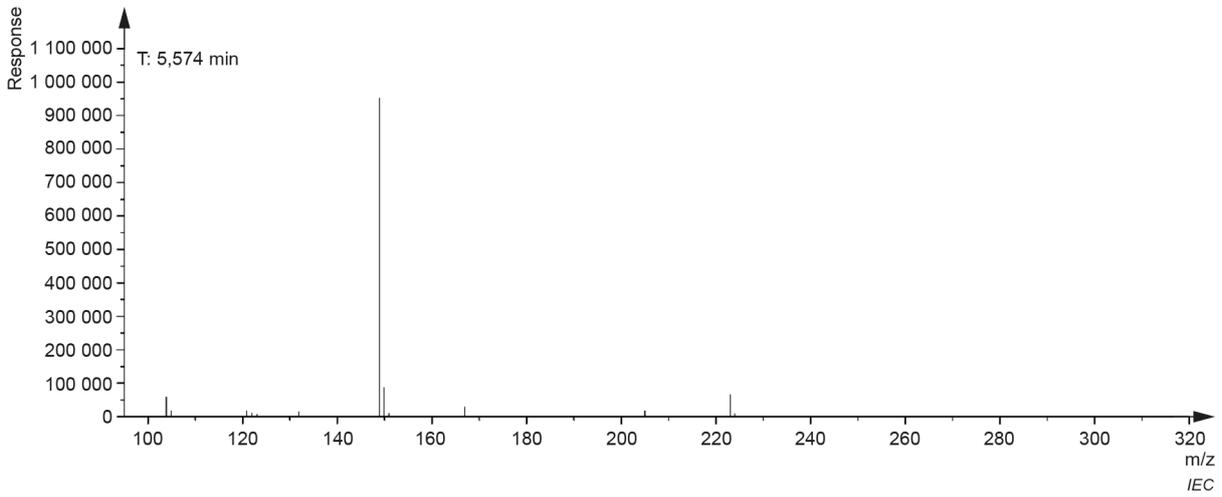


Figure D.4 – Di-isobutyl phthalate (DIBP)

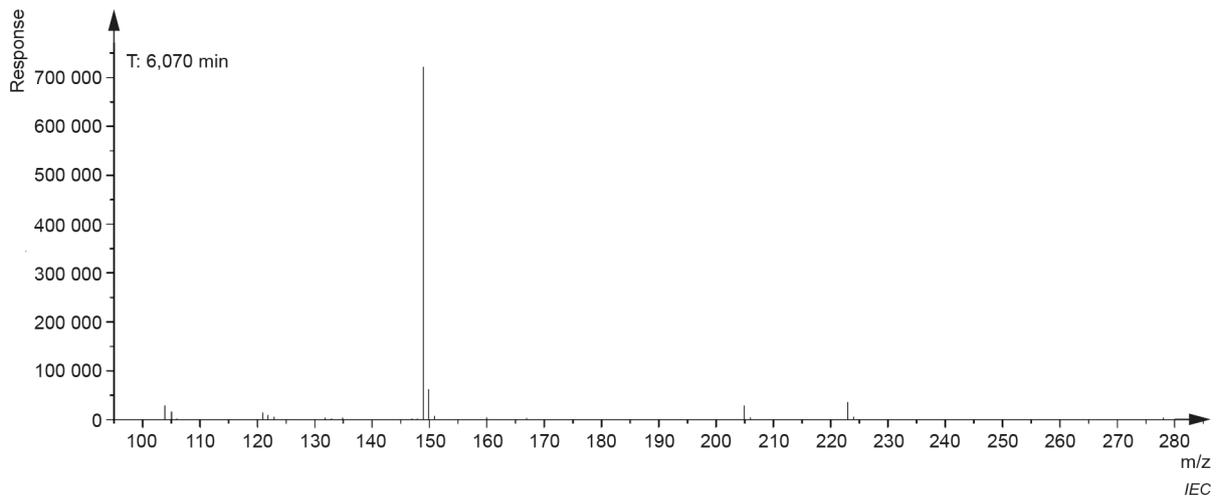
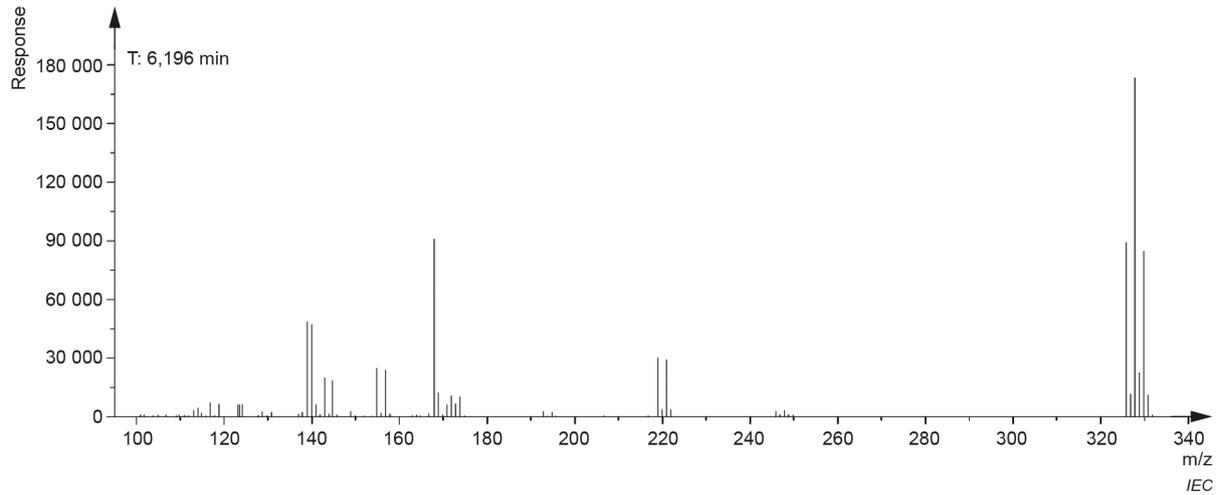
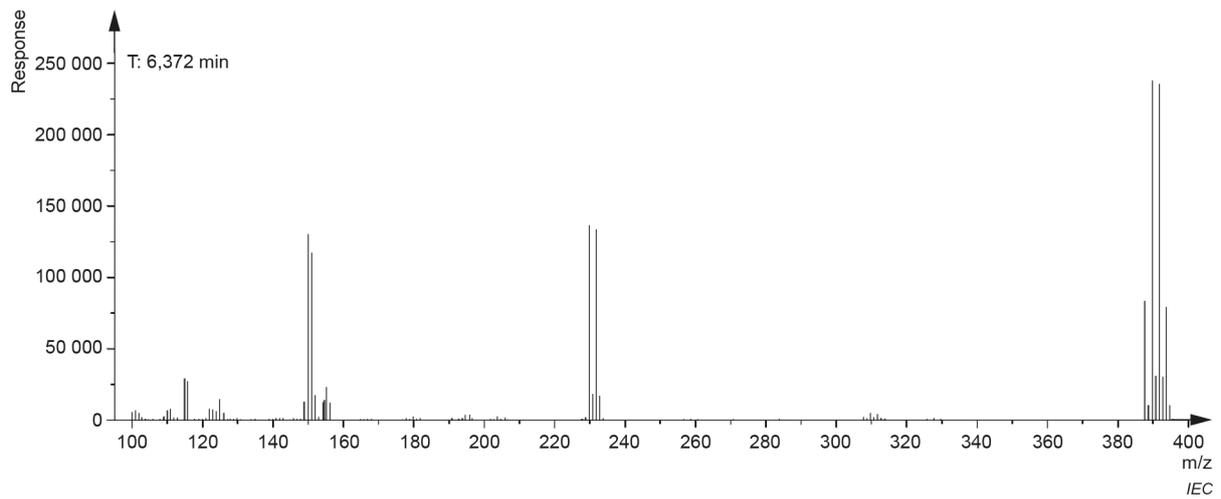
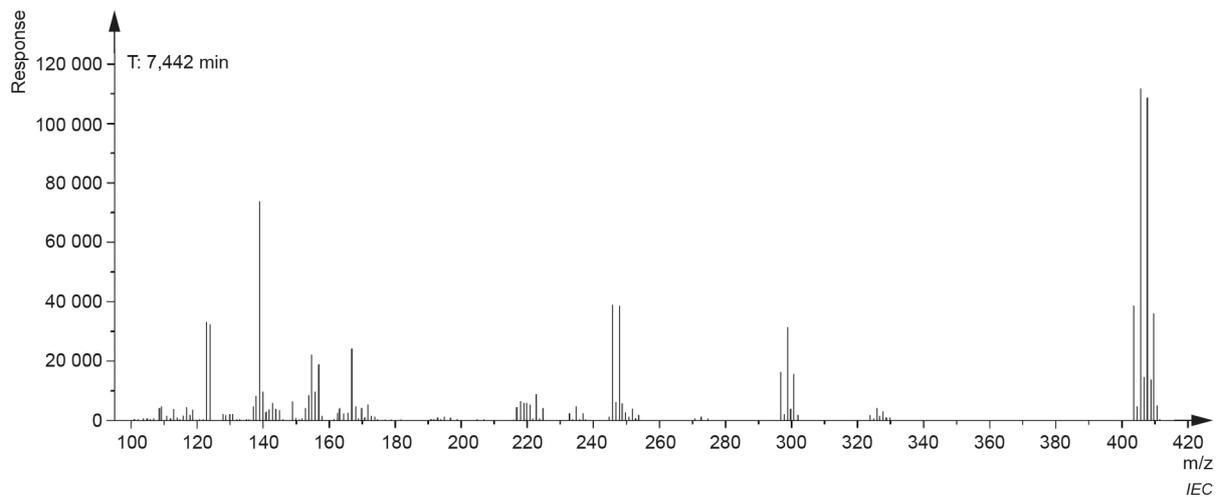


Figure D.5 – Di-n-butyl phthalate (DBP)

**Figure D.6 – 4,4'-Dibromobiphenyl ether (Di-BDE)****Figure D.7 – 2,4,6-Tribromobiphenyl (Tri-BB)****Figure D.8 – 3,3',4-Tribromobiphenyl ether (Tri-BDE)**

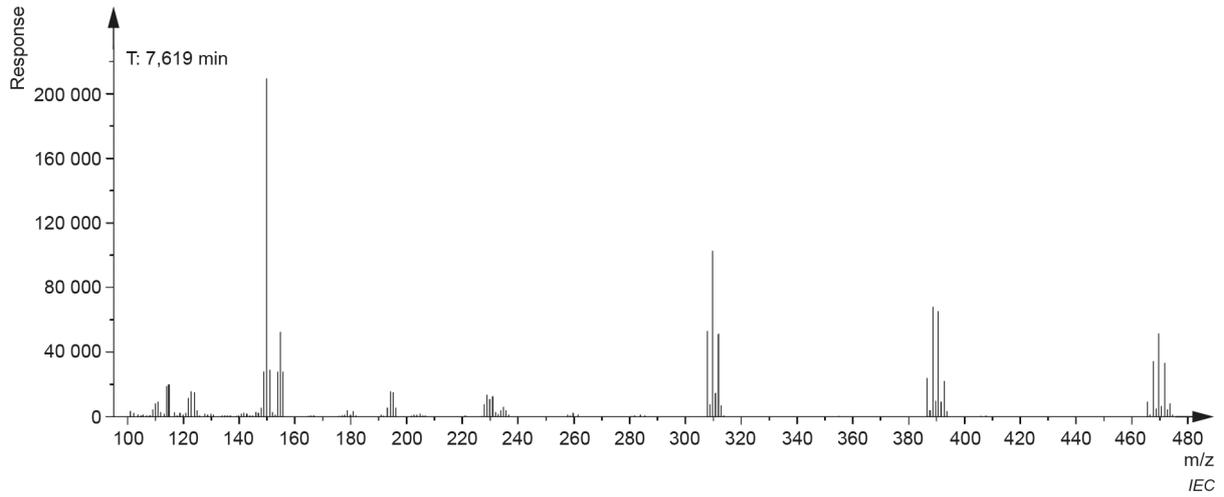


Figure D.9 – 2,2',5,5'-Tetrabromobiphenyl (Tetra-BB)

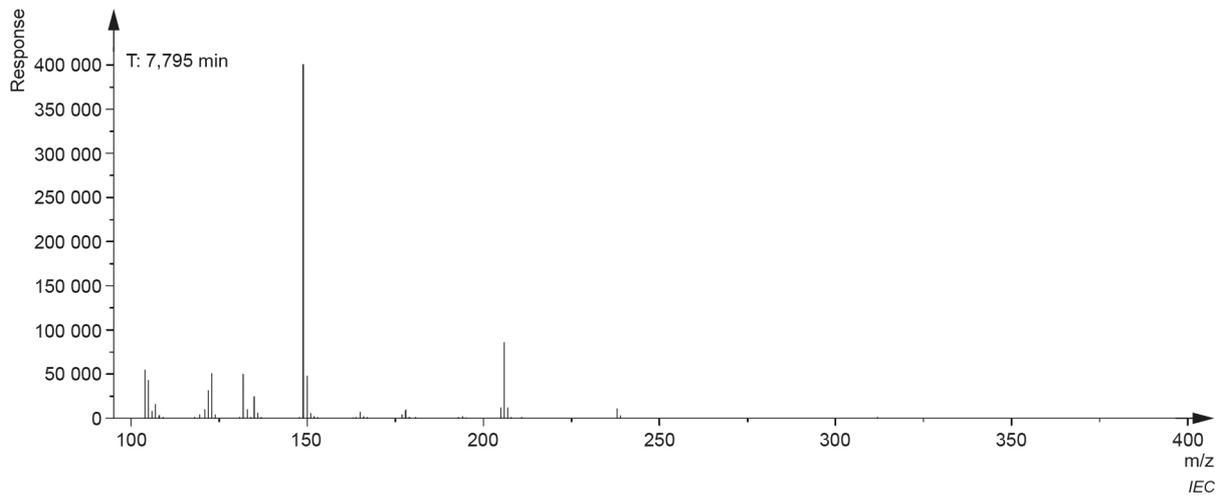


Figure D.10 – Butyl benzyl phthalate (BBP)

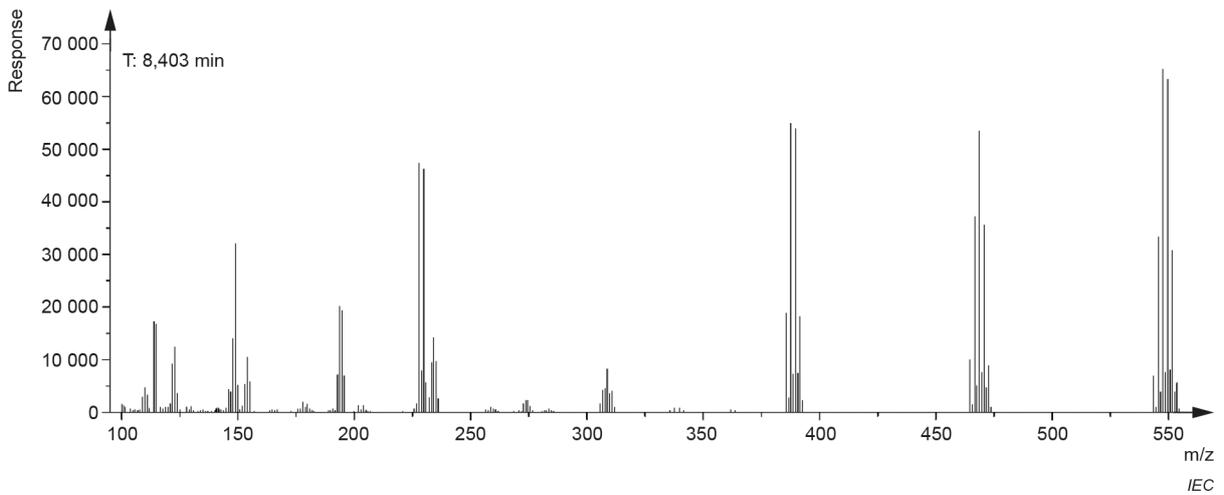
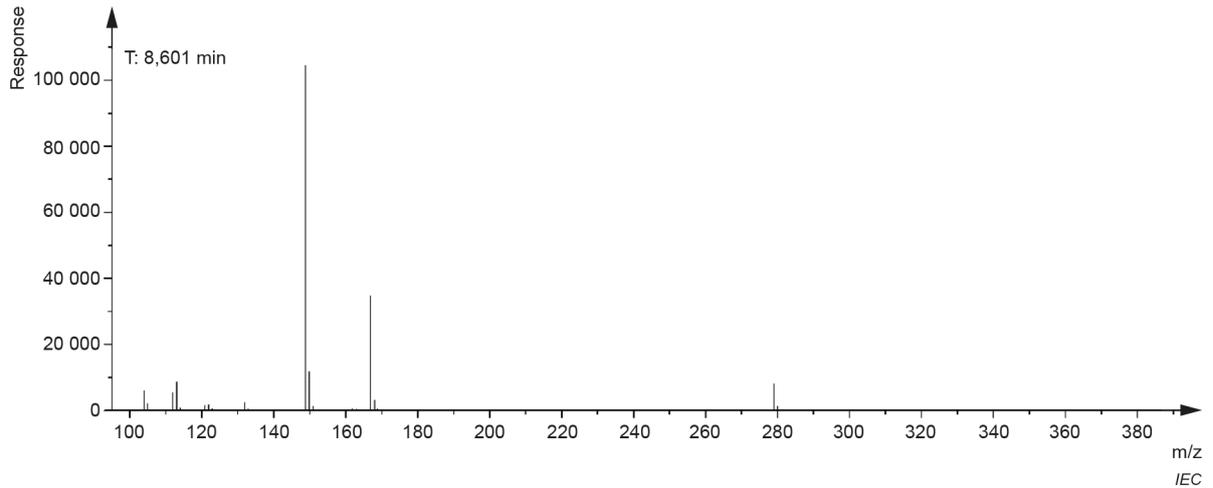
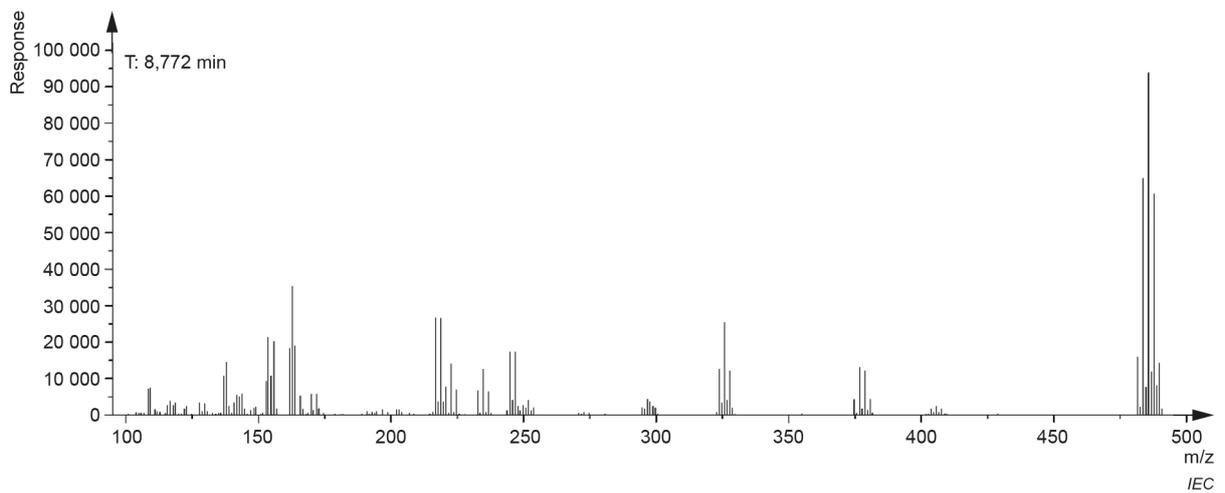
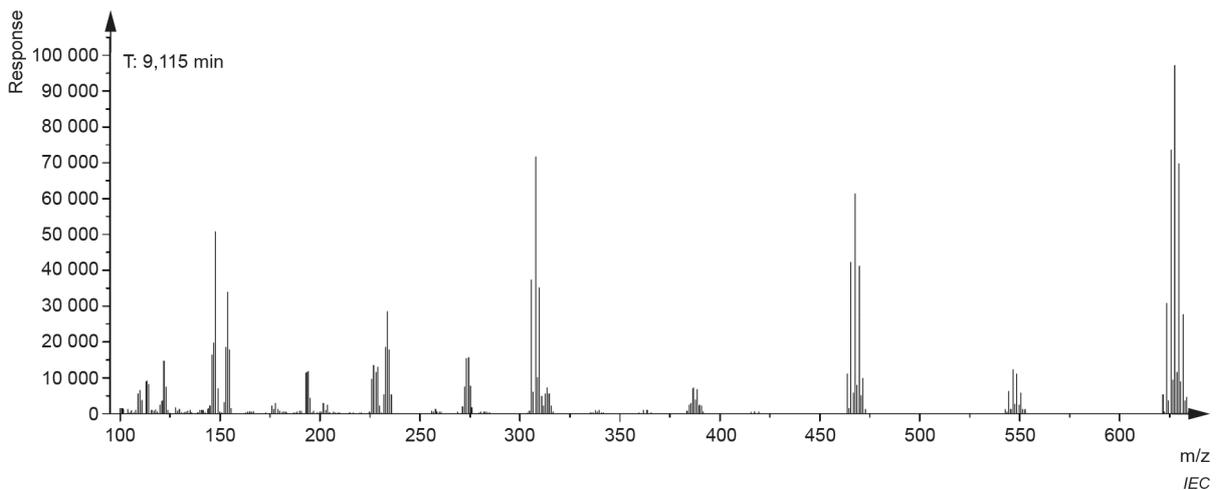


Figure D.11 – 2,2',4,5',6-Pentabromobiphenyl (Penta-BB)

**Figure D.12 – Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)****Figure D.13 – 3,3',4,4'-Tetrabromobiphenyl ether (Tetra-BDE)****Figure D.14 – 2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl (Hexa-BB)**

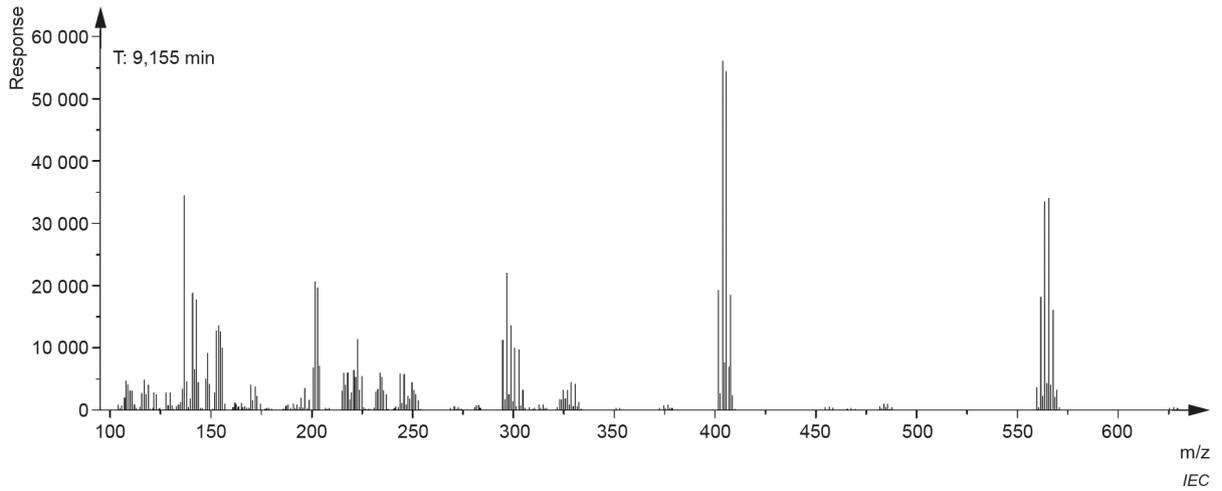


Figure D.15 – 2,2',4,4',6-Pentabromobiphenyl ether (Penta-BDE)

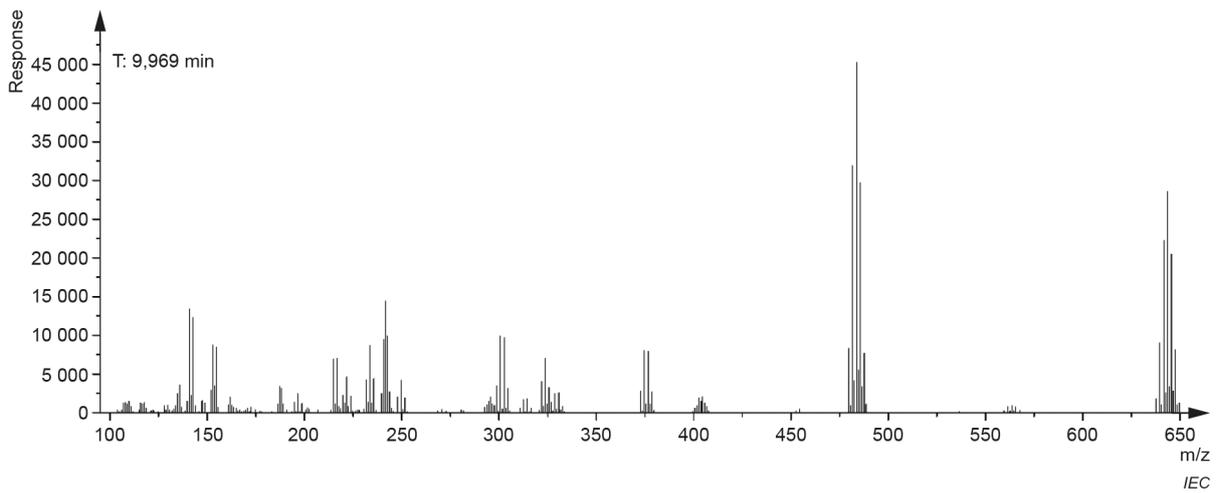


Figure D.16 – 2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether (Hexa-BDE)

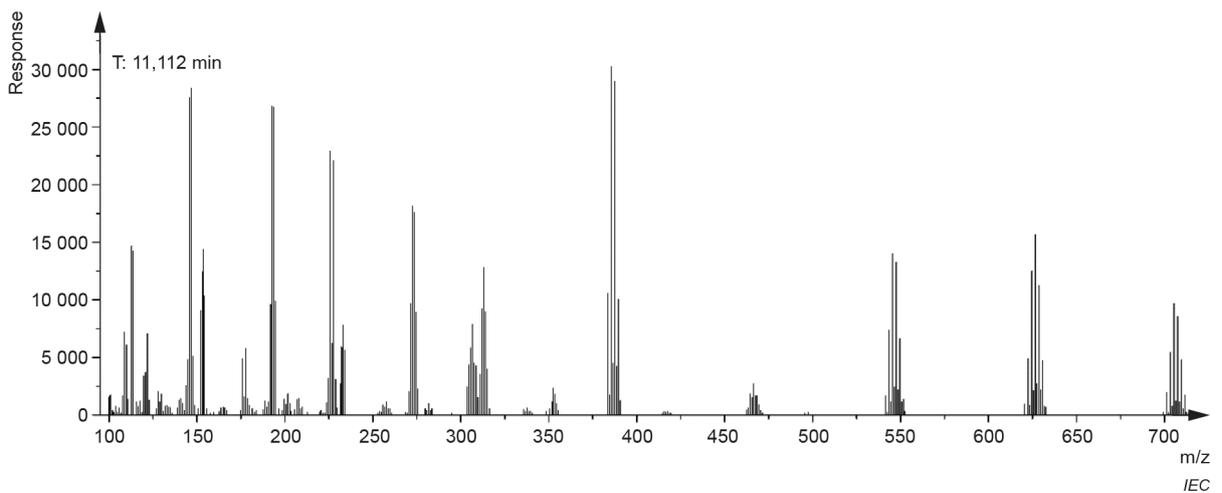


Figure D.17 – 2,2',3,4,4',5,5'-Heptabromobiphenyl (Hepta-BB)

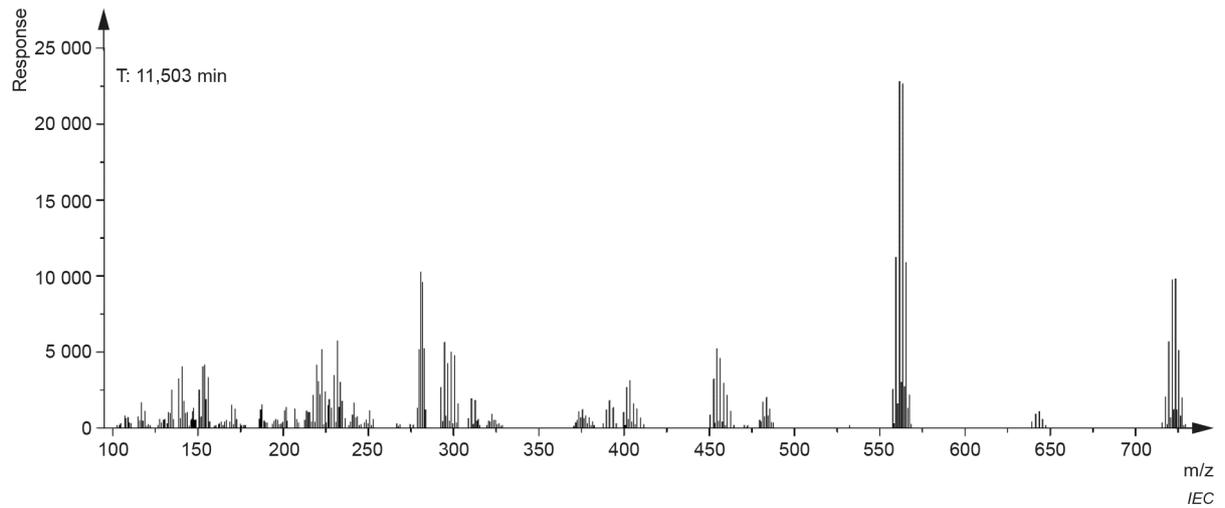


Figure D.18 – 2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether (Hepta-BDE)

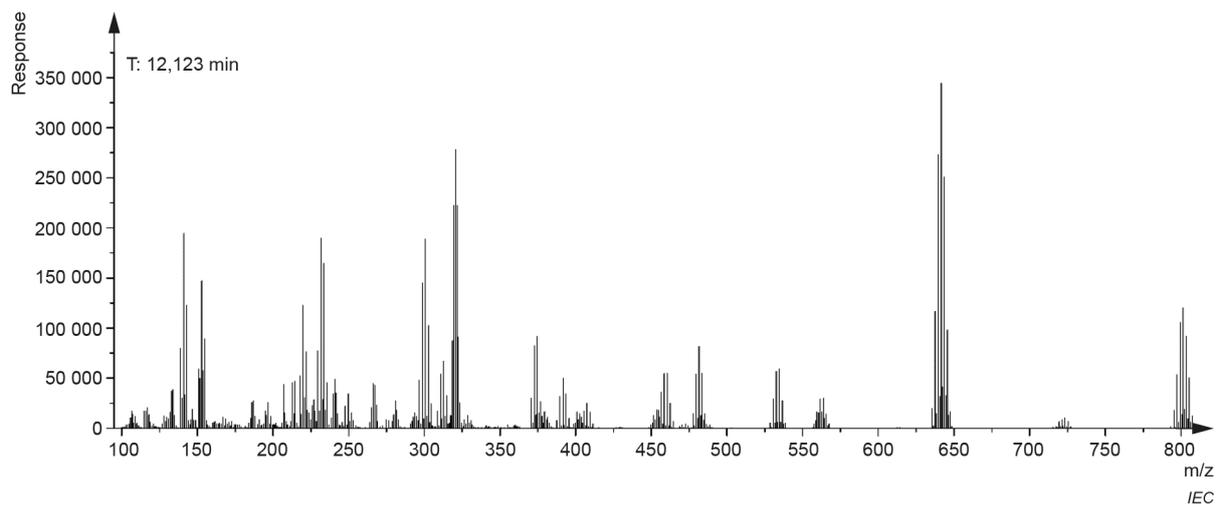


Figure D.19 – 2,2',3,4,4',5,5',6'-Octabromodiphenyl ether (Octa-BDE)

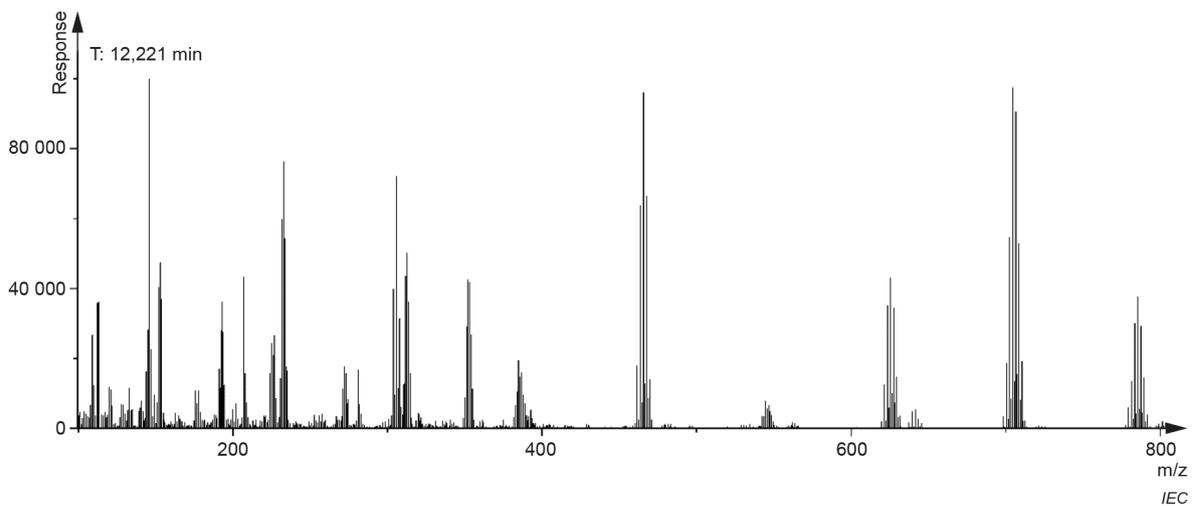


Figure D.20 – Octabromobiphenyl, technology (hepta + octa + nona) (Octa-BB)

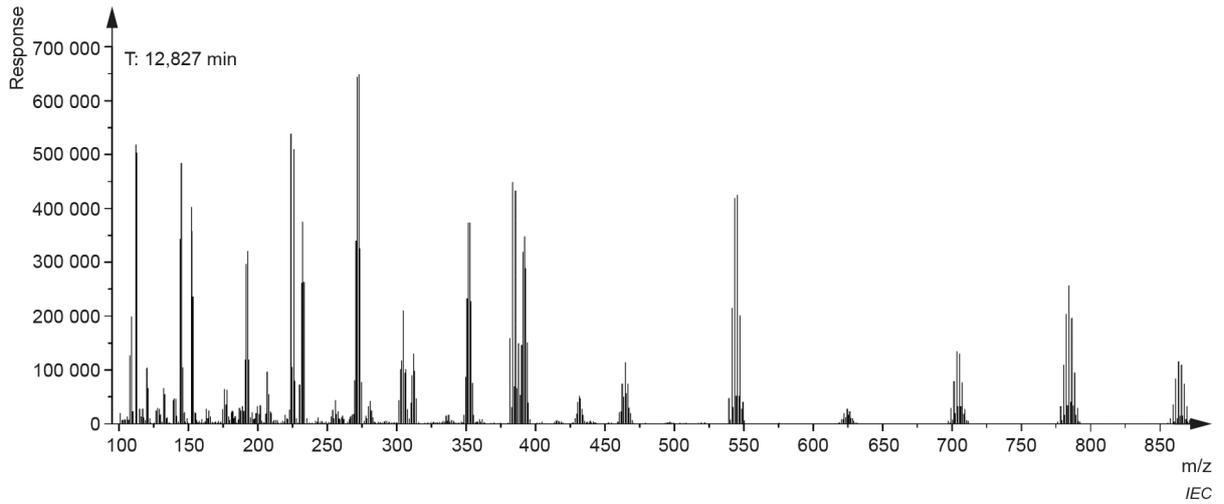


Figure D.21 – 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromobiphenyl (Nona-BB)

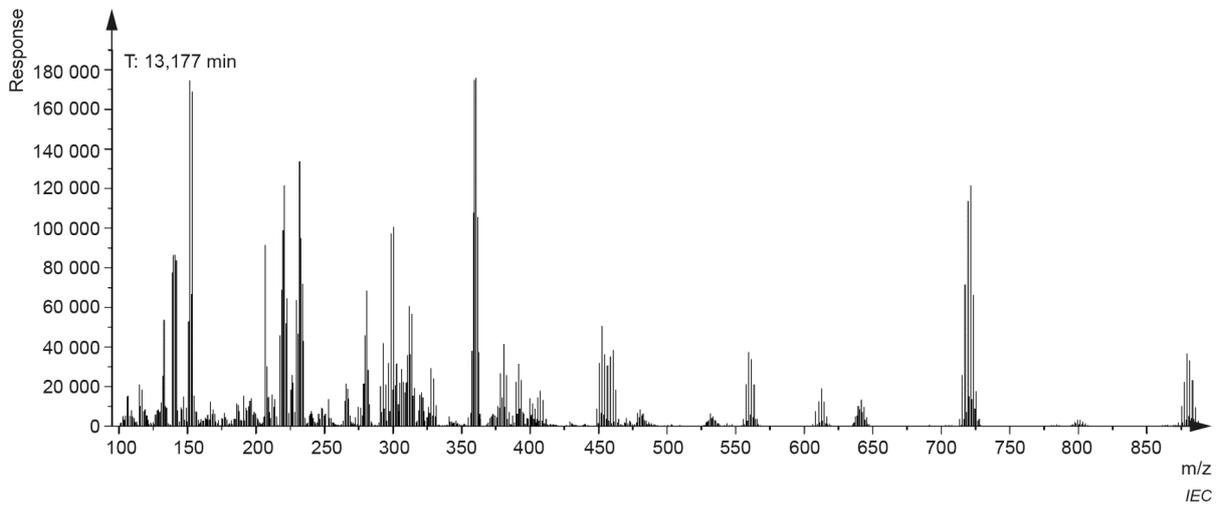


Figure D.22 – 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenyl ether (Nona-BDE)

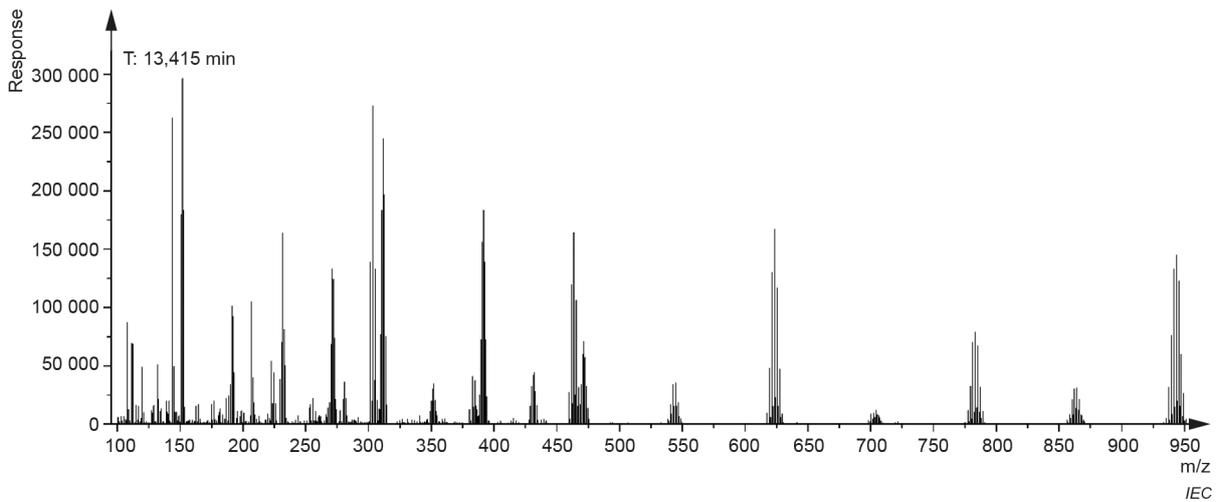


Figure D.23 – Decabromobiphenyl (Deca-BB)

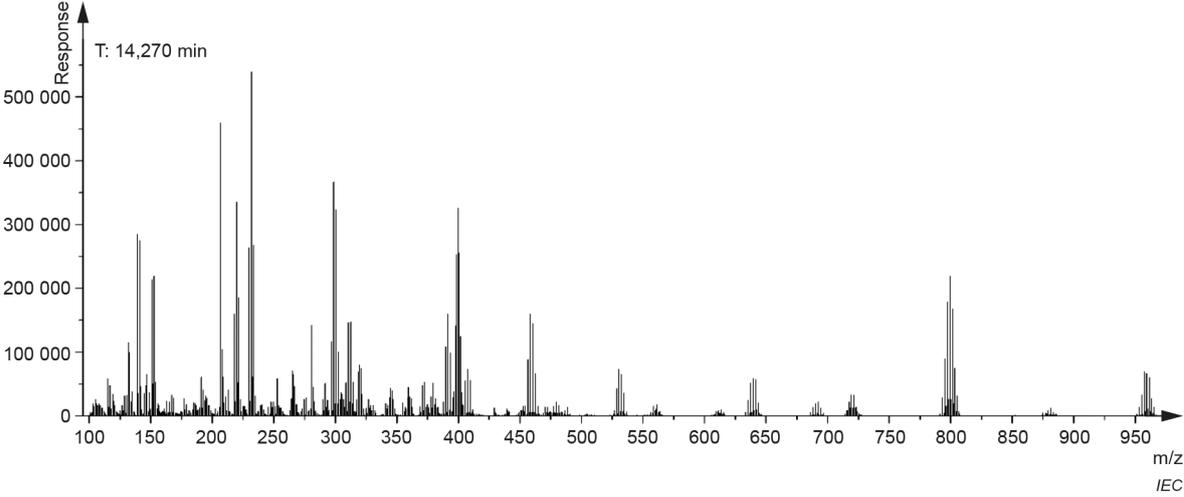


Figure D.24 – Decabromodiphenyl ether (Deca-BDE)

Annex E (informative)

Statistics results of the international interlaboratory study 12 (IIS12)

Sample	Analytes	<i>m</i>	<i>v</i>	<i>m/v</i>	<i>RSD</i>	<i>n</i>	<i>s(r)</i>	<i>r</i>	<i>s(R)</i>	<i>R</i>	<i>p</i>	Outlier labs
		(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(%)		(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)		
IIS12-S01	PBBs	82	85	97	14,7	40	6	18	12	34	13	3
IIS12-S01	PBDEs	131	125	104	16,6	31	10	27	22	63	10	6
IIS12-S02	DEHP	759	753	101	17,9	71	49	137	138	386	22	0
IIS12-S03	PBDEs	1 083	1 094	99	17,7	44	73	204	197	550	14	4
IIS12-S04	DIBP	837	909	92	15,2	60	38	108	129	362	19	3
IIS12-S04	DBP	861	934	92	16,7	60	39	109	147	410	19	3
IIS12-S04	BBP	870	880	99	15,2	58	58	161	135	377	18	4
IIS12-S04	DEHP	956	1 022	94	14,7	61	71	198	142	398	19	3
IIS12-S05	PBBs	2 367	2 326	102	18,0	42	89	248	268	749	15	3
IIS12-S05	PBDEs	1 749	1 773	99	17,1	45	81	227	237	663	16	2
IIS12-S05	DIBP	774	740	105	17,9	65	33	91	141	394	20	2
IIS12-S05	DBP	803	745	108	19,2	65	35	99	157	439	20	2
IIS12-S05	BBP	944	901	105	15,7	62	42	119	151	423	19	3
IIS12-S05	DEHP	880	860	102	14,5	68	49	138	129	362	21	1

Key

m = general mean of the test property in mg/kg

v = expected value in mg/kg

m/v = recovery in %

RSD = relative standard deviation of the results taken into calculation

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

Bibliography

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)*

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)*

IEC GUIDE 108, *Guidelines for ensuring the coherence of IEC publications – Horizontal functions, horizontal publications and their application*

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS.....	40
INTRODUCTION.....	42
1 Domaine d'application	43
2 Références normatives.....	43
3 Termes, définitions et abréviations	43
3.1 Termes et définitions	43
3.2 Abréviations.....	44
4 Principe.....	45
5 Réactifs et matériaux.....	45
6 Matériel, appareillage et outils.....	46
7 Echantillonnage.....	47
8 Procédure.....	47
8.1 Instructions générales pour l'analyse	47
8.2 Préparation de l'échantillon.....	47
8.2.1 Solution mère	47
8.2.2 Extraction	48
8.2.3 Ajout de l'étalon interne (IS)	48
8.3 Paramètres de l'instrument	49
8.4 Etalons	51
8.5 Etalonnage	51
8.5.1 Généralités.....	51
8.5.2 Mélange de solutions mères de PBB (10 µg/ml pour chaque congénère), de PBDE (10 µg/ml pour chaque congénère), de phtalate (10 µg/ml pour chaque analyte) et d'étalon succédané (10 µg/ml).....	52
8.5.3 Solution étalon interne (100 µg/ml de CB209, anthracène-d ₁₀).....	52
8.5.4 Solutions étalons	52
9 Calcul de la concentration d'analytes.....	53
9.1 Généralités	53
9.2 Calcul	54
10 Précision	56
11 Assurance qualité et contrôle de la qualité.....	57
11.1 Résolution	57
11.2 Performances	58
11.3 Limite de détection (LOD) ou limite de détection de la méthode (MDL) et limite de quantification (LOQ).....	60
12 Rapport d'essai	61
Annexe A (informative) Exemple d'efficacité d'extraction dans différents agents d'extraction.....	62
Annexe B (informative) Exemple d'efficacité d'extraction après différents cycles.....	63
Annexe C (informative) Exemples de chromatogrammes.....	64
Annexe D (informative) Exemples de spectrogrammes de masse.....	65
Annexe E (informative) Résultats statistiques de l'étude internationale interlaboratoire 12 (IIS12).....	74
Bibliographie.....	75

Figure A.1 – Efficacité d'extraction au moyen de la réponse de détection des analytes dans différents agents d'extraction.....	62
Figure C.1 – Chromatogramme du courant ionique total de chaque analyte (1,5 µg/ml, 1 µl, sans division).....	64
Figure C.2 – Chromatogramme d'ionisation SIM de PBB, de PBDE et de phtalates (1,5 µg/ml, 1 µl, sans division).....	64
Figure D.1 – 2-bromobiphényle (mono-BB).....	65
Figure D.2 – 4-bromodiphényléther (mono-BDE).....	65
Figure D.3 – 2,5-dibromobiphényle (di-BB).....	66
Figure D.4 – Phtalate de di-isobutyle (DIBP).....	66
Figure D.5 – Phtalate de di-n-butyle (DBP).....	66
Figure D.6 – 4,4'-dibromobiphényléther (di-BDE).....	67
Figure D.7 – 2,4,6-tribromobiphényle (tri-BB).....	67
Figure D.8 – 3,3',4-tribromobiphényléther (tri-BDE).....	67
Figure D.9 – 2,2',5,5'-tétrabromobiphényle (tétra-BB).....	68
Figure D.10 – Phtalate de benzyle et de butyle (BBP).....	68
Figure D.11 – 2,2',4,5',6-pentabromobiphényle (penta-BB).....	68
Figure D.12 – Phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP).....	69
Figure D.13 – 3,3',4,4'-tétrabromobiphényléther (tétra-BDE).....	69
Figure D.14 – 2,2',4,4',6,6'-hexabromobiphényle (hexa-BB).....	69
Figure D.15 – 2,2',4,4',6-pentabromobiphényléther (penta-BDE).....	70
Figure D.16 – 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphényléther (hexa-BDE).....	70
Figure D.17 – 2,2',3,4,4',5,5'-heptabromobiphényle (hepta-BB).....	70
Figure D.18 – 2,2',3,4,4',5,6-heptabromodiphényléther (hepta-BDE).....	71
Figure D.19 – 2,2',3,4,4',5,5',6'-octabromodiphényléther (octa-BDE).....	71
Figure D.20 – Octabromobiphényle, technologie (hepta + octa + nona) (octa-BB).....	71
Figure D.21 – 2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonabromobiphényle (nona-BB).....	72
Figure D.22 – 2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonabromodiphényléther (nona-BDE).....	72
Figure D.23 – Décabromobiphényle (déca-BB).....	72
Figure D.24 – Décabromodiphényléther (déca-BDE).....	73
Tableau 1 – Solution de dopage de la matrice.....	48
Tableau 2 – Référence pour la quantification des PBB.....	50
Tableau 3 – Référence pour la quantification des PBDE.....	50
Tableau 4 – Référence pour la quantification de chaque phtalate.....	50
Tableau 5 – Exemples de solutions de référence disponibles dans le commerce.....	51
Tableau 6 – Exemples de plages d'étalonnage des PBB, PBDE et phtalates.....	52
Tableau 7 – Répétabilité et reproductibilité de l'IIS12.....	57
Tableau 8 – Exemple de calcul.....	58
Tableau 9 – Moyenne, recouvrement et écart-type relatif de l'IIS12.....	59
Tableau B.1 – Efficacité d'extraction des analytes après différents cycles.....	63

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES
DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –****Partie 12: Détermination simultanée – Biphényles polybromés,
diphényléthers polybromés et phtalates dans les polymères par
chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse**

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. A 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.

L'IEC 62321-12 a été établie par le comité d'études 111 de l'IEC: Normalisation environnementale pour les produits et les systèmes électriques et électroniques. Il s'agit d'une Norme internationale.

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

Projet	Rapport de vote
111/689/FDIS	111/696/RVD

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

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

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

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

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

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

INTRODUCTION

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

L'utilisation de certaines substances (comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd), les diphenyléthers polybromés (PBDE) et des phtalates spécifiques) 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 permettent à l'industrie électrotechnique de déterminer les niveaux de certaines substances, sources de préoccupation, dans les produits électrotechniques.

La présente première édition de l'IEC 62321-12 introduit une nouvelle partie dans la série IEC 62321.

AVERTISSEMENT – Il convient que les personnes qui utilisent 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 de sécurité et de santé, mais aussi d'assurer la conformité avec les conditions réglementaires nationales.

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 12: Détermination simultanée – Biphényles polybromés, diphényléthers polybromés et phtalates dans les polymères par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC 62321 spécifie une méthode d'essai de référence pour la détermination simultanée des biphényles polybromés, des diphényléthers polybromés et de quatre phtalates (phtalate de di-isobutyl (DIBP), phtalate de di-n-butyle (DBP), phtalate de benzyle et de butyle (BBP), phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP)) dans les polymères des produits électrotechniques.

La technique d'extraction décrite dans le présent document est l'extraction assistée par ultrasons utilisée pour l'extraction simultanée à des fins de préparation d'échantillons.

La chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) constitue la technique de mesure de référence pour la détermination simultanée des analytes dans la plage de 25 mg/kg à 2 000 mg/kg.

La méthode d'essai par extraction assistée par ultrasons suivie par la détection GC-MS a été évaluée par l'essai de matériaux en polypropylène (PP), polychlorure de vinyle (PVC), acrylonitrile butadiène styrène (ABS), caoutchouc d'acrylate (ACM), polystyrène (PS), polyuréthane (PU) et polyéthylène (PE).

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

2 Références normatives

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

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

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

3 Termes, définitions et abréviations

3.1 Termes et définitions

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

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

détermination simultanée

procédure unique d'analyse et de détection pour déterminer différentes classes d'analytes qui comprend (entre autres) le prétraitement, l'extraction, le nettoyage et la détection

3.1.2

extraction assistée par ultrasons

technique d'extraction qui utilise les ondes ultrasoniques, ce qui permet d'accélérer la vitesse d'extraction des substances dans la matrice d'échantillon (l'agent d'extraction ne dissout pas la matrice d'échantillon), afin d'améliorer l'efficacité d'extraction, par exemple le dans un bain d'ultrasons

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)

[SOURCE: IEC 62321-8:2017, 3.1.3]

3.1.4

mélange technique

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

[SOURCE: IEC 62321-6:2015, 3.1.2, modifié – "(par exemple, retardateurs de flamme)" a été supprimé.]

3.2 Abréviations

ABS	acrylonitrile butadiène styrène
ACM	caoutchouc d'acrylate
BBP (benzyl butyl phthalate)	phtalate de benzyle et de butyle
BDE (brominated diphenyl ether)	diphényléther polybromé
BSA	bis(triméthylsilyl)acétamide
BSTFA	N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacé
CCC (continuing calibration check standard)	étalon de vérification continue de l'étalonnage
DBOFB	(4, 4'-dibromo-octafluorobiphényle) (n)
DBP (di-n-butyl phthalate)	phtalate de di-n-butyle
déca-BB	décabromobiphényle
déca-BDE	décabromodiphényléther
DEHP (di-(2-ethylhexyl) phthalate)	phtalate de bis(2-éthylhexyle)
DIBP (di-isobutyl phthalate)	phtalate de di-isobutyle
DMDCS	diméthyl-dichlorosilane
EI (electron ionization)	ionisation par impact électronique

EPA (U.S. Environmental Protection Agency)	Agence américaine de protection de l'environnement
GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry)	chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
IS (internal standard)	étalon interne
IUPA	Union internationale de chimie pure et appliquée
LOD (limit of detection)	limite de détection
LOQ (limit of quantification)	limite de quantification
MDL (method detection limit)	limite de détection de la méthode
PBB (polybrominated biphenyl)	diphényle polybromé
PBDE (polybrominated diphenyl ether)	diphényléther polybromé
PE	polyéthylène
PP	polypropylène
PS	polystyrène
PTFE	polytétrafluoroéthylène
PTV (programmed temperature vaporizing)	vaporisation à température programmée
PU	polyuréthane
PVC (polyvinylchloride)	polychlorure de vinyle
QC (quality control)	contrôle de la qualité
RSD (relative standard deviation)	écart-type relatif
SIM (selected ion monitoring)	détection d'ions sélectionnés
TICS (tentatively identified compounds)	composés provisoirement identifiés

4 Principe

Les différentes classes d'analytes, c'est-à-dire les PBB, les PBDE, le BPB, le DBP, le DEHP et le DIBP, dans les polymères, sont simultanément extraites par extraction assistée par ultrasons et déterminées de façon qualitative et quantitative par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) en mode balayage complet et/ou en mode détection d'ions sélectionnés (SIM).

5 Réactifs et matériaux

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

- a) n-hexane (de qualité GC ou supérieure);
- b) acétone (de qualité GC ou supérieure);
- c) acétone/n-hexane (1:1, v/v);
- d) toluène (de qualité GC ou supérieure);
- e) hélium (d'une pureté supérieure à une fraction volumique de 99,999 %);
- f) BDE-209 technique avec une solution de BDE-209 à ~ 96,9 % et de BDE-206 à ~ 1,5 %;
- g) étalons: voir 8.4;

h) étalons succédané et interne:

- étalon succédané utilisé pour surveiller le recouvrement des analytes conformément aux 8.2.1 a), 8.5.2 et 8.5.3, par exemple DBOBB (4, 4'-dibromooctafluorobiphényle) (n), phtalate de dibutyle-3,4,5,6-d₄ ou phtalate de bis(2-éthylhexyle)-3,4,5,6-d₄;
- étalon interne utilisé pour corriger les erreurs d'injection, conformément aux 8.2.1 b), 8.2.3 et 8.5.4, par exemple anthracène-d₁₀ ou CB209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-décachlorobiphényle).

Des analytes cibles deutérés sont recommandés comme étalons succédané et interne. Le nona-BDE étiqueté ¹³C et le déca-BDE étiqueté ¹³C sont recommandés pour les PBDE de masse élevée. D'autres étalons peuvent être utilisés comme étalons succédané et interne s'ils ont été validés comme produisant une valeur témoin, des recouvrements et une précision d'analyse acceptables.

6 Matériel, appareillage et outils

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) balance d'analyse avec une exactitude de mesure de 0,0001 g;
- b) flacons volumétriques de 1 ml, 5 ml, 10 ml, 25 ml et 100 ml;
- c) bain d'ultrasons (450 W, 40 kHz, volume ~10 l, ou équivalent);

NOTE 1 Une puissance et une fréquence d'ultrasons beaucoup plus faibles, de même qu'un volume de bain bien plus important, peuvent influencer l'efficacité d'extraction. L'efficacité d'extraction peut être validée en se référant à l'Annexe B.¹

- d) tube à centrifuger en verre et bouchon vissé avec joint en polytétrafluoroéthylène (pour l'extraction, ~10 ml);
- e) centrifugeuse (capacité d'au moins 5 000 r/min);
- f) doublure à injecteur désactivée (pour GC-MS);
- g) feuille d'aluminium;

NOTE 2 Des récipients bruns ou ambrés, comme cela est indiqué dans le texte de la procédure, peuvent également être utilisés.

- h) seringue à graduation en microlitres ou pipettes automatiques;
- i) pipette Pasteur;
- j) fioles à échantillon de 1,5 ml avec insert en verre de 100 µl et bouchon vissé avec joint en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou, en fonction du système analytique, un récipient à échantillon comparable. Des récipients bruns ou ambrés doivent être utilisés comme cela est indiqué dans le texte de la procédure;
- k) miniagitateur (appelé également mélangeur ou agitateur vortex);
- l) un chromatographe en phase gazeuse à colonne capillaire couplé à un détecteur spectrométrique de masse (ionisation par impact électronique, EI). Le détecteur spectrométrique de masse doit être capable de procéder à la détection d'ions sélectionnés et de présenter une plage de masses supérieures d'au moins 1 000 m/z. La masse la plus élevée de la plage est nécessaire pour identifier sans ambiguïté le déca-BDE et le nona-BDE. L'utilisation d'un échantillonneur automatique est fortement recommandée pour assurer la répétabilité;

¹ Jingu (Chine), Bandelin (Allemagne), SONOSWISS (Suisse), Branson (Etats-Unis), Shumei (Chine), SHARP (Japon) sont des exemples de bains ou de matériels d'ultrasons appropriés disponibles dans le commerce. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent document et ne signifie nullement que l'IEC approuve l'emploi des produits ainsi désignés.

- m) une longueur de colonne d'environ 15 m qui présente une efficacité de séparation suffisante pour les composés de PBB, de PBDE et de phtalates (voir 8.3 a) pour un exemple de colonne adaptée);
- n) filtre en PTFE de 0,45 µm;
- o) papier filtre prénettoyé, préextrait en utilisant de l'acétone/du n-hexane (voir 5 c)) comme agent d'extraction, conformément au 8.2.2 d), pendant 3 cycles, puis séché à l'air à une température inférieure à 45 °C.

7 Echantillonnage

L'échantillonnage doit être conforme à la description de l'IEC 62321- 2, sauf spécification contraire ("à l'aide d'une pince", par exemple). Un broyage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide est recommandé et les échantillons doivent être broyés de manière à traverser un tamis de 500 µm avant extraction. Sinon, l'échantillon doit être coupé en morceaux de dimensions < 1 × 1 mm.

8 Procédure

8.1 Instructions générales pour l'analyse

Les instructions générales suivantes doivent être suivies:

Pour diminuer les valeurs témoins, s'assurer de la propreté de tout le matériel en verre (en dehors des flacons volumétriques) et désactiver la laine de verre en l'exposant à une température de 450 °C pendant au moins 30 min. Pour éviter la décomposition et/ou la débromation des PBDE par exposition à la lumière UV lors de l'extraction et de l'analyse, du matériel en verre brun ou ambré doit être utilisé après extraction pour conserver l'extrait.

NOTE Si aucun verre brun ou ambré n'est disponible, une feuille d'aluminium peut être utilisée pour protéger de la lumière.

8.2 Préparation de l'échantillon

8.2.1 Solution mère

Les solutions mères suivantes doivent être préparées:

- a) étalon succédané (pour surveiller le recouvrement de l'analyte): 1 000 µg/ml dans un solvant organique (DBOFB, phtalate de dibutyle-3,4,5,6-d₄ ou phtalate de bis(2-éthylhexyle)-3,4,5,6-d₄ dans du n-hexane, par exemple);
- b) étalon interne (pour corriger une erreur d'injection): 1 000 µg/ml dans un solvant organique (décachlorobiphényle, anthracène-d₁₀ dans du n-hexane, par exemple);
- c) solution de biphényle polybromé (PBB): 100 µg/ml dans un solvant organique (toluène, par exemple);
- d) solution de diphenyléther polybromé (PBDE): 100 µg/ml dans un solvant organique (toluène, par exemple);
- e) solution de phtalates (DIBP, DBP, BBP et DEHP): 1 000 µg/ml dans un solvant organique (n-hexane, exemple);
- f) solution de dopage de la matrice pour les PBB, les PBDE et les phtalates, qui contient au total cinq étalons de congénères d'étalonnage dans un solvant organique (n-hexane, par exemple), comme cela est indiqué dans le Tableau 1. L'ajout de 1 ml d'une solution de dopage de la matrice qui contient chacun des cinq analytes à une concentration de 10 µg/ml est adapté pour produire les 10 µg exigés (voir 11.2 b)) dans l'échantillon de matrice dopée.

Tableau 1 – Solution de dopage de la matrice

Nombre de congénères de PBDE		Nombre de congénères de PBB		Nombre de congénères de phtalates
Mono à penta	1	Mono à penta	1	1
Hexa à déca	1	Hexa à déca	1	

Toutes les espèces bromées de biphényles monobromés à décabromés (PBB) et de diphenyléthers monobromés à décabromés (PBDE) doivent être incluses dans les solutions mères de PBB et de PBDE (voir 8.4). D'autres concentrations de solution mère peuvent être utilisées si les concentrations de solution étalon indiquées en 8.5.2 peuvent être atteintes. Il convient de stocker toutes les solutions étalons à une température inférieure à -10 °C avant utilisation.

8.2.2 Extraction

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

- transvaser $100\text{ mg} \pm 10\text{ mg}$ de l'échantillon dans le tube à centrifuger (voir Article 6 d)). Enregistrer la masse de l'échantillon à $0,1\text{ mg}$ près. Il est admis d'envelopper l'échantillon dans un papier filtre prénettoyé (voir Article 6 o)) pour aider à isoler le surnageant, de façon à éviter toute centrifugation (voir e) ci-dessous) après extraction. Ainsi, le tube à centrifuger peut être remplacé par d'autres récipients en verre dans lesquels l'échantillon peut être imbibé (voir 8.2.2 b));
- ajouter 4 ml d'acétone/n-hexane (voir Article 5 c)) dans le tube et agiter un certain temps pour imbiber l'échantillon;

NOTE 1 Des agents d'extraction différents peuvent donner des efficacités d'extraction différentes (voir Annexe A).

- ajouter $25\text{ }\mu\text{l}$ d'étalon succédané ($1\ 000\text{ }\mu\text{g/ml}$) (voir 8.2.1 a));
- extraire pendant 15 min dans un bain d'ultrasons (voir Article 6 c). Il convient que la température du bain d'ultrasons ne dépasse pas 40 °C . La température du bain peut généralement être maintenue à une température inférieure à 40 °C pendant l'extraction. La température peut être ajustée en ajoutant une poche de glace ou en changeant l'eau du bain. Il convient que le niveau d'eau dans le bain d'ultrasons soit supérieur au niveau d'agent d'extraction du tube pendant l'extraction;

ATTENTION – Une température trop élevée du bain peut s'avérer dangereuse en raison de la volatilisation du solvant organique dans le tube hermétique.

- centrifuger le tube à $5\ 000\text{ r/min}$ pendant 5 min . Transvaser le surnageant dans un flacon volumétrique de 25 ml ;
- répéter deux fois les étapes b), d) et e). Tous les surnageants sont recueillis dans le même flacon volumétrique de 25 ml ;

NOTE 2 Un nombre insuffisant de cycles d'extraction entraîne de plus faibles recouvrements des analytes. Voir Annexe B pour plus d'informations.

- le flacon volumétrique est rempli de solvant d'extraction jusqu'au repère.

8.2.3 Ajout de l'étalon interne (IS)

Préparer une aliquote de 1 ml de chaque extrait d'échantillon à analyser et la placer dans une fiole à échantillon appropriée. Ajouter $20\text{ }\mu\text{l}$ de solution étalon interne (voir 8.5.3) et boucher la fiole. Secouer la fiole à la main pour mélanger complètement.

Injecter $1\text{ }\mu\text{l}$ de la solution d'échantillon dans le chromatographe en phase gazeuse-spectromètre de masse et l'analyser selon les paramètres décrits en 8.3.

8.3 Paramètres de l'instrument

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système GC-MS spécifique de manière à obtenir une séparation effective de tous les congénères d'étalonnage et satisfaire aux exigences de contrôle de la qualité (QC) et de limites de détection (LOD). Les paramètres suivants ont été jugés appropriés et sont fournis à titre d'exemple (voir les chromatogrammes et les spectres de masse à l'Annexe C et à l'Annexe D, respectivement):

- a) colonne de GC: non polaire (polymère phénylarylène équivalent à 5 % de phényl-méthylpolysiloxane); longueur 15 m; diamètre intérieur 0,25 mm; épaisseur de film 0,1 µm. Une colonne à haute température (température maximale = 400 °C) doit être utilisée pour les conditions de GC indiquées dans la méthode;
- b) une PTV (vaporisation à température programmée), un refroidissement sur colonne, un injecteur avec/sans division ou des systèmes d'injection comparables peuvent être utilisés.

L'utilisation d'un injecteur sur colonne peut également être suggérée comme autre manière d'introduire l'échantillon. Cela est particulièrement avantageux pour la sensibilité des congénères plus lourds tels que l'octa-BDE et le nona-BDE. Attention à la sensibilité aux effets de matrice;

- c) doublure de l'injecteur: 4 mm, en verre, à cône unique, avec de la laine de verre (désactivée) disposée au fond;

NOTE 1 La doublure désactivée d'un injecteur acheté dans le commerce peut faire l'objet d'une désactivation supplémentaire. Cela est particulièrement utile si les exigences de contrôle de la qualité "PR-206" données en 11.3 ne peuvent pas être remplies. Exemple de procédure de désactivation chimique: prendre une doublure de qualité commerciale désactivée en usine (à cône unique, avec/sans division et avec laine de verre disposée au fond) et l'immerger pendant 15 min dans du dichlorométhane ou du toluène qui contient 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. Egoutter encore une fois et éponger la solution résiduelle sur un chiffon propre. Immerger la doublure dans le méthanol pendant 10 min à 15 min et égoutter/immerger trois fois de plus. Rincer l'intérieur et l'extérieur de la doublure avec une pissette de méthanol, puis rincer avec une pissette de dichlorométhane. Transvaser la doublure dans une étuve à vide purgée à l'azote et la sécher à 110 °C pendant au moins 15 min. Lorsqu'elle est sèche, elle est prête à être utilisée.

- d) vecteur: hélium (voir Article 5 e)), 1,0 ml/min, débit constant;
- e) étuve: 100 °C pendant 2 min, augmentation de 20 °C/min jusqu'à 320 °C pendant 3 min;
- f) ligne de transfert: 300 °C, directe;
- g) température de la source d'ions: 230 °C;
- h) méthode d'ionisation: ionisation par impact électronique (EI), 70 eV;
- i) temps de séjour: 50 ms en mode SIM.

NOTE 2 Pour obtenir la qualité de données exigée pour un pic de GC de PBB, de PBDE ou de phtalate, trois à quatre balayages des ions de quantification sélectionnés peuvent être acquis par seconde. Ceci fournit le temps de séjour approprié pour chaque ion (m/z) à détecter. La vitesse de balayage produit un temps de séjour de l'ordre de 50 ms par ion. Noter que, par défaut, certains logiciels règlent le temps de séjour en fonction de la vitesse de balayage. L'analyse des PBB et des PBDE est réalisée en mode détection d'ions sélectionnés (SIM) avec les traces de masses données du Tableau 2 au Tableau 4. Elles se sont révélées appropriées et sont fournies à titre d'exemple.

Tableau 2 – Référence pour la quantification des PBB

Type de PBB	Ions d'identification	Ions de quantification
Mono	152 232 233	232
Di	152 310 312	312
Tri	390 230 149	390
Tétra	470 310 308	310
Penta	548 227 388	388
Hexa	628 468 308	468
Hepta	705 546 544	705
Octa	785 546 707	785
Nona	864 786 705	705
Déca	943 783 781	783

Tableau 3 – Référence pour la quantification des PBDE

Type de PBDE	Ions d'identification	Ions de quantification
Mono	250 248 141	248
Di	328 221 168	328
Tri	406 248 139	406
Tétra	488 486 326	486
Penta	564 406 404	564
Hexa	644 484 242	644
Hepta	722 562 455	562
Octa	799 642 564	642
Nona	880 721 719	721
Déca	959 799 797	799

Tableau 4 – Référence pour la quantification de chaque phtalate

Type de phtalate	Ions d'identification	Ions de quantification
DIBP	149 57 104	149
DBP	149 223 205	149
BBP	149 91 296	149
DEHP	149 167 57	149

Il est également recommandé d'effectuer un balayage complet en employant une méthode MS à courant ionique total ("balayage complet") pour chaque échantillon afin de déterminer l'existence de composés cibles non présents dans l'étalonnage (composés provisoirement identifiés ou "TICS") ou non perçus dans la fenêtre SIM. Le cas échéant, identifier le pic et déterminer la classe de composé (par exemple octabromobiphényle, pentabromodiphényléther) en évaluant les spectres ioniques totaux.

8.4 Etalons

Des solutions de référence font office d'étalons. Toutes les espèces bromées de mono-BB à déca-BB, de mono-BDE à déca-BDE et de phtalates doivent être incluses dans l'étalonnage. Le Tableau 5 suivant donne une liste d'exemples de solutions de référence disponibles dans le commerce qui se sont avérées appropriées pour cette analyse.

Tableau 5 – Exemples de solutions de référence disponibles dans le commerce

Groupe	Composé	N° CAS
PBB	2-bromobiphényle	2052-07-5
	2,5-dibromobiphényle	57422-77-2
	2,4,6-tribromobiphényle	59080-33-0
	2,2',5,5'-tétrabromobiphényle	59080-37-4
	2,2',4,5',6-pentabromobiphényle	59080-39-6
	2,2',4,4',6,6'-hexabromobiphényle	59261-08-4
	2,2',3,4,4',5,5'-heptabromobiphényle	67733-52-2
	Octabromobiphényle, technologie (hepta + octa + nona)	27858-07-7
	2,2',3,3',4,4',5,5'-nonabromobiphényle	69278-62-2
	Décabromobiphényle	13654-09-6
PBDE	4-bromodiphényléther	101-55-3
	4,4'-dibromobiphényléther	2050-47-7
	3,3',4-tribromobiphényléther	147217-80-9
	3,3',4,4'-tétrabromobiphényléther	93703-48-1
	2,2',4,4',6-pentabromobiphényléther	189084-64-8
	2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphényléther	207122-15-4
	2,2',3,4,4',5,6-heptabromodiphényléther	189084-67-1
	2,2',3,4,4',5,5',6'-octabromodiphényléther	337513-72-1
	2,2',3,3',4,4',5,5',6'-nonabromodiphényléther	63387-28-0
	Décabromodiphényléther	1163-19-5
Phtalates	Phtalate de benzyle et de butyle	85-68-7
	Phtalate de di-n-butyle	84-74-2
	Phtalate de bis(2-éthylhexyle)	117-81-7
	Phtalate de di-isobutyl	84-69-5

8.5 Etalonnage

8.5.1 Généralités

Dans la mesure du possible, le solvant utilisé pour la solution d'échantillon doit être le même que celui utilisé pour la solution étalon afin d'éviter tout effet potentiel du solvant.

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) inférieur ou égal à 15 % de la fonction d'étalonnage linéaire.

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

8.5.2 Mélange de solutions mères de PBB (10 µg/ml pour chaque congénère), de PBDE (10 µg/ml pour chaque congénère), de phtalate (10 µg/ml pour chaque analyte) et d'étalon succédané (10 µg/ml)

Transvaser 1,0 ml de chaque solution mère de PBB (voir 8.2.1 c)) et de PBDE (voir 8.2.1 d)) (100 µg/ml), 100 µl de chaque solution mère de phtalate (voir 8.2.1 e)) (1 000 µg/ml) et 100 µl de solution mère de succédané (voir 8.2.1 a)) (1 000 µg/ml) dans un flacon volumétrique de 10 ml et remplir de solvant d'extraction (voir Article 5 c)) jusqu'au repère. Il convient de stocker toutes les solutions étalons à une température inférieure à -10 °C avant utilisation.

8.5.3 Solution étalon interne (100 µg/ml de CB209, anthracène-d₁₀)

Transvaser 1,0 ml de solution étalon interne (voir 8.2.1 b)) (1 000 µg/ml) dans un flacon volumétrique de 10 ml, puis remplir de solvant (voir Article 5 a)) jusqu'au repère. Il convient de stocker toutes les solutions étalons à une température inférieure à -10 °C avant utilisation.

8.5.4 Solutions étalons

Les solutions étalons suivantes sont produites à partir de la solution mère de PBB (10 µg/ml pour chaque congénère), de PBDE (10 µg/ml pour chaque congénère), de phtalate (10 µg/ml pour chaque analyte) et d'étalon succédané (10 µg/ml) (voir 8.5.2). Les volumes indiqués dans le Tableau 6 sont placés dans un flacon volumétrique de 1 ml à l'aide d'une pipette et complétés par du solvant d'extraction (voir Article 5 c)) jusqu'au repère. 20 µl de la solution étalon interne à 100 µg/ml (voir 8.5.3) sont ensuite ajoutés.

Pour le déca-BDE, il est possible que la plage d'étalonnage suggérée dans le Tableau 6 doivent être modifiée. Lors de l'établissement d'une courbe d'étalonnage pour le déca-BDE, il convient de définir la plage inférieure en fonction de la sensibilité de l'instrument. Une concentration plus élevée peut être utilisée pour la plage supérieure afin de prendre en compte les niveaux généralement hauts de déca-BDE (une fraction massique de 10 % à 12 %) normalement présents dans les échantillons.

Tableau 6 – Exemples de plages d'étalonnage des PBB, PBDE et phtalates

N°	Volume µl		Concentration (par analyte) ng/ml		
	PBB + PBDE + phtalate + succédané (ul) (10µg/ml) voir 8.5.2	CB209, anthracène- ₁₀ (100 µg/ml) voir 8.5.3	Concentration (PBB), concentration (PBDE)	Concentration (phtalate)	Concentration (succédané)
1	10	20	100	100	100
2	25	20	250	250	250
3	50	20	500	500	500
4	100	20	1 000	1 000	1 000
5	200	20	2 000	2 000	2 000
6	400	20	4 000	4 000	4 000
7	800	20	8 000	8 000	8 000

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

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

La régression linéaire est effectuée à l'aide de l'Equation (1):

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

où

A est la surface des pics de PBB, de PBDE, de phtalates ou du succédané dans la solution étalon;

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

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

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

NOTE 1 Il est courant de fixer la concentration de l'étalon interne à 1 ng/ml pour les méthodes d'étalon interne lorsque la quantité et la concentration d'étalon interne ajouté à l'échantillon et aux étalons avant injection sont les mêmes.

A est la pente de la courbe d'étalonnage;

B est le point d'intersection de la courbe d'étalonnage avec l'axe des ordonnées.

NOTE 2 Une régression polynomiale (de second ordre, par exemple) peut être utilisée si les exigences de la courbe d'écart-type relatif ne peuvent pas être remplies à l'aide d'une régression linéaire. Toutes les exigences de contrôle de la qualité sont toujours effectives lors de l'utilisation de la régression polynomiale.

9 Calcul de la concentration d'analytes

9.1 Généralités

Seuls les composés de PBB et de PBDE détectés doivent être inclus dans la somme totale.

Si aucun PBDE ni aucun PBB ne sont détectés dans l'échantillon, la concentration totale de PBDE ou de PBB doit être consignée en fonction du ou des congénères en utilisant les limites de détection de la méthode les plus élevées. Par exemple, si la limite de détection de la méthode est de 20 mg/kg pour le déca-BB et de 10 mg/kg pour tous les autres PBB, et si aucun PBB n'est présent dans l'échantillon, la concentration totale de PBB doit être déclarée comme étant < 20 mg/kg.

Les analytes détectés au-dessous de la LOQQ et au-dessus de la LOD doivent être additionnés en utilisant la limite de quantification pour l'analyte détecté. Par exemple, si le déca-BB se trouve au-dessus de la limite de détection, mais au-dessous de la limite de quantification, et si la limite de quantification est de 60 mg/kg pour le déca-BB et aucun autre PBB ne se trouve au-dessus de la limite de détection dans l'échantillon, la concentration totale de PBB doit être déclarée comme étant de < 60 mg/kg.

Les isomères de chaque PBB et de chaque PBDE peuvent donner des temps de rétention différents au cours de l'analyse GC-MS. Il convient d'inclure dans la qualification tous les isomères, et pas seulement ceux des solutions étalons qui ne contiennent potentiellement qu'un seul isomère de chaque PBB et de chaque PBDE (voir Tableau 5).

La concentration de phtalates doit être calculée séparément.

9.2 Calcul

Quantifier les échantillons à l'aide de la courbe d'étalonnage. La quantification est généralement effectuée par le logiciel de l'instrument. Le niveau d'étalonnage de l'étalon interne pour l'ensemble des cinq niveaux d'étalonnage est normalement fixé à 1 dans la méthode de l'instrument, mais il peut également être déterminé manuellement en utilisant l'équation d'ajustement de l'étalonnage.

Pour un ajustement linéaire, l'équation se présente sous la forme de l'Equation (2):

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

où

y est le facteur ou rapport de réponse (A/A_{IS}) du congénère dans l'échantillon;

a est la pente de la droite qui s'ajuste le mieux à l'étalonnage obtenu dans l'Equation (1);

x est le résultat de l'instrument (C/C_{IS} où C_{IS} est généralement = 1) en ng/ml (la concentration du congénère dans l'extrait);

b est le point d'intersection de la courbe d'étalonnage avec l'axe des ordonnées.

Pour un ajustement quadratique, l'équation se présente sous la forme de l'Equation (3):

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

où

y est le facteur ou rapport de réponse (A/A_{IS}) du congénère dans l'échantillon;

a et b sont des constantes qui correspondent à la courbe qui s'ajuste le mieux à l'étalonnage;

x est le résultat de l'instrument en ng/ml (la concentration du congénère dans l'extrait);

c est le point d'intersection sur l'axe des ordonnées ou la concentration obtenue lorsque le facteur de réponse est égal à 0.

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

$$C = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \times \left(\frac{C_{IS}}{a} \right) \quad (4)$$

où

A est la surface des pics de chaque analyte ou de succédané;

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

C est la concentration (intermédiaire) de chaque analyte ou de succédané en ng/ml;

C_{IS} est la concentration de l'étalon interne en ng/ml;

NOTE 1 Il est courant de fixer la concentration de l'étalon interne à 1ng/ml pour les méthodes d'étalon interne lorsque la quantité et la concentration d'étalon interne ajouté à l'échantillon et aux étalons avant injection sont les mêmes.

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

b est le point d'intersection de la courbe d'étalonnage avec l'axe des ordonnées.

Une régression polynomiale (de second ordre, par exemple) peut être utilisée si les exigences de la courbe d'écart-type relatif ne peuvent pas être remplies à l'aide d'une régression linéaire. Toutes les exigences de contrôle de la qualité sont toujours effectives lors de l'utilisation de la régression polynomiale.

Si la concentration de chaque congénère dans un échantillon ne s'inscrit pas dans la plage de ses étalons respectifs, préparer une série de dilutions d'échantillon, laquelle amène la concentration du congénère au point milieu de l'étalonnage. Analyser la dilution et utiliser le facteur de dilution pour quantifier la concentration des congénères qui ne s'inscrivaient pas dans la plage d'étalonnage 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, selon l'Equation (5):

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

où

D est le facteur de dilution;

V_f est le volume final en ml;

V_a est le volume de l'aliquote en ml.

L'Equation (4) ne donne pas la concentration finale, car le volume du solvant organique, la masse de l'échantillon, le volume de l'extrait ainsi que tout facteur de dilution doivent être pris en compte. Un facteur de conversion (F) est également nécessaire pour convertir les unités du ng au µg. La concentration finale de chaque analyte ou de succédané dans l'échantillon peut être calculée à l'aide de l'Equation (6):

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

où

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

V est le volume d'extraction final (25 ml);

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

b est le point d'intersection de la courbe d'étalonnage avec l'axe des ordonnées;

M est la masse de l'échantillon, en g;

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

L'exemple de calcul (Equation (6)) concerne uniquement l'étalonnage par régression linéaire. Un calcul séparé est exigé si un étalonnage par régression polynomiale est utilisé.

Les résultats totaux correspondent à la somme de la concentration de chaque PBB (PBB totaux) et la somme des concentrations de chaque PBDE (PBDE totaux).

Les PBDE totaux ou les PBB totaux peuvent être calculés en additionnant les concentrations mesurées de l'ensemble des signaux identifiés comme PBDE ou PBB. Les PBB et les PBDE inclus dans les résultats totaux doivent inclure tous les signaux avec une masse, un temps de rétention et des rapports d'ions appropriés pour un PBB ou un PBDE. Les PBB et les PBDE inclus dans les totaux ne doivent pas se limiter à ceux utilisés dans les solutions d'étalonnage, étant donné que la plupart des entités sont intéressées par la concentration des PBB et des PBDE totaux, et non par des isomères spécifiques.

Les solutions d'étalonnage peuvent être utilisées pour établir un facteur de réponse moyen pour chaque degré de bromation dans les PBDE et les PBB. Les facteurs de réponse moyens peuvent ensuite être utilisés pour le calcul de la concentration mesurée de congénères détectés dans les échantillons qui ne sont pas inclus dans l'étalonnage (par exemple, composés provisoirement identifiés ou "TICS"; voir également 8.3). L'intégration automatique des signaux qui satisfont aux critères d'un PBB ou d'un PBDE est une fonction courante des logiciels utilisés pour l'analyse des traces par GC-MS.

Les PBDE et les phtalates isolés à partir de l'extraction d'échantillon (voir 8.2.3) sont quantifiés en ajoutant l'étalon interne (CB209 et anthracène- d_{10}) (voir 8.2.1 b)) à une aliquote d'extrait, en injectant la solution dans le chromatographe en phase gazeuse-spectromètre de masse, en mesurant la surface du ou des pics d'analyte et la surface du pic de CB209 et en calculant la concentration de l'analyte selon les Equations (4) et (6). Les données relatives à l'étalon succédané (DBOFB) (voir 8.2.1 a)) sont utilisées à des fins de contrôle de la qualité (voir 11.2 d)) et ne sont pas utilisées pour le calcul de la ou des concentrations d'analytes dans l'échantillon.

10 Précision

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques indépendants, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans le même laboratoire et par le même opérateur qui utilise le même matériel pendant une courte durée, se situent dans la plage des valeurs moyennes citées dans le Tableau 7 ci-dessous, l'écart absolu entre les deux résultats d'essai obtenus ne dépasse pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 12 (IIS12) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans des laboratoires différents par des opérateurs différents qui utilisent des matériels différents, se situent dans la plage des valeurs citées dans le Tableau 7 ci-dessous, l'écart absolu entre les deux résultats n'est pas supérieur à la limite de reproductibilité R par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 12 (IIS12) dans plus de 5 % des cas.

Tableau 7 – Répétabilité et reproductibilité de l'IIS12

Analytes	v mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
PBB	85	18	34
PBDE	125	27	63
DEHP	753	137	386
PBDE	1 094	204	550
DIBP	909	108	362
DBP	934	109	410
BBP	880	161	377
DEHP	1 022	198	398
PBB	2 326	248	749
PBDE	1 773	227	663
DIBP	740	91	394
DBP	745	99	439
BBP	901	119	423
DEHP	860	138	362
Légende			
v = valeur prévue en mg/kg			
r = répétabilité			
R = reproductibilité			
NOTE Voir Annexe E pour les données de base.			

11 Assurance qualité et contrôle de la qualité

11.1 Résolution

Au moins une fois par an (ou chaque fois que les paramètres de l'instrument sont modifiés), une solution de 5 µg/ml de déca-BDE technique (composée de BDE-209 à ~ 96,9 % et de BDE-206 à ~ 1,5 %) avec un étalon interne doit être analysée afin de confirmer que le système GC-MS et ses paramètres conviennent pour la détermination précise du nona-BDE en présence de BDE-209 et de démontrer qu'aucune dégradation de congénère ne se produit. Après le mesurage de la concentration (en µg/ml) de BDE-206 et de BDE-209 dans la solution d'injection, le rapport de 206/(206 + 209) en pourcentage ("PR – 206") est calculé comme suit.

$$PR = \frac{C_A}{C_A + C_B} \times 100 \quad (7)$$

où

PR est le rapport en pourcentage, "PR-206";

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

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

Le Tableau 8 donne un exemple de calcul.

Tableau 8 – Exemple de calcul

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

Un PR-206 d'injection calculé < 4,0 est acceptable et les échantillons peuvent être soumis à l'essai. Un PR-206 calculé > 4,0 est inacceptable et les échantillons ne doivent pas être soumis à l'essai tant que cette condition n'est pas corrigée. Le remplacement de la doublure d'injection, la réduction de la température d'injection, la réduction de la température de l'étuve ou des durées, etc., sont des exemples de méthodes de correction efficaces. De nouvelles études des limites de détection (LOD) sont exigées si les paramètres de l'instrument sont modifiés.

11.2 Performances

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

- a) au moins un réactif témoin doit être extrait avec chaque séquence d'échantillons. Le réactif témoin est composé uniquement de solvant prélevé selon la procédure d'extraction complète indiquée en 8.2.2. La concentration de tout composé d'analyte détecté par la méthode témoin doit être inférieure aux limites de détection de la méthode (voir 11.3) pour chaque composé;
- b) au moins un échantillon par séquence ou un tous les dix échantillons, en fonction de la quantité d'échantillons, doit être dopé par 10 µl de chaque analyte dans la solution de dopage de la matrice (voir 8.2.1 f)). La formule suivante doit être utilisée pour le calcul:

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

où

R est le recouvrement de chaque analyte en %;

C_m est la concentration de chaque analyte dans la matrice dopée en ng/ml;

C est la concentration de chaque analyte dans l'échantillon d'origine en ng/ml;

C_s est la concentration de la solution de dopage de l'analyte en ng/ml.

Le Tableau 9 indique les résultats de recouvrement de l'IIS12. Le pourcentage de recouvrement pour chaque analyte doit être compris entre 80 % et 120 %. Le pourcentage de recouvrement pour chaque dopage de matrice doit être enregistré et suivi sur une feuille de calcul pour déterminer les effets de matrice possibles dans l'analyse.

Tableau 9 – Moyenne, recouvrement et écart-type relatif de l'IIS12

Analytes	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>m/v</i> %	<i>RSD</i> %
PBB	82	85	97	14,7
PBDE	131	125	104	16,6
DEHP	759	753	101	17,9
PBDE	1 083	1 094	99	17,7
DIBP	837	909	92	15,2
DBP	861	934	92	16,7
BBP	870	880	99	15,2
DEHP	956	1 022	94	14,7
PBB	2 367	2 326	102	18,0
PBDE	1 749	1 773	99	17,1
DIBP	774	740	105	17,9
DBP	803	745	108	19,2
BBP	944	901	105	15,7
DEHP	880	860	102	14,5

Légende

m = moyenne générale de la propriété d'essai en mg/kg
v = valeur prévue en mg/kg
m/v = recouvrement en %
RSD = écart-type relatif des résultats de l'IIS12

NOTE Voir Annexe E pour les données de base.

- c) tous les dix échantillons et à la fin de chaque ensemble d'échantillons, analyser un étalon de vérification continue de l'étalonnage (CCC). Un étalon CCC est un étalon non extrait de milieu de plage analysé comme un échantillon. Le pourcentage de recouvrement pour chaque analyte doit être compris entre 80 % et 120 %. Si le pourcentage de recouvrement pour tout analyte 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 recouvrement 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. Cependant, les échantillons compris entre le dernier étalon CCC satisfaisant et l'étalon CCC défectueux et tous les échantillons après l'étalon CCC défectueux doivent être analysés à nouveau avec un nouvel étalonnage;
- d) le recouvrement du succédané doit être surveillé pour chaque échantillon. Le pourcentage (%) de recouvrement du succédané doit être calculé au moyen de la formule suivante:

$$SR = \frac{ms}{25 \mu\text{g}} \times 100 \quad (9)$$

où

SR est le recouvrement du succédané, en pourcentage (%);

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

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

- e) d'après les résultats des cinq étalons (voir Tableau 5), calculer la réponse moyenne (surface des pics) pour l'étalon interne. La réponse de l'étalon interne (IS) pour chaque échantillon doit être 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 à nouveau. Si la réponse de l'IS se trouve toujours en dehors de la plage, vérifier les résultats de l'extrait dupliqué. Si les deux résultats se trouvent en dehors de la plage et sont faussés dans le même sens, consigner les données comme étant suspectes en raison des effets de la matrice;
- f) le passage d'un solvant témoin entre chaque injection est recommandé pour s'assurer qu'il n'y a pas de transfert d'analyte d'un échantillon à un autre. Cela est particulièrement important lorsque des échantillons qui comportent des niveaux élevés d'analyte ou lorsque des retardateurs de flamme bromés ou des phtalates susceptibles de produire des interférences sont analysés. Si aucune vérification n'a été effectuée pour déterminer que l'instrument est exempt de contamination, cela peut conduire à une interprétation faussée des résultats. Le solvant peut contenir une faible quantité d'agent de silylation (par exemple BSA, BSTFA) pour maintenir l'inertie de la doublure de l'injecteur;
- g) le temps de rétention des analytes dont la masse d'identification correspond au BDE-209 et au BDE-206 doit se situer à ± 20 de celui des étalons de BDE-209 et de BDE-206 utilisés dans les solutions d'étalonnage, et l'écart de temps de rétention correspondant entre le BDE-209 et le BDE-206 doit être inférieur à 130 % de l'écart entre les étalons de BDE-209 et de BDE-206 utilisés dans les solutions d'étalonnage afin de confirmer qu'il s'agit de BDE-209 ou de BDE-206. Les pics d'élution en dehors de cette plage ne peuvent pas être identifiés comme du BDE-209 ou du BDE-206 (dans les échantillons qui contiennent du déca-BDE, le BDE-206 est le nona-BDE dominant). Pour les autres analytes, le temps de rétention des analytes avec une masse d'identification qui correspond à chaque phtalate doit être 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.

11.3 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 procéder aux 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 (en plastique, par exemple) suivant la procédure d'essai complète, extraction comprise. Un minimum de six répétitions et des concentrations d'analytes égales à 3 à 5 fois la LOD ou la MDL estimée doivent être utilisés pour cette analyse. La LOD ou la MDL totale pour une procédure d'essai complète est déterminée en multipliant l'écart-type des répétitions par un facteur approprié. L'UICPA recommande un facteur de 3 pour un minimum de six répétitions, alors que l'EPA utilise un intervalle de confiance unique dont le multiplicateur est égal à la valeur t de Student choisie pour le nombre de répétitions et le niveau de confiance (par exemple, $t = 3,36$ pour six répétitions et 99 % de confiance).

- a) Broyer environ 2 g de polymère adéquat issu d'une source pure réputée ne pas contenir les analytes ou d'autres composés qui peuvent gêner l'analyse.
- b) Peser 100 mg du polymère broyé et les placer dans un tube d'extraction neuf (tube à centrifuger). Répéter cette étape six fois de plus.
- c) Doper le tube avec 5 μg de chaque analyte d'étalonnage en approchant la concentration de l'étalon qui présente la plus faible concentration.
- d) Placer le tube à centrifuger dans le bain d'ultrasons.

- e) Utiliser la procédure (extraction conformément au 8.2.2) pour extraire chacun des échantillons. Effectuer l'analyse en conséquence.
- f) Le pourcentage de recouvrement de chaque analyte doit être compris entre 80 % et 120 %. Si le recouvrement est supérieur ou inférieur à ces limites, l'analyse doit être répétée. Si le recouvrement se situe une deuxième fois en dehors de ces limites, la totalité de la procédure d'extraction et d'analyse doit être répétée.
- g) La LOD ou la MDL calculée de chaque analyte doit être inférieure ou égale à 100 mg/kg. Si la LOD ou la MDL calculée pour l'un des analytes dépasse ces limites, l'extraction et l'analyse doivent être répétées pour cet analyte ou ces analytes.
- h) Les limites de quantification (LOQ) pour chaque analyte doivent être au moins égales à trois fois la LOD ou la MDL correspondante. A la différence de la LOD ou 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.

NOTE Si la LOD ou la MDL exigée ne peut pas être respectée, une étape de concentration peut être ajoutée à la procédure d'extraction. Dans la mesure où cette étape de concentration contribue également à l'augmentation de la concentration de résine (matrice) dans l'extrait, une étape de nettoyage peut également être recommandée pour chaque échantillon.

12 Rapport d'essai

Pour les besoins du présent document, le 4.8 (Rapport d'essai) de l'IEC 62321-1:2013 s'applique en complément de ce qui suit:

- identification des mélanges techniques (le cas échéant) utilisés pour l'étalonnage.

Annexe A (informative)

Exemple d'efficacité d'extraction dans différents agents d'extraction

La Figure A.1 suivante représente l'efficacité d'extraction au moyen de la réponse de détection des analytes dans le toluène, le tétrahydrofurane, l'acétate d'éthyle et l'acétone/n-hexane (1:1, v/v), respectivement. Les quatre agents d'extraction présentent des réponses similaires (efficacité d'extraction), tandis que l'acétone/n-hexane (1:1, v/v) présente la réponse la plus élevée et l'écart-type le plus faible pour le diphenyléther décabromé.

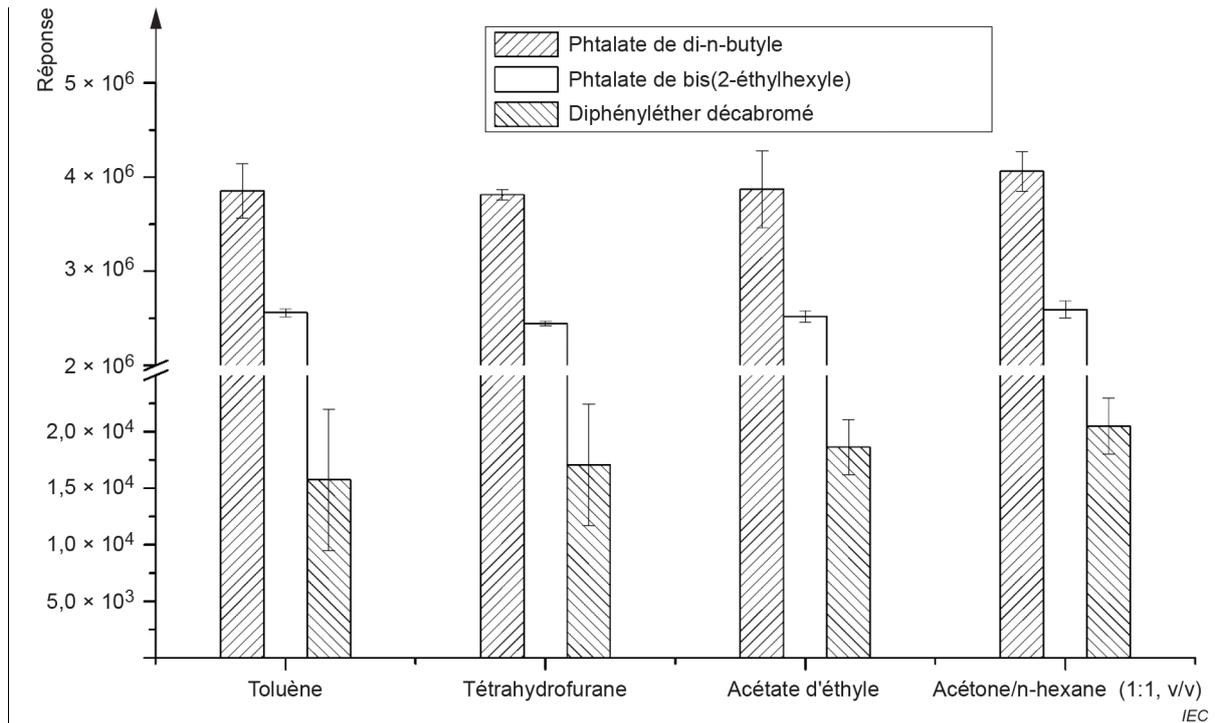


Figure A.1 – Efficacité d'extraction au moyen de la réponse de détection des analytes dans différents agents d'extraction

Annexe B (informative)

Exemple d'efficacité d'extraction après différents cycles

Le Tableau B.1 suivant indique l'efficacité d'extraction des analytes après différents cycles d'extraction qui utilisent une extraction assistée par ultrasons. La quantité extraite en trois cycles peut être > 99,5 %.

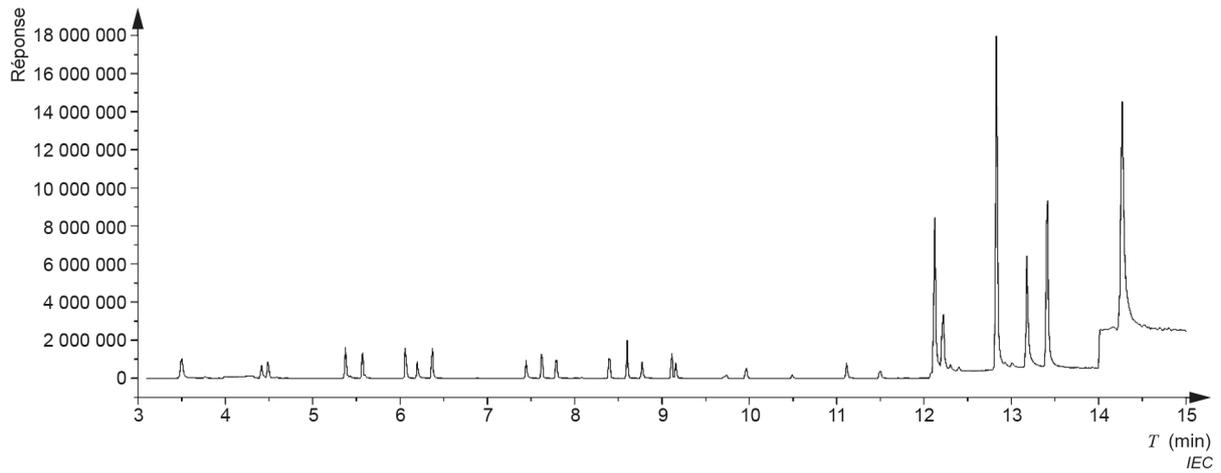
Tableau B.1 – Efficacité d'extraction des analytes après différents cycles

Cycle d'extraction	Quantité extraite %, <i>n</i> = 3		
	Phtalate de di-n-butyle	Phtalate de bis(2-éthylhexyle)	Diphényléther décabromé
1 ^{er} cycle	85,3	86,3	77,6
2 ^e cycle	12,6	12,1	22,4
3 ^e cycle	1,8	1,5	0
4 ^e cycle	0,3	0,2	0
5 ^e cycle	0	0	0

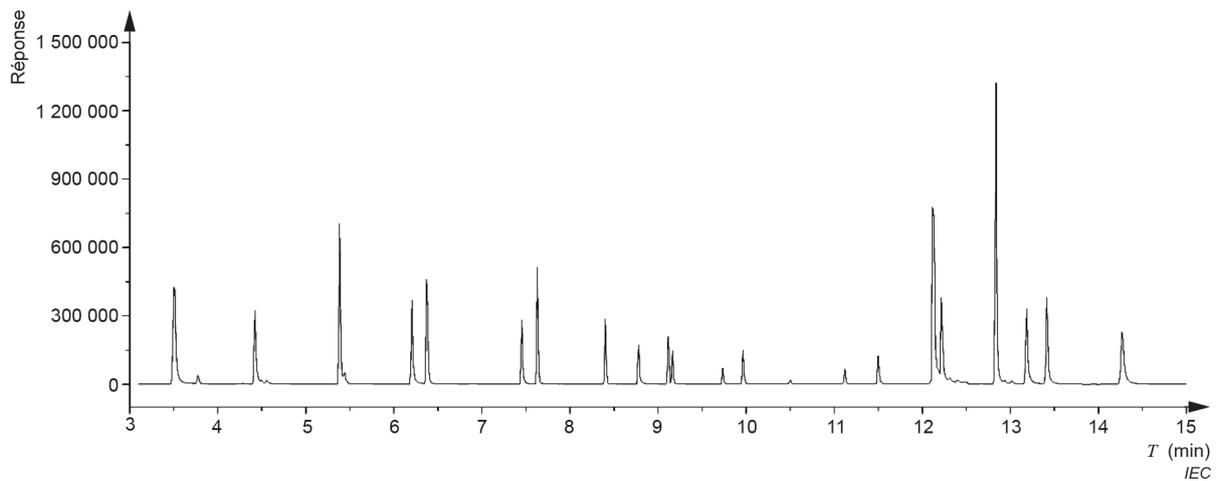
Annexe C (informative)

Exemples de chromatogrammes

Les chromatogrammes suivants (voir Figure C.1 et Figure C.2) ont été obtenus par analyse GC-MS en utilisant les paramètres décrits en 8.3.



**Figure C.1 – Chromatogramme du courant ionique total de chaque analyte
(1,5 µg/ml, 1 µl, sans division)**



**Figure C.2 – Chromatogramme d'ionisation SIM de PBB, de PBDE et de phtalates
(1,5 µg/ml, 1 µl, sans division)**

Annexe D (informative)

Exemples de spectrogrammes de masse

Les spectrogrammes de masse suivants (voir Figure D.1 à Figure D.24) de biphenyles polybromés (PBB), de diphenyléthers polybromés (PBDE) et de phtalates ont été obtenus par analyse GC-MS en utilisant les paramètres décrits en 8.3.

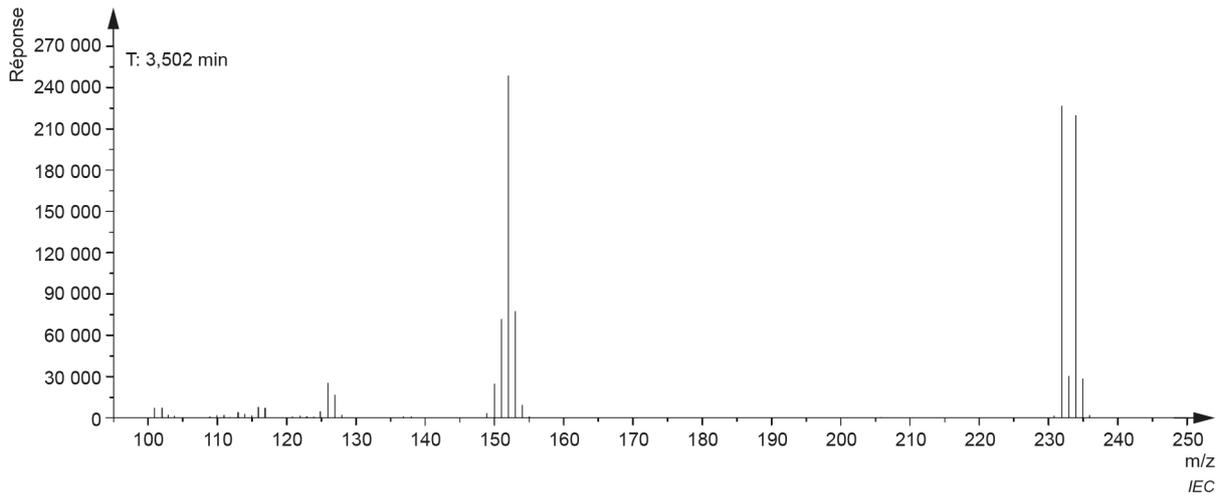


Figure D.1 – 2-bromobiphenyle (mono-BB)

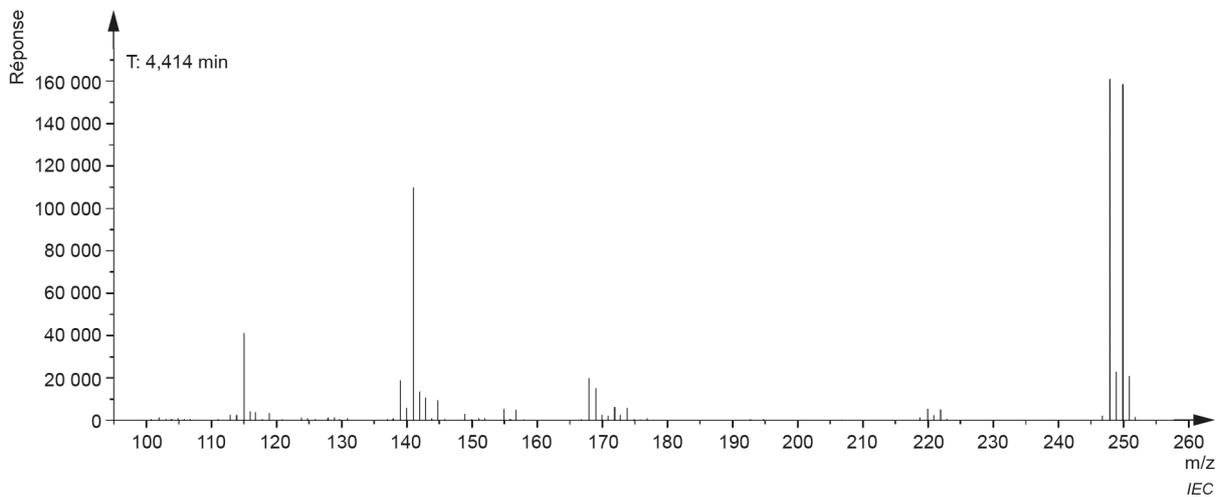


Figure D.2 – 4-bromodiphenyléther (mono-BDE)

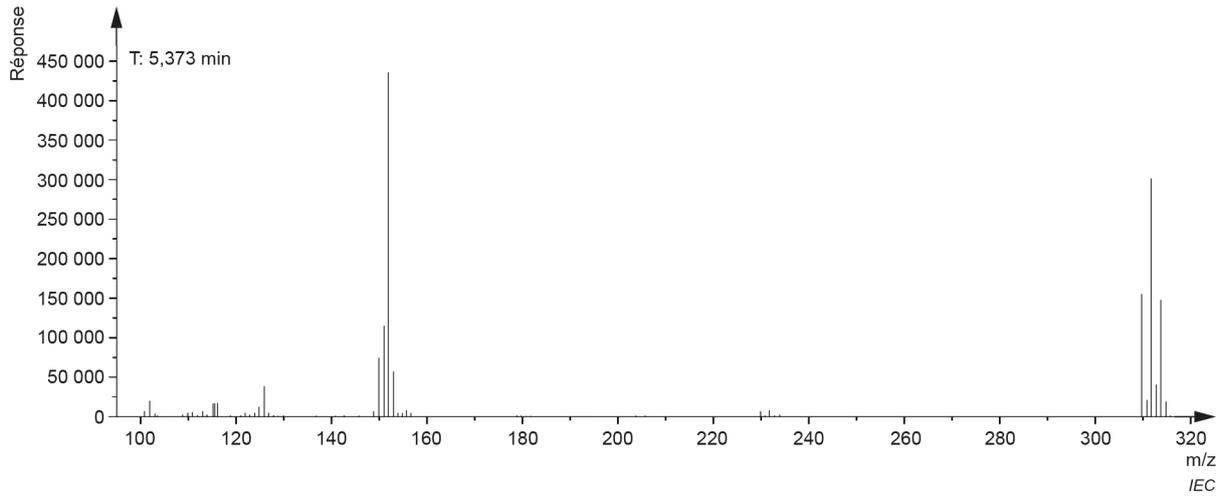


Figure D.3 – 2,5-dibromobiphényle (di-BB)

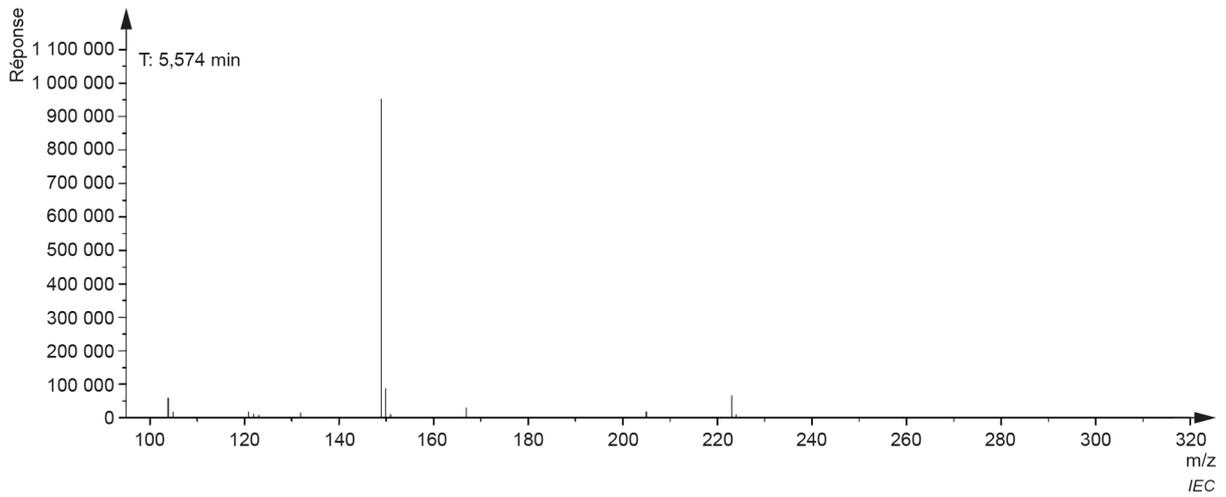


Figure D.4 – Phtalate de di-isobutyle (DIBP)

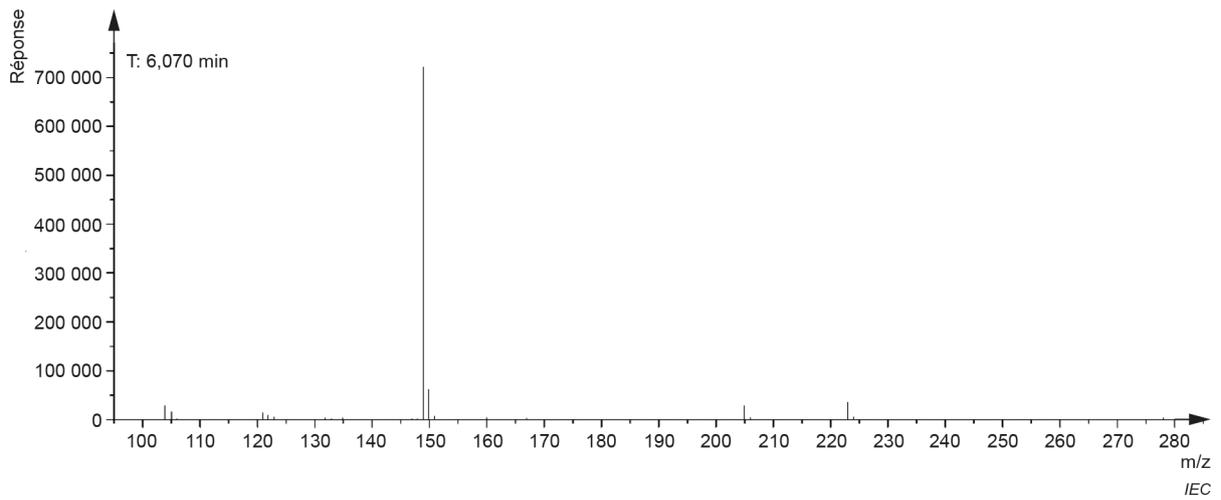
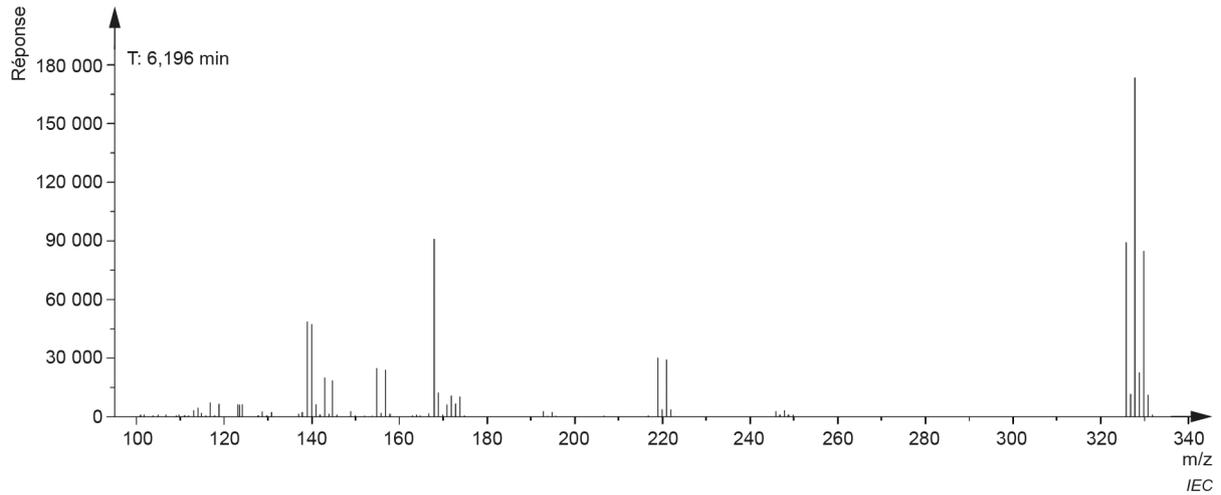
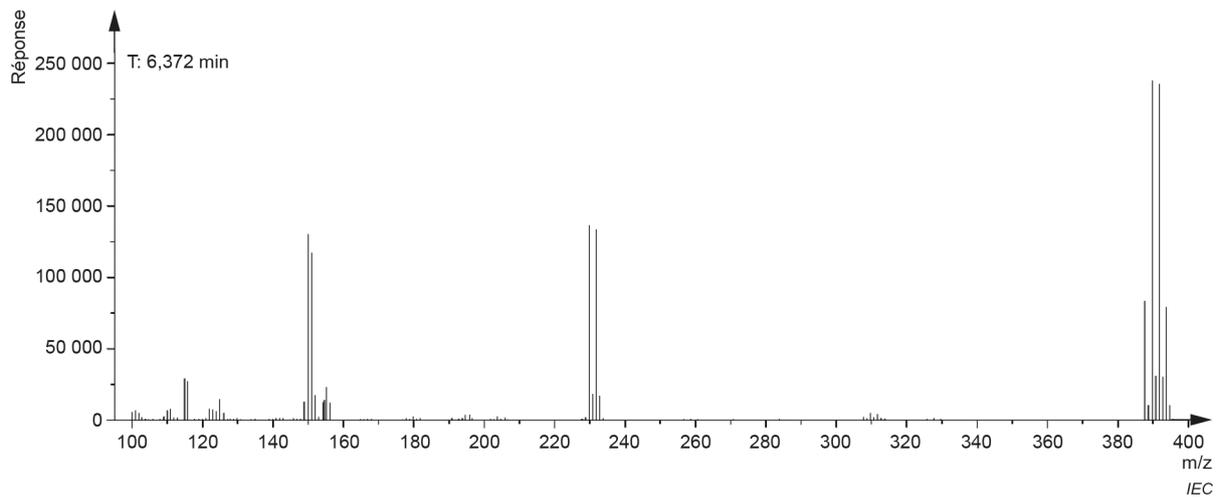
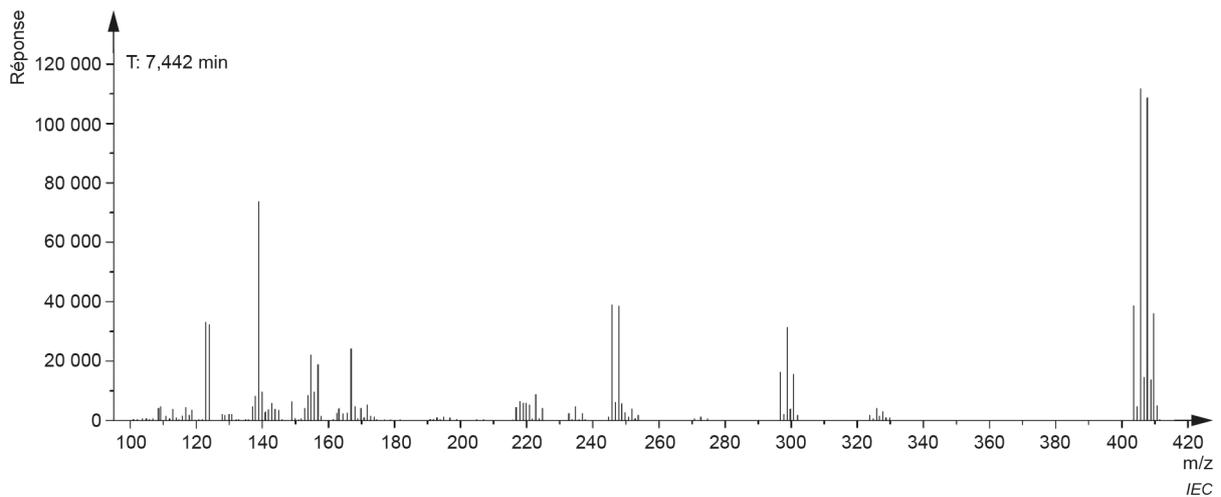


Figure D.5 – Phtalate de di-n-butyle (DBP)

**Figure D.6 – 4,4'-dibromobiphenyléther (di-BDE)****Figure D.7 – 2,4,6-tribromobiphenyle (tri-BB)****Figure D.8 – 3,3',4-tribromobiphenyléther (tri-BDE)**

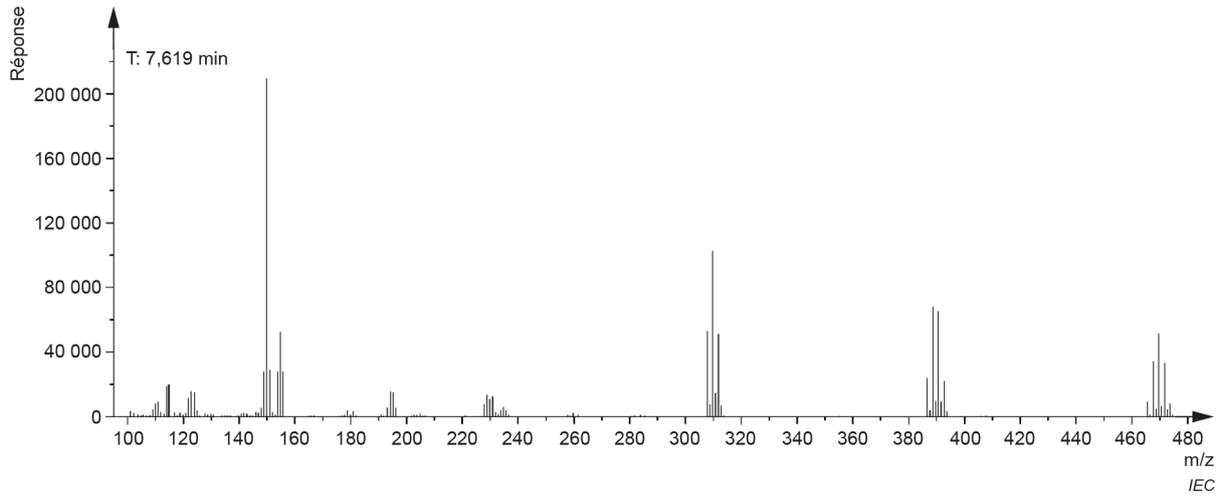


Figure D.9 – 2,2',5,5'-tétrabromobiphényle (tétra-BB)

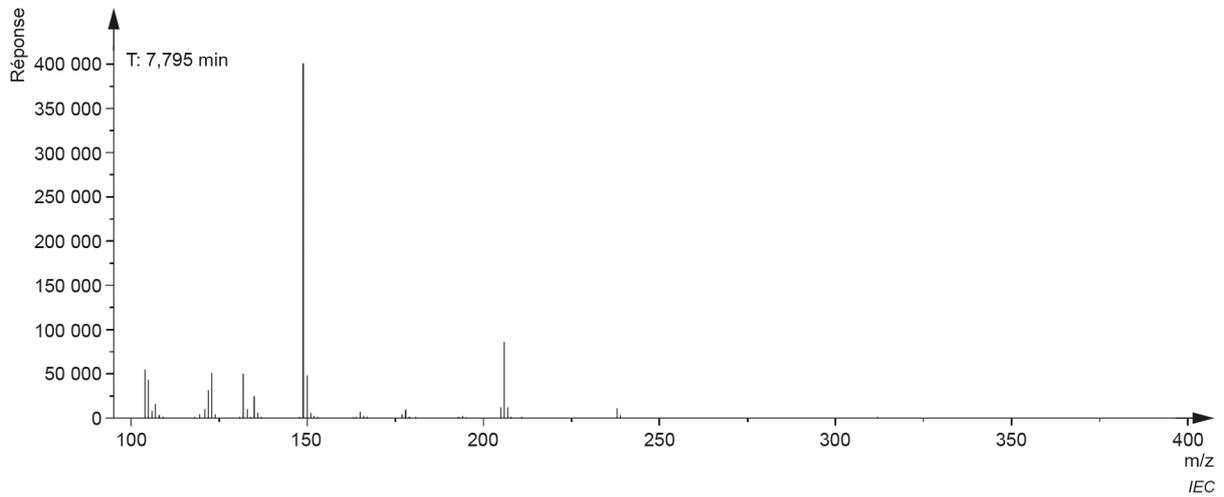


Figure D.10 – Phtalate de benzyle et de butyle (BBP)

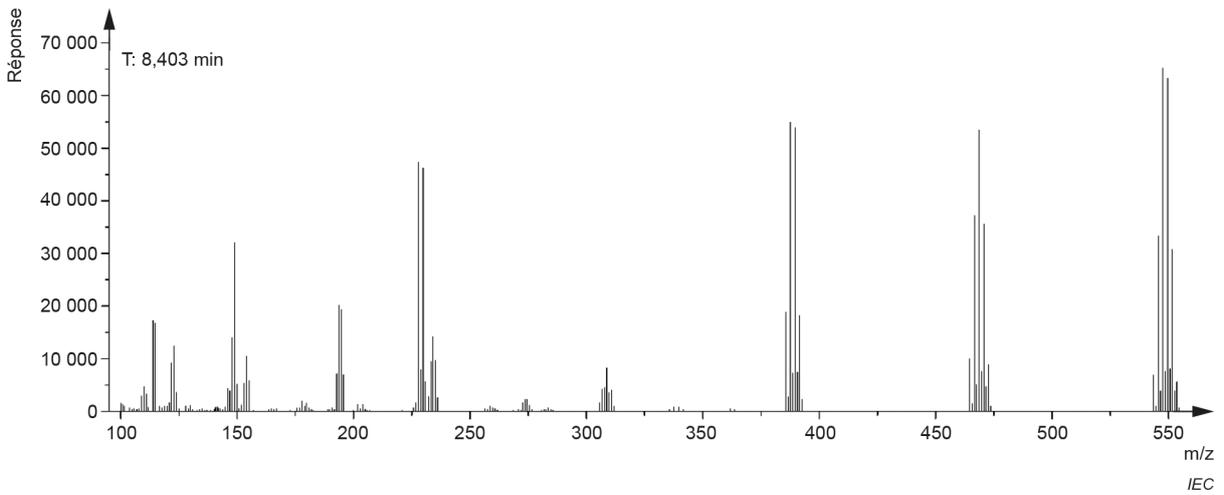


Figure D.11 – 2,2',4,5',6-pentabromobiphényle (penta-BB)

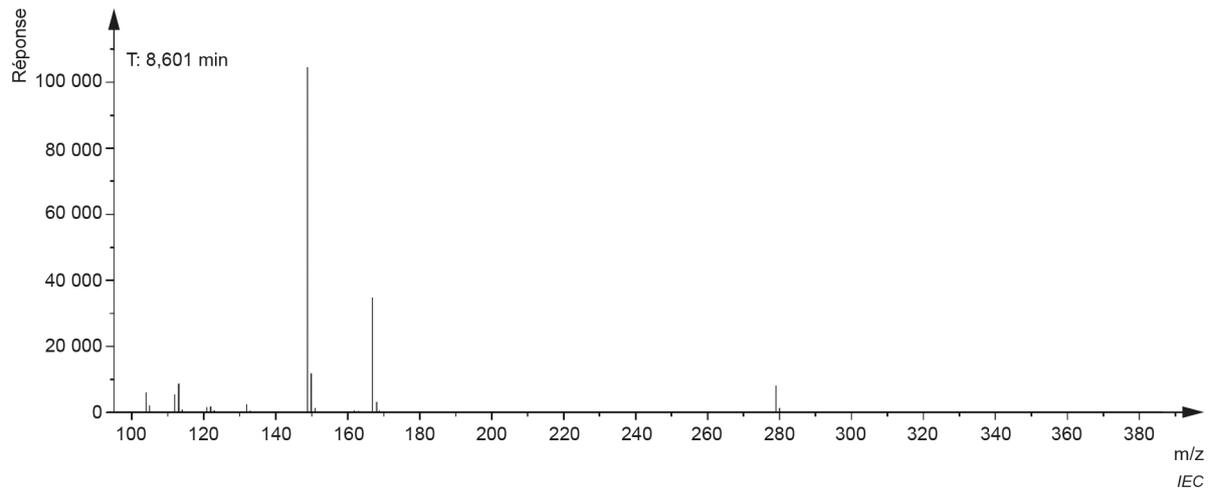


Figure D.12 – Phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP)

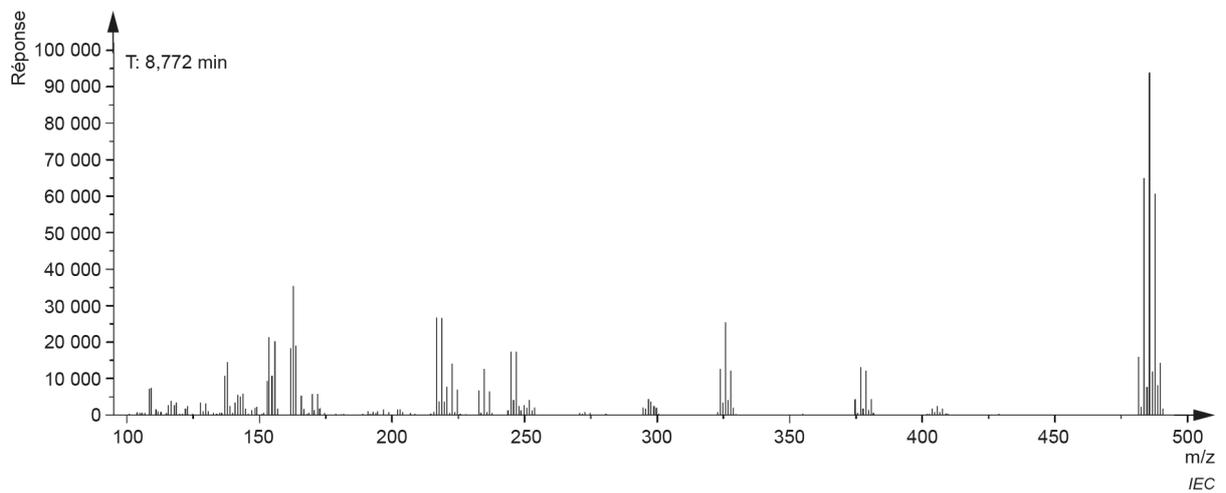


Figure D.13 – 3,3',4,4'-tétrabromobiphényléther (tétra-BDE)

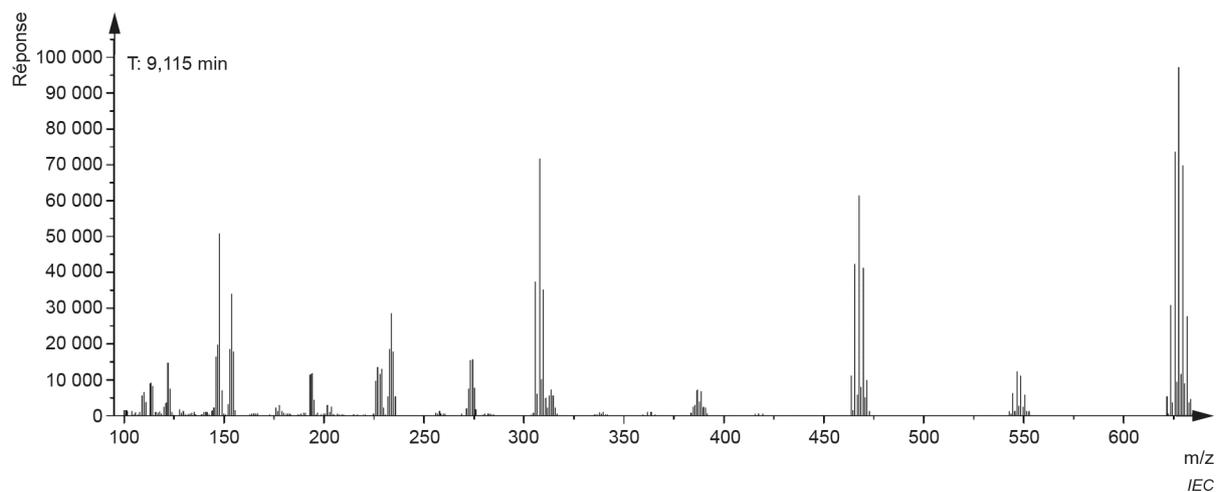


Figure D.14 – 2,2',4,4',6,6'-hexabromobiphényléther (hexa-BB)

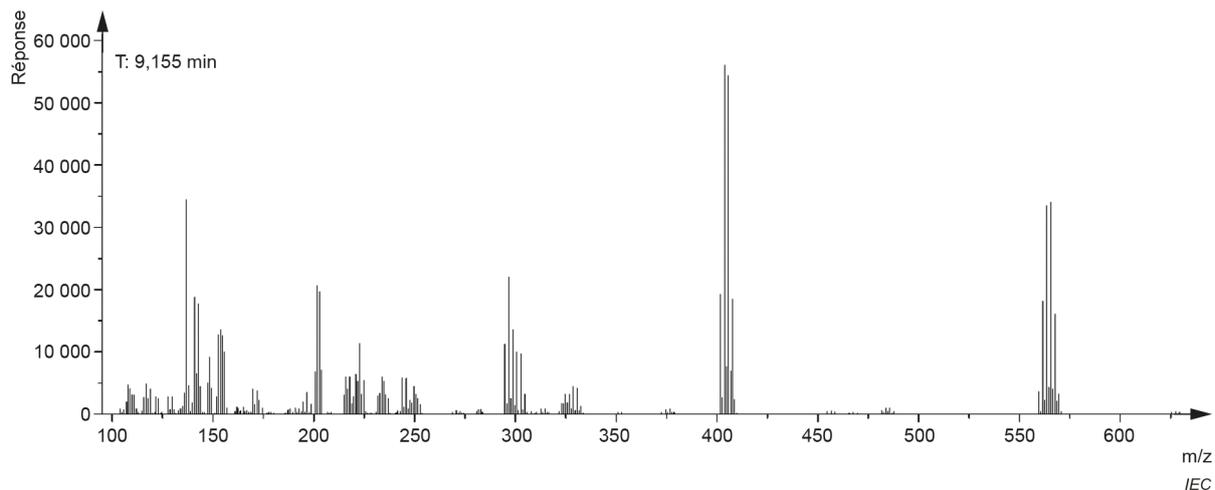


Figure D.15 – 2,2',4,4',6-pentabromobiphenyléther (penta-BDE)

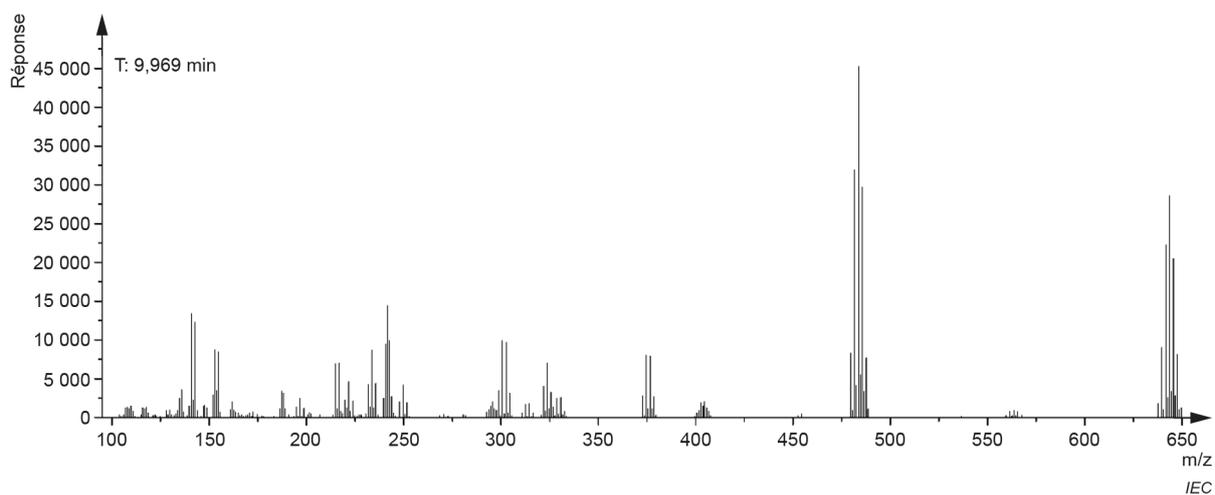


Figure D.16 – 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphényl'éther (hexa-BDE)

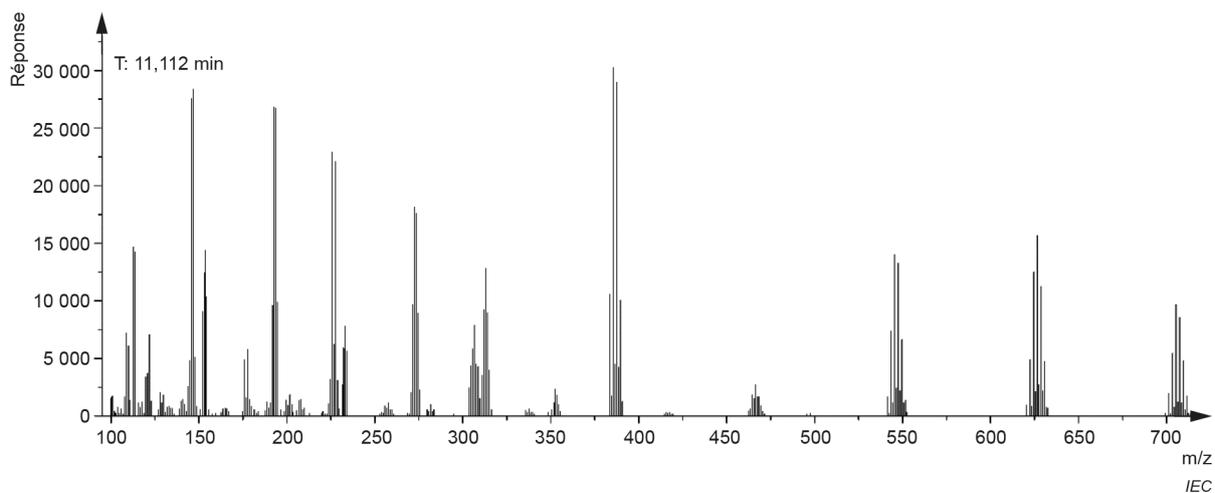
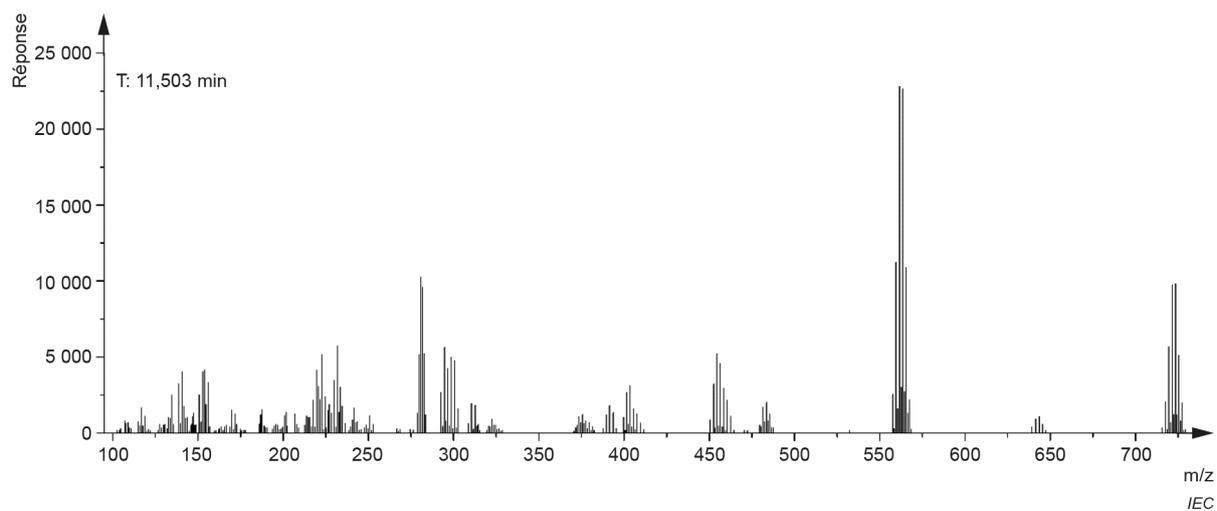
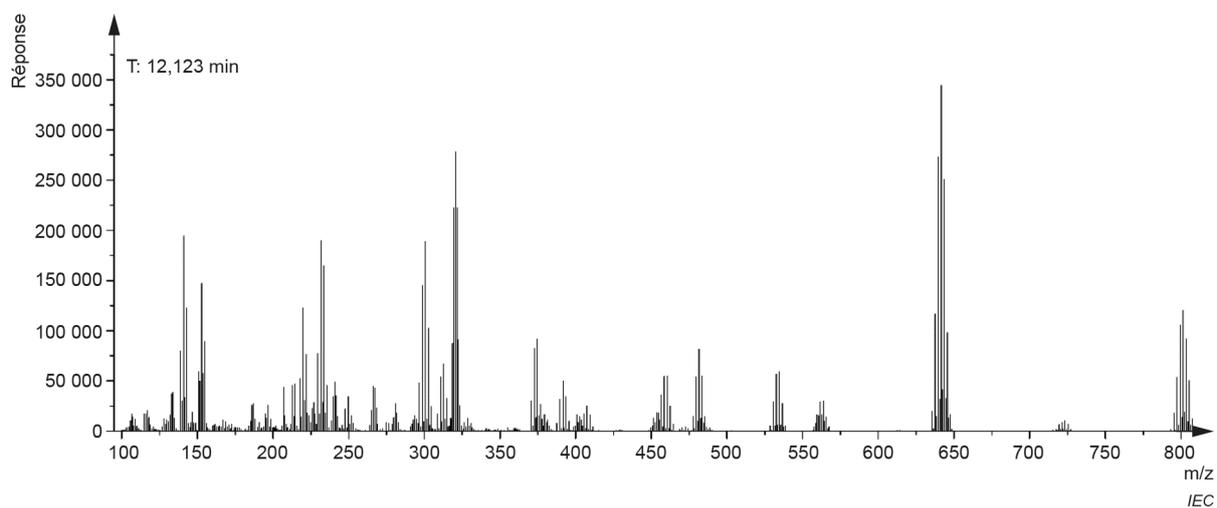
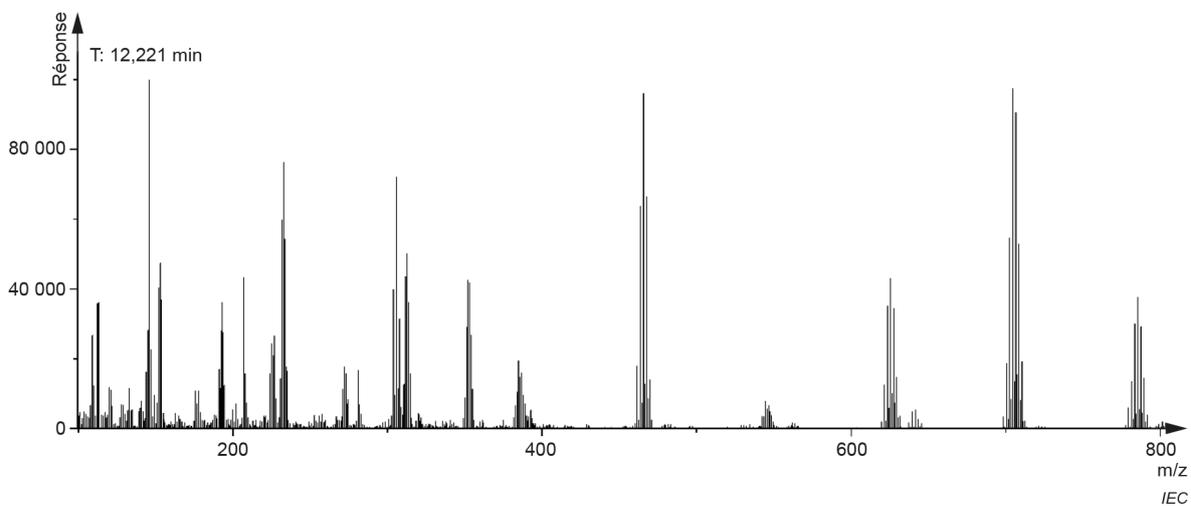


Figure D.17 – 2,2',3,4,4',5,5'-heptabromobiphényle (hepta-BB)

**Figure D.18 – 2,2',3,4,4',5,6-heptabromodiphenyléther (hepta-BDE)****Figure D.19 – 2,2',3,4,4',5,5',6'-octabromodiphenyléther (octa-BDE)****Figure D.20 – Octabromobiphényle, technologie (hepta + octa + nona) (octa-BB)**

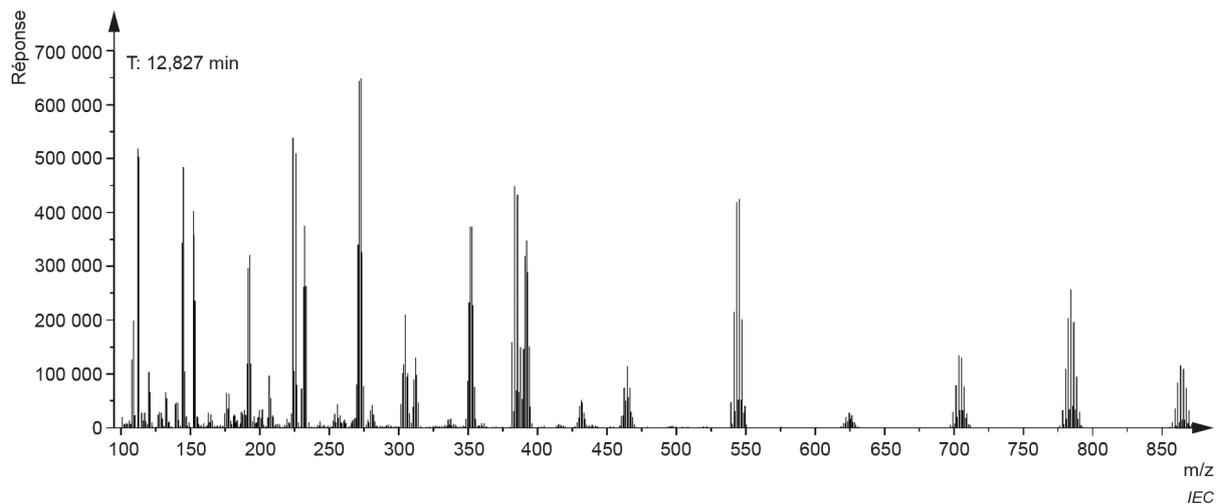


Figure D.21 – 2,2',3,3',4,4',5,5',6-nona-bromobiphényle (nona-BB)

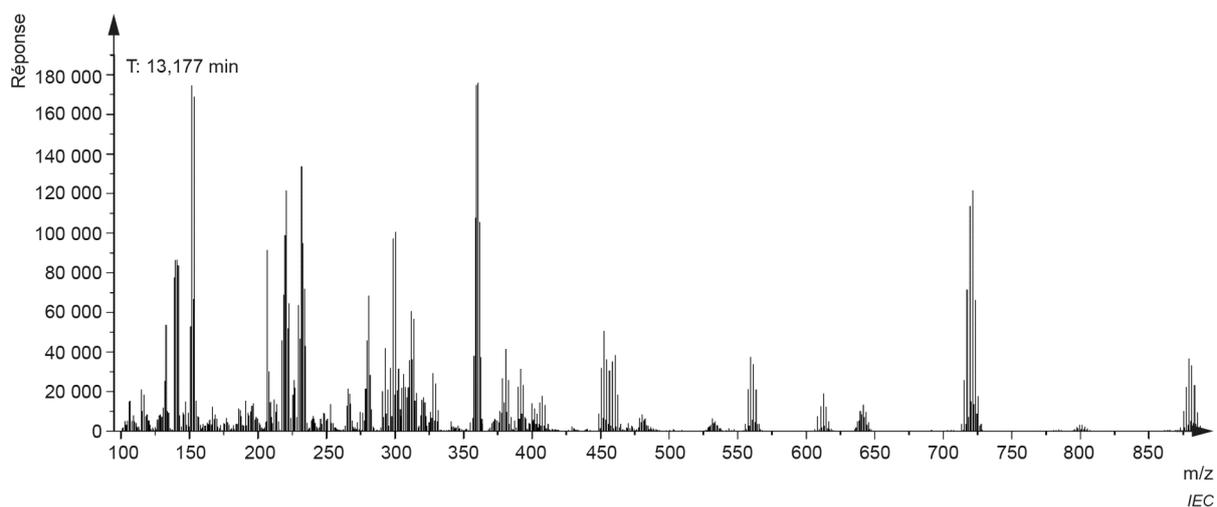


Figure D.22 – 2,2',3,3',4,4',5,5',6-nona-bromodiphényléther (nona-BDE)

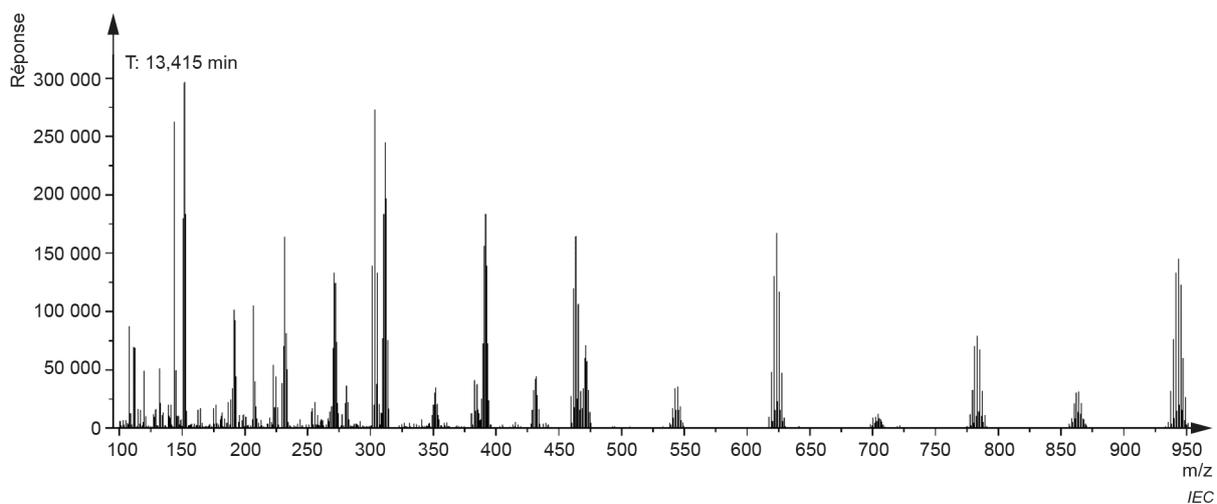


Figure D.23 – Décabromobiphényle (déca-BB)

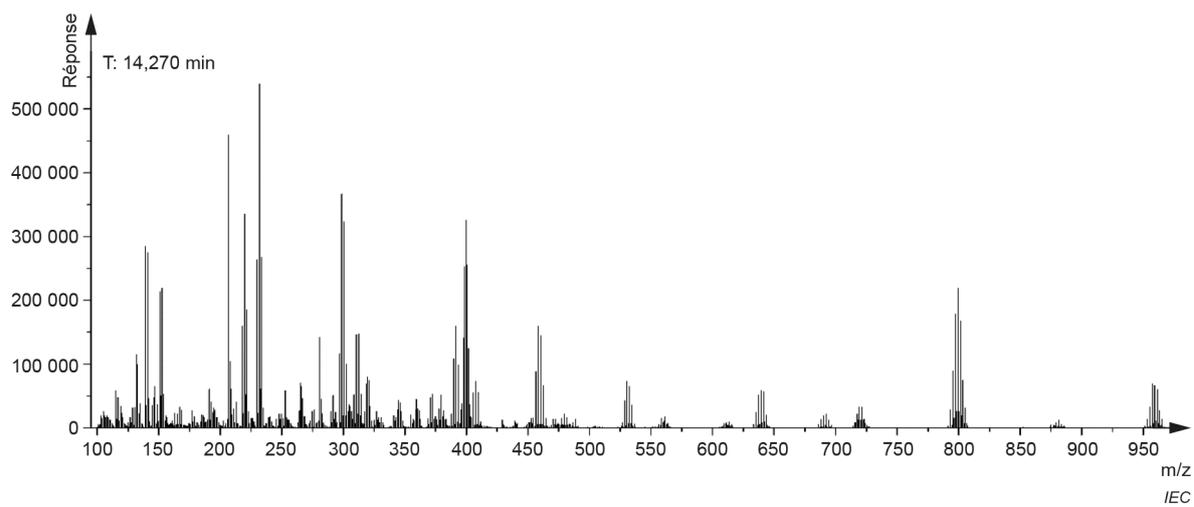


Figure D.24 – Décabromodiphényléther (déca-BDE)

Annexe E (informative)

Résultats statistiques de l'étude internationale interlaboratoire 12 (IIS12)

Echantillon	Analytes	<i>m</i> (mg/kg)	<i>v</i> (mg/kg)	<i>m/v</i> (%)	<i>RSD</i> (%)	<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>	Laboratoires marginaux
IIS12-S01	PBB	82	85	97	14,7	40	6	18	12	34	13	3
IIS12-S01	PBDE	131	125	104	16,6	31	10	27	22	63	10	6
IIS12-S02	DEHP	759	753	101	17,9	71	49	137	138	386	22	0
IIS12-S03	PBDE	1 083	1 094	99	17,7	44	73	204	197	550	14	4
IIS12-S04	DIBP	837	909	92	15,2	60	38	108	129	362	19	3
IIS12-S04	DBP	861	934	92	16,7	60	39	109	147	410	19	3
IIS12-S04	BBP	870	880	99	15,2	58	58	161	135	377	18	4
IIS12-S04	DEHP	956	1 022	94	14,7	61	71	198	142	398	19	3
IIS12-S05	PBB	2 367	2 326	102	18,0	42	89	248	268	749	15	3
IIS12-S05	PBDE	1 749	1 773	99	17,1	45	81	227	237	663	16	2
IIS12-S05	DIBP	774	740	105	17,9	65	33	91	141	394	20	2
IIS12-S05	DBP	803	745	108	19,2	65	35	99	157	439	20	2
IIS12-S05	BBP	944	901	105	15,7	62	42	119	151	423	19	3
IIS12-S05	DEHP	880	860	102	14,5	68	49	138	129	362	21	1

Légende

m = moyenne générale de la propriété d'essai en mg/kg
v = valeur prévue en mg/kg
m/v = recouvrement en %
RSD = écart-type relatif des résultats pris en compte dans le calcul
n = nombre de résultats d'essai pris en compte dans le calcul
s(r) = écart-type de répétabilité
r = répétabilité
s(R) = écart-type de reproductibilité
R = reproductibilité
p = nombre de laboratoires pris en compte dans le calcul

Bibliographie

IEC 62321-6:2015, *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques – Partie 6: Diphényles polybromés et diphenyléthers polybromés dans des polymères par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)*

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)*

GUIDE 108 de l'IEC, *Guidelines for ensuring the coherence of IEC publications – Horizontal functions, horizontal publications and their application* (disponible en anglais seulement)

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

3, rue de Varembé
PO Box 131
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

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