

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

**Determination of certain substances In electrotechnical products –
Part 3-4: Screening – Phthalates in polymers of electrotechnical products by
high performance liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC-UV),
thin layer chromatography (TLC) and thermal desorption mass spectrometry
(TD-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 3-4: Détection – Phtalates dans les polymères des produits
électrotechniques par chromatographie en phase liquide à haute performance
avec détecteur d'ultraviolets (HPLC-UV), par chromatographie sur couche mince
(CCM) et par spectrométrie de masse par désorption thermique (TD-MS)**

IECNORM.CCM Click to view the full PDF of IEC 62321-3-4:2023



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 Varembé
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.

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. Également appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

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



IEC 62321-3-4

Edition 1.0 2023-05

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 3-4: Screening – Phthalates in polymers of electrotechnical products by
high performance liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC-UV),
thin layer chromatography (TLC) and thermal desorption mass spectrometry
(TD-MS)

Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 3-4: Détection – Phtalates dans les polymères des produits
électrotechniques par chromatographie en phase liquide à haute performance
avec détecteur d'ultraviolets (HPLC-UV), par chromatographie sur couche mince
(CCM) et par spectrométrie de masse par désorption thermique (TD-MS)

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 01.110; 13.020.01; 29.100.01

ISBN 978-2-8322-6853-7

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	5
INTRODUCTION	7
1 Scope	8
2 Normative references	9
3 Terms, definitions and abbreviated terms	9
3.1 Terms and definitions	9
3.2 Abbreviated terms	10
4 Principle	10
5 HPLC-UV and TLC method	11
5.1 Reagents and materials	11
5.1.1 Reagents and materials of HPLC-UV method	11
5.1.2 Reagents and materials of TLC method	11
5.2 Equipment, apparatus and tools	12
5.2.1 Equipment, apparatus and tools for HPLC-UV method	12
5.2.2 Equipment, apparatus and tools for TLC method	12
5.3 Sampling	12
5.4 Procedure	13
5.4.1 Procedure of HPLC-UV method	13
5.4.2 Procedure of TLC method	15
5.5 Calculation of phthalates concentration	17
5.6 Precision	17
5.6.1 Precision of HPLC-UV method	17
5.6.2 Precision of TLC method	18
5.7 Quality assurance and control	19
5.7.1 Quality assurance and control of HPLC-UV method	19
5.7.2 Quality assurance and control of TLC method	21
5.8 Test report	22
6 TD-MS method	22
6.1 Reagents and materials	22
6.2 Equipment, apparatus and tools	22
6.2.1 Equipment	22
6.2.2 Apparatus and tools	22
6.3 Sampling	22
6.4 Procedure	23
6.4.1 Procedure of APCI-MS method	23
6.4.2 Procedure of IA-MS method	25
6.5 Calculation of phthalates concentration	27
6.6 Precision	27
6.7 Quality assurance and control	28
6.7.1 Sensitivity	28
6.7.2 Stability test	28
6.7.3 Blank test	29
6.7.4 Limit of detection (LOD) or method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ)	29
6.8 Test report	29
Annex A (informative) FT-IR method	30

A.1	Principle	30
A.2	Reagents and materials	32
A.3	Apparatus	32
A.4	Sampling.....	33
A.5	Procedure	33
A.5.1	Sample preparation	33
A.5.2	Instrumental parameters	33
A.5.3	Calibration.....	33
A.6	Calculation of phthalates concentration.....	34
A.7	Precision.....	34
A.8	Quality assurance and control.....	35
A.9	Test report.....	35
Annex B (informative)	Details of analysis by TLC method	36
B.1	Separation by TLC	36
B.2	Detection by image analysis.....	36
B.3	Re-measurement	38
Annex C (informative)	Examples of spectrums and chromatograms at suggested conditions	41
C.1	FT-IR spectrum.....	41
C.2	HPLC-UV chromatogram.....	41
C.3	TLC chromatogram	42
C.4	APCI-MS mass spectrum	42
C.5	IA-MS mass spectrum	43
Annex D (informative)	Commercially available reference materials and solutions considered suitable for the suggested methods.....	44
Annex E (informative)	Flowchart of test methods	45
Annex F (informative)	Commonly used phthalates.....	46
Annex G (informative)	Results of international inter-laboratory study 3-4 (IIS 3-4).....	47
Bibliography.....		51
Figure 1 – Polymer samples in glass vials with acetonitrile (tightened with sealing tape)	15	
Figure A.1 – Phthalate analysis in polymers (check)	31	
Figure A.2 – Phthalate analysis in polymers with pre-treatment	31	
Figure B.1 – Usage of TLC plate (20 cm × 10 cm).....	36	
Figure B.2 – Set-up of camera-equipment for TLC (inside of darkroom)	37	
Figure B.3 – TLC chromatogram	38	
Figure B.4 – Separation by re-measurement conditions (in case of pattern a)).....	39	
Figure B.5 – Peak shift affected by large amount of DEHA	39	
Figure B.6 – TLC re-measurement by standard addition method (in case of pattern b)).....	40	
Figure C.1 – Spectrum of FT-IR	41	
Figure C.2 – Chromatogram of HPLC-UV	41	
Figure C.3 – Developed TLC plate exposed to UV light of 254 nm	42	
Figure C.4 – Image processed TLC chromatogram of Figure C.3	42	
Figure C.5 – Mass spectrums of APCI-MS	43	
Figure C.6 – Mass spectrums of IA-MS	43	
Figure E.1 – Flowchart for screening step and verification test step	45	

Table 1 – Standard mixture solution concentrations	13
Table 2 – Measurement conditions of HPLC-UV.....	14
Table 3 – Standard mixture solution concentrations	15
Table 4 – Measurement conditions of TLC	16
Table 5 – IIS 3-4 Repeatability and reproducibility of HPLC-UV	18
Table 6 – IIS 3-4 Repeatability and reproducibility of TLC	19
Table 7 – Measurement conditions of APCI-MS	24
Table 8 – Measurement conditions of IA-MS	26
Table 9 – IIS 3-4 Repeatability and reproducibility of TD-MS	28
Table A.1 – IIS 3-4 Repeatability and reproducibility of FT-IR	34
Table B.1 – Conditions of photography	37
Table B.2 – Range of <i>R_f</i> values of target phthalates.....	38
Table D.1 – Example list of commercially available reference materials	44
Table F.1 – Example list of commonly used phthalates in products	46
Table G.1 – Formulation of samples.....	47
Table G.2 – Statistical data for HPLC-UV.....	48
Table G.3 – Statistical data for TLC	49
Table G.4 – Statistical data for TD-MS	50
Table G.5 – Statistical data for FT-IR.....	50

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-4:2023

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

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

Part 3-4: Screening – Phthalates in polymers of electrotechnical products by high performance liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC-UV), thin layer chromatography (TLC) and thermal desorption mass spectrometry (TD-MS)

FOREWORD

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

IEC 62321-3-4 has been prepared 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
111/695/FDIS	111/701/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/publications.

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

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

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-4:2023

INTRODUCTION

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

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

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

This first edition of IEC 62321-3-4 introduces a new part in the IEC 62321 series.

Appropriate test methods are required in order to facilitate the monitoring of the contents of certain substances in affected materials. Faced with the enormous task of testing a diversity of electronic and electric equipment, the industry adopted the concept of 'screening' in order to reduce the amount of testing. As defined in IEC 62321-1:2013, 3.1.10, "*...screening is an analytical procedure to determine the presence or absence of substances in the representative part or section of a product, relative to the value or values chosen as the criterion for presence, absence or further testing*". Executed as a predecessor to any other test analysis of the product, the main objective of screening is to quickly, expediently, inexpensively and preferably in a non-destructive manner, determine whether the screened product:

- contains a certain substance at a concentration significantly higher than its value accepted as criterion, and therefore can be rejected as being above the threshold;
- contains a certain substance at a concentration significantly lower than its value accepted as criterion, and therefore can be considered below the threshold;
- contains a certain substance at a concentration so close to the value accepted as criterion that when all possible errors of measurement and safety factors and measurement uncertainty are considered, no conclusive decision can be made about the absence or presence of substance and, therefore, a follow-up action can be required, such as another, more specific or more precise and accurate analysis.

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

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 3-4: Screening – Phthalates in polymers of electrotechnical products by high performance liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC-UV), thin layer chromatography (TLC) and thermal desorption mass spectrometry (TD-MS)

1 Scope

This part of IEC 62321 specifies procedures for the screening of di-isobutyl phthalate (DIBP), di-n-butyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in polymers of electrotechnical products by using high performance liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC-UV), thin layer chromatography (TLC) and thermal desorption mass spectrometry (TD-MS).

High performance liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC-UV), thin layer chromatography (TLC) and thermal desorption mass spectrometry (TD-MS) techniques are described in the normative part of this document. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) is described in the informative annexes of this document.

The HPLC-UV and TLC techniques are suitable for screening and semi-quantitative analysis of DIBP, DBP, BBP and DEHP in polymers that are used as parts in electrotechnical products above 300 mg/kg.

The TD-MS technique is suitable for screening and semi-quantitative analysis of DIBP, DBP, BBP and DEHP in polymers that are used as parts in electrotechnical products above 300 mg/kg.

The FT-IR technique is suitable for preliminary screening of total phthalates (DIBP, DBP, BBP, DEHP and so forth) in polymers that are used as parts in electrotechnical products above 50 000 mg/kg.

These test methods have been evaluated by testing polyethylene (PE), polyvinyl chloride (PVC) materials containing individual phthalates between 500 mg/kg to 3 000 mg/kg as depicted in this document. The use of the methods described in this document for other polymer types, phthalate compounds or concentration ranges other than those specified above has not been specifically evaluated.

A flow chart is given as an example of how each method included in this document can be used for screening. The test methods in this document differ from those given in IEC 62321-8 [1]¹ in that not all phthalates in this scope are separated from each other. Detectable combinations are DIBP + DBP + BBP and DEHP for the HPLC-UV technique, DIBP + DBP, BBP and DEHP for the TLC technique and TD-MS technique, total phthalates for the FT-IR technique. FT-IR is a suitable analytical technique for preliminary screening in the first step of phthalates screening. These test methods are characterized by a shorter measuring time compared with IEC 62321-8 because all phthalates in this scope are not separated from each other.

NOTE See Annex F for commonly used phthalates in products.

This document has the status of a horizontal publication in accordance with IEC Guide 108 [2].

¹ Numbers in square brackets refer to the Bibliography.

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 62321-2:2021, *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 <https://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: available at <https://www.iso.org/obp>

3.1.1

screening

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

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

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

3.1.2

semi-quantitative

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

[SOURCE: IEC 62321-6:2015, 3.1.1 [3]]

3.1.3

calibrant

calibration standard

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

3.2 Abbreviated terms

ACN	acetonitrile
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
APCI-MS	atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry
BBP	benzyl butyl phthalate
CRM	certified reference material
DBP	di-n-butyl phthalate
DEHP	di-(2-ethylhexyl) phthalate
DIBP	di-isobutyl phthalate
DIP	direct injection probe
DNOP	di-n-octyl phthalate
FT-IR	Fourier Transform infrared spectroscopy
HPLC-UV	high performance liquid chromatography with ultraviolet detector
IA-MS	ion attachment mass spectrometry
TLC	thin layer chromatography
IS	internal standard
LOD	limit of detection
LOQ	limit of quantification
MDL	method detection limit
MS	mass spectrometry
PVC	polyvinyl chloride
QC	quality control
SIM	selected ion monitoring
TD-MS	thermal desorption mass spectrometry
THF	tetrahydrofuran

4 Principle

In the HPLC-UV method, DIBP, DBP, BBP and DEHP are determined using ultrasonic extraction followed by high-pressure, liquid chromatography separation and ultraviolet detection. Owing to the peak overlapping of DIBP, DBP and BBP, occurrence of the peak indicates only qualitative information of possible presence of DIBP, DBP and BBP or a combination of one or two of either of these phthalates.

The TLC method, as well as the HPLC method, is one of the liquid chromatography methods and can be performed with simple instruments. In the TLC method, DIBP, DBP, BBP and DEHP in the polymer are separated by TLC after ultrasonic extraction and detected by image analysis after photography under UV light. DIBP and DBP are detected as sum peaks because it is difficult to separate them by TLC.

TD-MS techniques use a thermal desorption system directly connected to mass spectrometry with ionization systems such as an atmospheric pressure chemical ionization or ion attachment to screen for the presence of DIBP, DBP, BBP and DEHP in polymers. This method allows for the direct analysis of a polymer sample without pre-treatment process. For example:

- The APCI-MS method has an ion source that attaches H⁺ to target molecules by a corona discharge under atmospheric pressure and is coupled with a furnace stabilized at 330 °C and a sample heater. The sample heater is programmed to heat up to 230 °C to thermally desorb sample molecules. The thermally desorbed sample molecules (M) form adducts (M + H⁺) with H⁺ in the reaction and are analysed by a mass spectrometer via select ion monitoring.
- The IA-MS method includes a Li⁺ attachment reaction chamber with a Li⁺ emitter and is coupled with a direct injection probe (DIP). The DIP is programmed to heat up to 350 °C to thermally desorb sample molecules. The thermally desorbed sample molecules (M) form adducts (M + Li⁺) with Li⁺ in the reaction chamber and those adducts are analysed by a mass spectrometer via select ion monitoring.

Therefore, target molecules with the same molecular weight such as DBP and DIBP, DEHP and Di-n-octyl phthalate (DNOP) are detected as sum peaks by TD-MS techniques.

The principle of phthalate detection by FT-IR can be referenced in Annex A.

These test methods are based on the concept of performance. Apparatus, sampling and calibration are specified in this document in relatively general terms. It is the responsibility of the user to document all procedures developed in the laboratory that uses the test methods described in this document. The user shall establish a written procedure for all cases denoted in the test methods described in this document by the term "work instructions". A flowchart is provided in Annex E as an example of how these methods can be used for screening.

5 HPLC-UV and TLC method

5.1 Reagents and materials

5.1.1 Reagents and materials of HPLC-UV method

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

- a) methanol (HPLC grade, purity greater than a volume fraction of 99,7 %);
- b) THF (HPLC grade, purity greater than a volume fraction of 99,7 %);
- c) ethanol (HPLC grade, purity greater than a volume fraction of 99,7 %);
- d) ultrapure water (HPLC grade);
- e) standard mixture solution or reference polymer materials as calibrants:
one contains approximately 1 000 mg/kg of phthalates.

NOTE Commercially available reference materials are listed in Annex D.

5.1.2 Reagents and materials of TLC method

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

- a) acetonitrile;
- b) methanol;
- c) standard mixture solution or reference polymer materials as calibrants:
one contains approximately 1 000 mg/kg of phthalates;

NOTE Commercially available reference materials are listed in Annex D.

5.2 Equipment, apparatus and tools

5.2.1 Equipment, apparatus and tools for HPLC-UV method

The following equipment shall be used for the analysis:

- a) high-performance liquid chromatography (HPLC) system equipped with a UV or PDA/UV detector, auto sampler, pump and column oven;
- b) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 1 g (0,1 mg);
- c) ultrasonic bath (capable of heating above 50 °C);

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

- d) cryogenic grinding or milling with liquid N₂ cooling.

The following items shall be used for the analysis:

- e) column;
- f) glass vials for HPLC-UV;
- g) glass vials for extraction (40 ml volume is recommended);
- h) volumetric flask;
- i) adjustable pipettes;
- j) paper filters, medium-fast filtration, general laboratory use.

NOTE The size of the required glass vial for HPLC depends on the instrument.

5.2.2 Equipment, apparatus and tools for TLC method

The following equipment shall be used for the analysis:

- a) ultrasonic bath (capable of heating above 60 °C);
- b) analytical balance (capable of measuring accurately to 0,000 1 g (0,1 mg));
- c) TLC plate (stationary phase C18, size 20 cm × 20 cm, cut in half to 20 cm × 10 cm);
- d) TLC developing chamber;
- e) UV lamp ($\lambda = 254$ nm, 2 units required);
- f) digital camera (with UV lens filter for ultraviolet adsorption as optional);
- g) clamp (for fixing UV lamps and a camera);
- h) desktop darkroom.

The following items shall be used for the analysis:

- a) glass vials for extraction (4 ml volume is recommended);
- d) capillary (capacity 1 µl);
- c) volumetric flask;
- d) adjustable pipettes or micro syringes;
- e) scissors or cutter knife.

5.3 Sampling

Unless otherwise specified in this document, the sampling procedure described in IEC 62321-2 shall be referred to.

All items used in the samples preparation for measurements shall be shown to be free of contamination, specific for the analytes of this TLC method. This means that all grinding materials, solvents, fluxes, etc. shall not contain detectable quantities of phthalates (DIBP, DBP, BBP, and DEHP).

Tools used in the handling of samples shall be chosen to minimize contamination by the analytes of this TLC test method as well as by any other elements or species. The procedures which will be used for cleaning different tools shall not introduce any contaminants.

5.4 Procedure

5.4.1 Procedure of HPLC-UV method

5.4.1.1 Sample preparation

5.4.1.1.1 General

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

5.4.1.1.2 Polymer sample

- a) Cryogenic grinding with liquid N₂ cooling is recommended to achieve a particle size under 1 mm.
- b) Weigh 150 mg ± 20 mg of the sample and transfer it into a glass vial for extraction. Record the mass to the nearest 0,1 mg.
- c) Transfer 5 ml of THF to the vial.
- d) Tightly cap the sample vial. Place it in an ultrasonic bath (50 °C) and sonicate for 60 min until the sample has dissolved. A small piece of adhesive tape may be used to prevent the cap from loosening due to vibration.
- e) After the sample is dissolved, allow the vial to cool to ambient temperature.
- f) Accurately add 10 ml of ethanol dropwise into the vial to precipitate the sample matrix.
- g) Allow the polymer to settle or filter the mixture through a paper filter made of hydrophilic polytetrafluoroethylene.

5.4.1.1.3 Standard solution

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

The standard mixture solutions of phthalates given in Table 1 are used for calibration. A reference polymer material which concentration is approximately 1 000 mg/kg can be used for preparing the standard stock solution. When using reference polymer materials, the standard mixture solution shall be prepared in accordance with 5.4.1.1.2.

Table 1 – Standard mixture solution concentrations

No.	DIBP	DBP	BBP	DEHP
1	10 µg/ml (equivalent to 1 000 mg/kg)			

5.4.1.2 Instrumental parameters

Different conditions can be necessary to optimize a specific HPLC-UV system to achieve effective determination of phthalates and meet the requirements of 5.7.1 (Quality assurance and control).

The following parameters given in Table 2 have been found suitable and are provided as an example. For every measurement the peaks for each phthalate shall be identified by the retention times with the standard stock solution. Deviation of retention times shall not exceed $\pm 5\%$ within a batch.

NOTE See Annex C for examples of chromatogram at suggested conditions.

Table 2 – Measurement conditions of HPLC-UV

Liquid (mobile) phase	95 % methanol / 5 % water (volume fraction)
Stationary (column) phase	C18 stationary phase, 150 mm in length and 4,6 mm in diameter, 5 μm particle size or equivalent
Measurement conditions	
Run time	15 min
Flow rate	1,0 ml/min
Wavelength	254 nm
Injection volume	10 μl
Column temperature	40 °C ± 2 °C
NOTE In the measurement conditions described in this Table 2, examples of retention time of each phthalate are for DIBP/DBP/BBP: 2,5 min to 3,5 min, for DEHP: 5,5 min to 6,0 min.	

5.4.1.3 Calibration

The HPLC-UV method shall be calibrated taking into account interference effects and any other effects that influence the determination of the peak area.

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

A slope of a one-point calibration curve is calculated by using Equation (1).

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

where

a is the slope of the calibration curve;

A is the peak area of each phthalate in the standard mixture solution or the extract of reference polymer material;

m is the absolute amount of each phthalate in the standard mixture solution or the extract of referenced polymer material (ng).

The calibration curve is specified by using Equation (2):

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

where

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

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

a is the slope of the calibration curve calculated by Equation (1).

5.4.2 Procedure of TLC method

5.4.2.1 Sample preparation

5.4.2.1.1 General

Sample preparation requires clean glassware (e.g. single use items) to avoid cross contamination. See Annex B for details of analysis by the TLC method.

5.4.2.1.2 Polymer sample

- Cut samples into 2 mm to 4 mm by scissors or a cutter knife.
- Weigh $250 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$ of the sample and transfer it into a glass vial for extraction. Record the mass to the nearest 0,1 mg.
- Transfer 0,5 ml of acetonitrile to the vial.
- Tightly cap the sample vial. Place it in an ultrasonic bath ($60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, setting beforehand) and sonicate for 60 min. A small piece of sealing tape may be used to prevent the cap from loosening due to vibration (Figure 1).

NOTE 1 If the amount of sample is limited, the weight of the sample can be reduced to 100 mg and the amount of solvent is reduced to 0,2 ml.

NOTE 2 If there is too much suspended solids and the supernatant liquid cannot be collected, the liquid is centrifuged to precipitate the suspended solids.



IEC

**Figure 1 – Polymer samples in glass vials with acetonitrile
(tightened with sealing tape)**

5.4.2.1.3 Standard solution

The standard mixture solutions of phthalates given in Table 3 are used for calibration.

A reference polymer material which concentration is approximately 1 000 mg/kg can be used for preparing the standard stock solution. When using reference polymer materials, the standard stock solution shall be prepared in accordance with 5.4.2.1.2.

Table 3 – Standard mixture solution concentrations

No.	DIBP	DBP	BBP	DEHP
1	2,5 mg/ml (equivalent to 1 000 mg/kg)			

5.4.2.2 Analysis procedure of TLC method

Different conditions can be necessary to optimize a specific TLC system to achieve effective determination of phthalates and meet the requirements of 5.7.2 (Quality assurance and control).

The following parameters given in Table 4 have been found suitable and are provided as an example. For every measurement, the peaks for each phthalate shall be identified by the retention factor values (R_f values) with the standard mixture solutions which should be spotted on each TLC plate. As DBP and DIBP cannot be separated, they are detected as one spot. Deviation of R_f values shall not be out of the range from $-0,02$ to $+0,05$ for DEHP, $\pm 0,02$ for BBP and the combination DBP + DIBP within a batch.

NOTE 1 The separation method by TLC, detection by image analysis, and re-measurement method when affected by coexisting substances are shown in Annex B as reference information.

NOTE 2 All or part of 5.4.2.2 can also be performed automatically by commercially available equipment.

NOTE 3 See Annex C for examples of chromatogram at suggested conditions.

Table 4 – Measurement conditions of TLC

TLC plate	Stationary phase; silica gel 60 RP-18F254s, Plate length: 10 cm
Liquid (mobile) phase	Acetonitrile
Apply amount of sample solution	1 $\mu\text{l} \times 5$ times
Apply amount of standard solution	1 $\mu\text{l} \times 1$ time
UV wavelength for detection	254 nm

5.4.2.3 Calibration

Calibration for TLC should be the same as for HPLC-UV (5.4.1.3).

The TLC method shall be calibrated taking into account interference effects and any other effects that influence the determination of the peak area.

To produce calibration straight lines, the peak area is plotted against the concentration (mg/kg) of each phthalate.

A slope of a one-point calibration curve is calculated by using Equation (3).

$$a = A / m \quad (3)$$

where

- a is the slope of the calibration curve;
- A is the peak area of each phthalate in the standard mixture solution or the extract of reference polymer material;
- m is the absolute amount of each phthalate in the standard mixture solution or the extract of referenced polymer material (ng).

The calibration curve is specified by using Equation (4):

$$y = ax \quad (4)$$

where

- y is the peak area of each phthalate in the sample;
- x is the absolute amount of each phthalate in the sample (ng);
- a is the slope of the calibration curve calculated by Equation (3).

5.5 Calculation of phthalates concentration

The concentration of each phthalate in the extracted sample can be calculated by using Equation (5):

$$c = y \times (1/a) \quad (5)$$

where

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

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

a is the slope of the calibration curve calculated by Equation (1);

The final concentration of each phthalate in the sample can be calculated by using Equation (6):

$$c_{\text{final}} = c \times v \times (1/M) \times 10^3 \quad (6)$$

where

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

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

v is the volume of extracted solvent (ml);

M is the weight of the sample (mg).

When the reference polymer material is used for preparing the standard stock solution, the final concentration of each phthalate in the sample is corrected by weight of the reference polymer material:

$$c'_{\text{final}} = c_{\text{final}} \times (M_{\text{cal}} / M) \quad (7)$$

where

c'_{final} is the corrected concentration of each phthalate in the sample (mg/kg);

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

M_{cal} is the weight of the reference polymer material (mg);

M is the weight of the sample (mg).

5.6 Precision

5.6.1 Precision of HPLC-UV method

When the values of three independent single test results, obtained using the same method on an identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table 5 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result obtained will not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international inter-laboratory study 3-4 (IIS 3-4) results in more than 5 % of cases.

When the values of three single test results, obtained using the same method on an identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited in Table 5 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result will not be greater than the reproducibility limit R deduced by statistical analysis of the international inter-laboratory study 3-4 (IIS 3-4) results in more than 5 % of cases.

Table 5 – IIS 3-4 Repeatability and reproducibility of HPLC-UV

Sample	Component	Mean value	Repeatability	Reproducibility
		\bar{x} mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
IIS3-4-A01	DIBP/DBP/BBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
	DEHP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS3-4-B02	DIBP/DBP/BBP	1 137	85	1 224
	DEHP	396	53	476
IIS3-4-C03	DIBP/DBP/BBP	2 326	169	1 873
	DEHP	869	50	836
IIS3-4-D04	DIBP/DBP/BBP	3 791	223	5 649
	DEHP	2 604	178	706
IIS3-4-E05	DIBP/DBP/BBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
	DEHP	262 470	10 190	81 717

See Annex G for supporting data.

5.6.2 Precision of TLC method

When the values of three independent single test results, obtained using the same method on an identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table 6 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result obtained will not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international inter-laboratory study 3-4 (IIS 3-4) results in more than 5 % of cases.

When the values of three single test results, obtained using the same method on an identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited in Table 6 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result will not be greater than the reproducibility limit R deduced by statistical analysis of the international inter-laboratory study 3-4 (IIS 3-4) results in more than 5 % of cases.

Table 6 – IIS 3-4 Repeatability and reproducibility of TLC

Sample	Component	Mean value \bar{x} mg/kg	Repeatability	Reproducibility
			r mg/kg	R mg/kg
IIS3-4-A01	DIBP/DBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
	BBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
	DEHP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS3-4-B02	DIBP/DBP	797	267	659
	BBP	337	194	488
	DEHP	347	188	310
IIS3-4-C03	DIBP/DBP	1 372	487	1 070
	BBP	821	133	215
	DEHP	774	157	696
IIS3-4-D04	DIBP/DBP	2 191	604	1 582
	BBP	2 074	392	1 476
	DEHP	2 490	361	3 331
IIS3-4-E05	DIBP/DBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
	BBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
	DEHP	32 537	4 548	63 838

See Annex E for a flowchart of DIBP, DBP, BBP and DEHP with the respective thresholds set at 1 000 mg/kg and Annex G for supporting data.

5.7 Quality assurance and control

5.7.1 Quality assurance and control of HPLC-UV method

5.7.1.1 Recalibration period and stability test

Frequent measurements of internal control samples and blank values ensure that the instrument is running properly.

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

A full recalibration is required at least each month of operation. Independent quality control standards are used to maintain the peak areas of each phthalate standard as quality control checks. Acceptable recovery rates for the independent quality control standards are 70 % to 130 % for qualitative samples.

5.7.1.2 Sensitivity

Instrumental sensitivity shall be confirmed by the S/N ratio of 1 µg/ml of phthalates. The confirmed S/N ratio should be greater than 10 for DEHP.

NOTE DEHP is not detected as a sum peak.

The reference solution is recommended as the sensitivity check sample.

A reference polymer material which concentration is approximately 100 mg/kg can be used for the sensitivity check. When using reference polymer materials, the sensitivity check solution shall be prepared in accordance with 5.4.1.1.2.

5.7.1.3 Blank test

5.7.1.3.1 Contamination from apparatus and tools

In the extraction process, unintended contamination of analytes from the apparatus (cap and septum of the vial) can occur. To ensure there is no contamination from the apparatus, a blank test which includes the whole extraction process shall be executed in advance. When the blank sample is analysed after extraction, the detected concentration of the analytes shall be equal to or lower than the MDL or LOD.

5.7.1.3.2 Carryover or cross-contamination from samples

Check of carryover or cross-contamination is particularly important when samples containing high levels of phthalates are analysed. If the instrument is contaminated by analytes, this will result in falsely elevated results.

The concentration producing carryover not less than the MDL (or LOD) in a sample sequence shall be confirmed in advance. When the concentration confirmed above is detected, blank samples should be analysed until the background level of each phthalate is decreased to a value less than the MDL (or LOD). Samples after the carryover should be re-analysed as necessary.

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

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

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

Weigh $150 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$ of the finely cut or powdered reference polymer material (approximately 1 000 mg/kg is recommended) and transfer it into a glass vial for extraction. Record the mass to the nearest 0,1 mg. Repeat this step six times.

Use the procedure (according to 5.4.1.1.2) to extract each of the samples and carry out the analysis accordingly.

Each phthalate shall have a calculated MDL of less than or equal to 300 mg/kg. If the calculated MDL for any of the phthalates is above these limits, the procedure, extraction and analysis shall be repeated for that phthalate.

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

5.7.2 Quality assurance and control of TLC method

5.7.2.1 Recalibration period and stability test

Frequent measurements of internal control samples and blank values ensure that the instrument is running properly.

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

A full recalibration is required at least each month of operation. Independent quality control standards are used to maintain the peak areas of each phthalate standard as quality control checks. Acceptable recovery rates for the independent quality control standards are 50 % to 150 % for qualitative samples.

5.7.2.2 Sensitivity

Instrumental sensitivity shall be confirmed by the S/N ratio of 1,25 mg/ml of phthalates. The confirmed S/N ratio should be greater than 3 for DEHP.

The reference solution is recommended as the sensitivity check sample.

NOTE DEHP is not detected as a sum peak.

5.7.2.3 Blank test

In the extraction process, unintended contamination of analytes from the apparatus (caps and septums of the vial) can occur. To ensure there is no contamination from the apparatus, a blank test which includes the whole extraction process shall be executed in advance. When the blank sample is analysed after extraction, the detected concentration of the analytes shall be equal to or lower than the MDL or LOD.

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

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

Weigh 250 mg \pm 10 mg of the finely cut or powdered reference polymer material (approximately 1 000 mg/kg is recommended) and transfer it into a glass vial for extraction. Record the mass to the nearest 0,1 mg. Repeat this step six times.

Use the procedure (according to 5.4.2.1.2) to extract each of the samples. Analyse accordingly.

Each phthalate shall have a calculated MDL of less than or equal to 300 mg/kg. If the calculated MDL for any of the phthalates is above these limits, the procedure, extraction and analysis shall be repeated for that phthalate.

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

5.8 Test report

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

6 TD-MS method

6.1 Reagents and materials

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

- a) dry N₂ or dry air;

NOTE 1 The required air depends on the instrument.

- b) reference polymer materials as calibrants:
one contains approximately 1 000 mg/kg of phthalates;
- c) blank polymer material (no phthalates shall be included).

NOTE 2 Commercially available reference materials are listed in Annex D.

6.2 Equipment, apparatus and tools

6.2.1 Equipment

The following equipment shall be used for the analysis:

- a) TD-MS:
 - 1) mass spectrometer equipped with an atmospheric pressure chemical ionization ion source (APCI-MS); or
 - 2) mass spectrometer capable of performing select ion monitoring and equipped with an ion attachment ion source (IA-MS).
- b) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 01 g (0,01 mg);

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

- c) cryogenic grinding or milling with liquid N₂ cooling.

6.2.2 Apparatus and tools

The following item shall be used for the analysis:

- a) sample pan.

NOTE The required sample pan size depends on the instrument.

6.3 Sampling

Unless otherwise specified in this document, the sampling procedure described in IEC 62321-2 shall be referred to.

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

All items used in the sample preparation for TD-MS measurements shall be free of contamination, specifically by the analytes of this TD-MS method. This means that all grinding materials, solvents, fluxes, etc. shall not contain detectable quantities of phthalates (DIBP, DBP, BBP, and DEHP).

Tools used in the handling of samples shall be chosen to minimize contamination by the analytes of this test method as well as by any other elements. The procedures which will be used for cleaning different tools shall not introduce any contaminants.

6.4 Procedure

6.4.1 Procedure of APCI-MS method

6.4.1.1 Sample preparation

6.4.1.1.1 Polymer sample

- a) Place approximately 0,2 mg of the cut or powdered sample into a pre-weighed sample pan using a micro spatula or tweezers.

NOTE The required sample amount depends on the instrument.

- b) Record the total weight of the pan with the sample in it to the nearest 0,01 mg and record the sample weight by subtracting the weight of the sample pan from the total weight.
- c) Place the sample pan into the instrument.

When the powdered sample is tested, ensure that the sample does not scatter and spill out e.g. by using a static eliminator.

6.4.1.1.2 Reference polymer materials

A reference polymer material (1 000 mg/kg) is recommended for the calibration and sensitivity check. A thinly stretched reference polymer sheet or film would be particularly convenient.

- a) Place approximately 0,2 mg of the reference polymer material into a pre-weighed sample pan using a micro spatula or tweezers.

NOTE 1 The required reference material amount depends on the instrument.

- b) Record the total weight of the pan with the sample in it to the nearest 0,01 mg and record the sample weight by subtracting the weight of the sample pan from the total weight.
- c) Place the sample pan into the instrument.

NOTE 2 When reference materials are not available, the following stock solutions are prepared.

- a) PVC solution: a PVC polymer using a suitable solvent such as THF is dissolved to a concentration of 50 mg/ml.
- b) Standard mixture solution: a standard mixture solution containing DIBP, DBP, BBP and DEHP at a concentration of 100 µg/ml is prepared.

6.4.1.2 Instrumental parameters

Different conditions can be necessary to optimize a specific APCI-MS system to achieve effective separation of each phthalate and meet the requirements of 6.7 (Quality assurance and control).

The following parameters have been found suitable and are provided as an example (see Table 7).

NOTE See Annex C for examples of mass spectrum at suggested conditions.

Table 7 – Measurement conditions of APCI-MS

Furnace temperature	330 °C	
Interface temperature	300 °C	
Sample heater temperature	Sample temperature. → (Max 153 °C /min) 230 °C (5 min 30 s hold)	
Ion source temperature	150 °C	
Ionization method	Ion attachment (H^+)	
Ionization voltage	3 000 V	
Pressure	0,3 MPa with dry N_2	
Scan range	20 m/z to 1 000 m/z	
Monitoring mass ion (m/z)	DIBP	205
	DBP	205
	BBP	313
	DEHP	391
Dwell time	100 ms	
Measurement time	7 min	

6.4.1.3 Calibration

The APCI-MS method shall be calibrated taking into account interference effects and any other effects that influence the determination of the peak area of the target ion.

To produce calibration straight lines, the peak area divided by the weight of the reference polymer material is plotted against the concentration (mg/kg) of each phthalate.

A slope of a one-point calibration curve is calculated by using Equation (8).

$$a = A / (M_{\text{cal}} \times C) \quad (8)$$

where

a is the slope of the calibration curve;

A is the peak area of each phthalate in the reference polymer material;

M_{cal} is the weight of the reference polymer material (mg);

C is the concentration of each phthalate in the reference polymer material (mg/kg).

The calibration curve is specified by using Equation (9):

$$y = ax \quad (9)$$

where

y is the peak area of each phthalate in the sample divided by the weight of the sample;

x is the concentration of each phthalate in the sample (mg/kg);

a is the slope of the calibration curve calculated by Equation (8).

6.4.2 Procedure of IA-MS method

6.4.2.1 Sample preparation

6.4.2.1.1 Polymer sample

- a) Place approximately 0,5 mg of the cut or powdered sample into a pre-weighed sample pan using a micro spatula or tweezers.

NOTE The required sample amount depends on the instrument.

- b) Record the total weight of the pan with the sample in it to the nearest 0,01 mg and record the sample weight by subtracting the weight of the sample pan from the total weight.
- c) Place the sample pan into the DIP and insert it into the instrument.

When a powdered sample is tested, ensure that the sample does not scatter and spill out e.g. by using a static eliminator.

6.4.2.1.2 Reference polymer materials

A reference polymer material (1 000 mg/kg) is recommended for the calibration and sensitivity check. A thinly stretched reference polymer sheet or film would be particularly convenient.

- a) Place approximately 0,5 mg of the reference polymer material into a pre-weighed sample pan using a micro spatula or tweezers.

NOTE 1 The required reference material amount depends on the instrument.

- b) Record the total weight of the pan with the sample in it to the nearest 0,01 mg and record the sample weight by subtracting the weight of the sample pan from the total weight.
- c) Place the sample pan into the DIP and insert it onto the instrument.

NOTE 2 When reference materials are not available, the following stock solutions are prepared.

- a) PVC solution: a PVC polymer using a suitable solvent such as THF is dissolved to a concentration of 50 mg/ml.
- b) Standard mixture solution: a standard mixture solution containing DIBP, DBP, BBP and DEHP at a concentration of 100 µg/ml is prepared.

6.4.2.2 Instrumental parameters

Different conditions can be necessary to optimize a specific IA-MS system to achieve effective separation of each phthalate and meet the requirements of 6.7 (Quality assurance and control).

The following parameters have been found suitable and are provided as an example (see Table 8).

NOTE See Annex C for examples of mass spectrum at suggested conditions.

Table 8 – Measurement conditions of IA-MS

Ion source temperature	220 °C	
DIP temperature	50 °C → (128 °C /min) 170 °C → (64 °C /min) → 300 °C (3 min hold)	
Ionization method	Ion attachment (Li ⁺)	
Pressure	25 Pa to 80 Pa with dry air or dry N ₂ (recommend pressure: 80 Pa)	
Scan condition	Mass range: 200 m/z to 600 m/z Cycle time: 3 s/scan	
SIM condition	Monitored ion (m/z)	
	DIBP	285
	DBP	285
	BBP	319
	DEHP	397
	DNOP	397
	DINP	425
	DIDP	452
Dwell time	200 ms	
Measurement time	6 min	

6.4.2.3 Calibration

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

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

- a) 5 µl of standard mixture solution (100 µg/ml) is injected into the sample pan;
- b) the solution is dried at room temperature.

The IA-MS method shall be calibrated taking into account interference effects and any other effects that influence the determination of the peak area of target ions.

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

A slope of a one-point calibration curve is calculated by using Equation (10).

$$a = A / m = A / (M_{\text{cal}} \times C) \quad (10)$$

where

- a is the slope of the calibration curve;
- A is the peak area of each phthalate in the reference polymer material;
- m is the absolute amount of each phthalate in the reference polymer material (ng);
- M_{cal} is the weight of the reference polymer material (mg);
- C is the concentration of each phthalate in the reference polymer material (mg/kg).

The calibration curve is specified by using Equation (11):

$$y = ax \quad (11)$$

where

- y is the peak area of each phthalate in the sample;
- x is the absolute amount of each phthalate in the sample (ng);
- a is the slope of the calibration curve calculated by Equation (10).

6.5 Calculation of phthalates concentration

The final concentration of each phthalate in the sample can be calculated by using Equation (12):

$$C_{\text{final}} = y \times (1/a) \times (1/M) \quad (12)$$

where

- C_{final} is the concentration of each phthalate in the sample (mg/kg);
- y is the peak area of each phthalate in the sample;
- a is the slope of the calibration curve calculated by Equation (8);
- M is the mass of the sample (mg).

NOTE Peak areas with the same molecular weight such as DIBP and DBP, DEHP and DNOP are detected as sum peaks. Therefore, C_{final} is calculated as the sum concentration of these phthalates.

6.6 Precision

When the values of three independent single test results, obtained using the same method on an 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 9 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result obtained will not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international inter-laboratory study 3-4 (IIS 3-4) results in more than 5 % of cases.

When the values of three single test results, obtained using the same method on an identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited in Table 9 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result will not be greater than the reproducibility limit R deduced by statistical analysis of the international inter-laboratory study 3-4 (IIS 3-4) results in more than 5 % of cases.

Table 9 – IIS 3-4 Repeatability and reproducibility of TD-MS

Sample	Component	Mean value \bar{x} mg/kg	Repeatability	Reproducibility
			r mg/kg	R mg/kg
IIS3-4-A01	DIBP/DBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
	BBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
	DEHP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS3-4-B02	DIBP/DBP	886	133	576
	BBP	428	91	286
	DEHP	384	63	302
IIS3-4-C03	DIBP/DBP	1 688	649	1 895
	BBP	614	135	638
	DEHP	1 654	527	2 339
IIS3-4-D04	DIBP/DBP	2 639	803	2 206
	BBP	2 468	976	2 404
	DEHP	4 969	1 503	4 470
IIS3-4-E05	DIBP/DBP	717	424	3 423
	BBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
	DEHP	140 635	34 168	297 933

See Annex E for a flowchart of DIBP, DBP, BBP and DEHP with respective threshold set at 1 000 mg/kg and Annex G for supporting data.

6.7 Quality assurance and control

6.7.1 Sensitivity

Instrumental sensitivity shall be confirmed by the S/N ratio of 50 ng phthalates. The confirmed S/N ratio should be greater than 10 for BBP.

NOTE 1 BBP is not detected as a sum peak.

A reference polymer material is recommended as the sensitivity check sample.

NOTE 2 When the required sample amount is 0,5 mg, approximately 0,5 mg of the cut or powdered reference polymer material (100 mg/kg) is put into the sample pan.

NOTE 3 The following procedure is also used to prepare the sensitivity check sample:

- a) 0,2 µl of standard mixture solution (100 µg/ml) is injected into the sample pan using a microlitre syringe;
- b) the solution is dried at room temperature.

6.7.2 Stability test

The timing of a system stability test in a sample sequence shall be determined in advance. Following the determined timing in a sample sequence, a reference polymer material (1 000 mg/kg) shall be analysed. The percent recovery of each phthalate shall be between 50 % and 150 %. If the percent recovery for any phthalate in the reference polymer material falls outside of this range, the analysis is stopped. All samples tested before the last successful stability test may be reported, but samples after the failing stability test shall be re-analysed after a corrective action (e.g. re-calibration).

NOTE 1 When the stability test is performed every 20 samples, the number of samples that ensure the stability in sequence does not need to be determined in advance.

NOTE 2 If the stability test fails repeatedly, a system maintenance can be necessary to return it to optimal operating conditions.

6.7.3 Blank test

Check of carryover or cross-contamination is particularly important when samples containing high levels of phthalates are analysed. If the instrument is contaminated by analytes, this will result in falsely elevated results.

The concentration producing carryover not less than the MDL (or LOD) in a sample sequence shall be confirmed in advance. When the concentration confirmed above is detected, blank samples should be analysed until the background level of each phthalate is decreased to a value less than the MDL (or LOD). Samples after the carryover should be re-analysed as necessary.

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

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

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

A reference polymer material (1 000 mg/kg) is recommended for the determination of the LOD or MDL. Place approximately 0,2 mg of the cut or powdered reference polymer material into the sample pan.

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

- a) 0,2 μ l of standard mixture solution (100 μ g/ml) is injected into the sample pan using a microlitre syringe;
- b) the solvent is dried at room temperature;
- c) the replicate samples are analysed.

Each phthalate shall have a calculated MDL of less than or equal to 300 mg/kg. If the calculated MDL for any of the phthalates is above these limits, the procedure and analysis shall be repeated.

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

6.8 Test report

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

Annex A (informative)

FT-IR method

A.1 Principle

The principle of phthalate detection by FT-IR relies on the presence of a limited number of specific bands in the infrared spectrum. The two most remarkable ones, which are present in most phthalates used as plasticisers are positioned at $1\ 580\text{ cm}^{-1}$ and $1\ 600\text{ cm}^{-1}$. These phthalates consist of an ortho-substituted aromatic ring.

FT-IR measurements can be performed in many different measurement modes:

- attenuated total reflection (ATR):
 - single bounce;
 - multi-bounce;
- transmission;
- reflection;
- transmission/reflection (via transmission measured via a reflecting surface);
- grazing incidence reflection (not applicable for quantification).

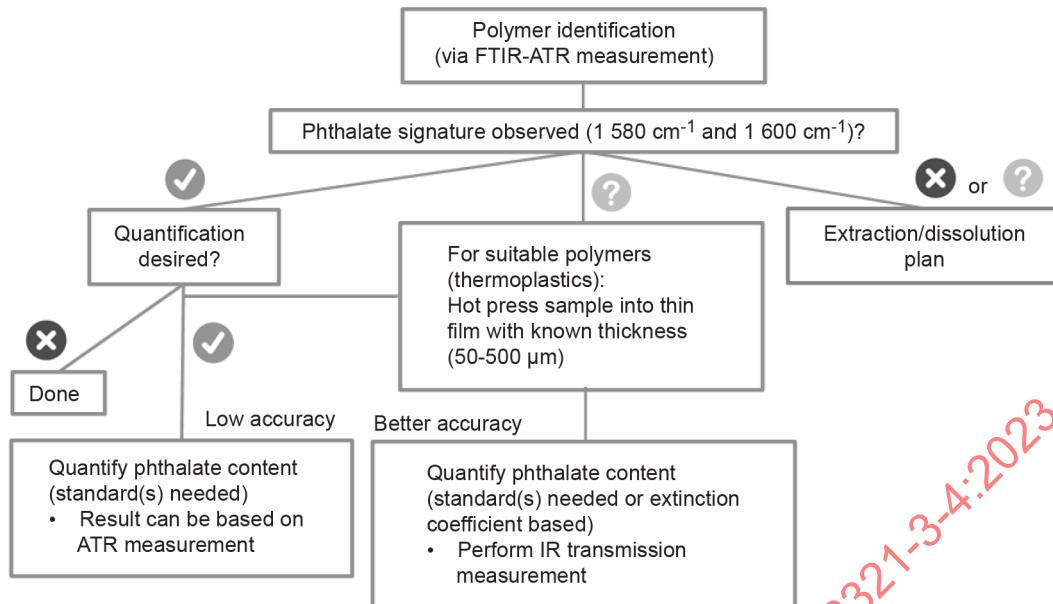
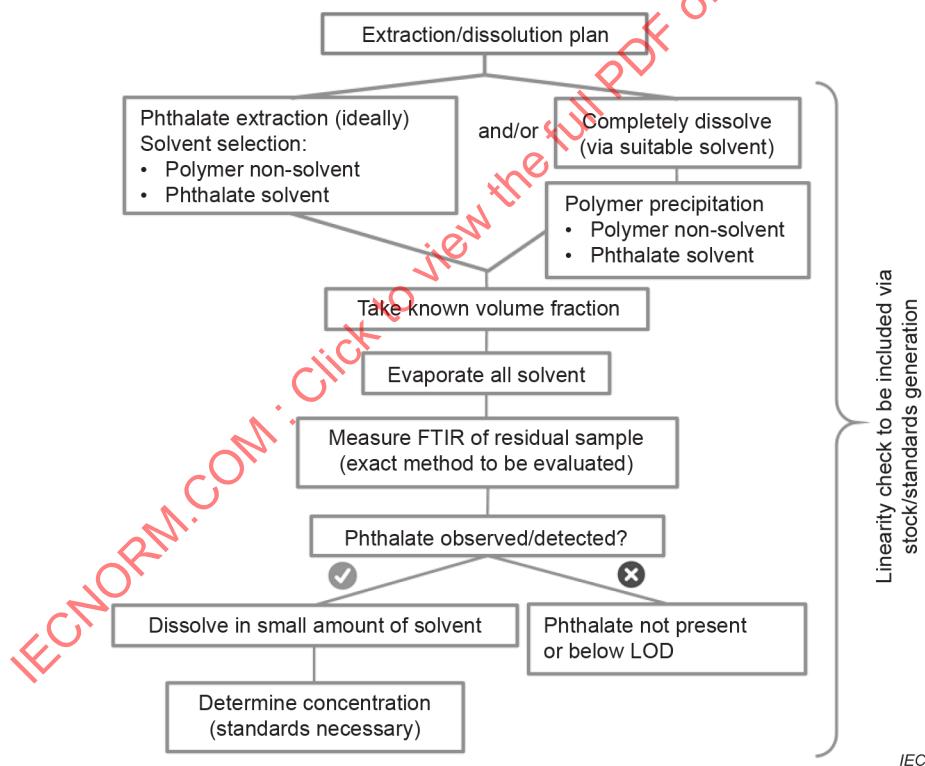
The direct detection of phthalates is often performed via the ATR method. In this method the sample under study is brought into contact with an infrared transmissive crystal. For solid samples this is realized by pressing the material onto the crystal. The method offers a clear advantage compared to other screening methods such as HPLC: It is fast (a spectrum is obtained within a minute), and there is no need for sample preparation.

However, the method is not 100 % conclusive for identification of a specific phthalate type and further data processing is necessary if quantification is desired. The matrix plays a dominant role in the determination of phthalates. In general, if the matrix is comprised of a large quantity of aromatic moieties, identification, let alone quantification, becomes challenging via the ATR method.

The ATR method discussed above is based on single bounce reflection, and is the most widely used method, given its applicability in many areas. Other ATR methods exist that offer increased sensitivity. They consist of a multi-bounce ATR crystal (long crystal) causing a plurality of passages, note that "passage" here means the number of times the evanescent wave extends from the crystal.

Next to ATR, transmission measurements can also be performed. In transmission, the Lambert-Beers' law directly applies. Then it is important that the layer thickness through which the transmission is recorded is known. For any given phthalate the amount of phthalate can be calculated based on the extinction coefficient of the bands at $1\ 580\text{ cm}^{-1}$ and $1\ 600\text{ cm}^{-1}$, assuming little to no interference from other compounds. Otherwise spectral contributions from the matrix can be minimized by subtraction. Advanced multivariate data analysis techniques such as PCR (principle component regression) can be applied.

The flow diagram for analysis of phthalates in polymers is shown in Figure A.1 and Figure A.2.

**Figure A.1 – Phthalate analysis in polymers (check)****Figure A.2 – Phthalate analysis in polymers with pre-treatment**

As shown in the flowchart (Figure A.1) the step towards quantification or qualification of phthalates starts with the identification of the polymer, which is performed via an ATR measurement. Sometimes the presence of phthalates is evident from the presence of the 1 580/1 600 cm⁻¹ doublet. For aromatic polymers the typical doublet can be interfered with the aromatic bands of the polymer. Spectra from the pure polymer can help the interpretation or support the hypothesis for the presence or absence of phthalates. If no signal of a phthalate is observed, it can mean that either the ATR method sensitivity is insufficient or that no phthalate is present.

A quick check (not shown in the flowchart) can be performed by putting a droplet of solvent suitable for phthalates (such as ethanol or isopropanol) over the plastic part. The contents in the droplet can be analysed via evaporation of the solvent on an ATR crystal and subsequent FT-IR analysis.

For rather high concentrations (single bounce) ATR can also be used for direct quantification (standard necessary). To increase the sensitivity for small concentrations of additives, but not to start with wet chemicals for extraction, the hot press method can be applied. The plastic part is then spread by heat into a film of material with a given thickness. Also a wedge or a step structure can be pressed in order to achieve a range of different thicknesses. Next an FT-IR measurement can be conducted in transmission. The thickness of the film should be selected or adjusted such as to transmit only a limited amount of radiation (but not too much to avoid saturation) in the wave number range suited for phthalates. Note that this method can only be used for thermoplastics. Examples of thermoplastics are: acrylic resin such as polymethyl methacrylate (PMMA), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), polyester (PE), polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), cellulose acetate, polytetrafluoroethylene (PTFE), nylon (polyamides), polylactic acid (PLA), polybenzimidazole (PBI), polycarbonate (PC), polyether sulfone (PES), polyoxymethylene (POM), polyether ether ketone (PEEK), polyetherimide (PEI), polyphenylene oxide (PPO), polyphenylene sulphide (PPS), polyvinyl chloride (PVC) and polyvinylidene fluoride (PVDF).

If the concentration of phthalates is limited or it is unclear if a phthalate is present the extraction or dissolution plan comes into play. The plan consists of two possible routes: extraction of the plastic part or complete dissolution of the plastic followed by polymer precipitation. Both routes require the mass of the plastic part to be known (or weighed).

A linearity check should be applied as solubility of short and longer phthalates will show huge differences. Also, the detection limit (LOD) in solvent should be determined for the different phthalates as longer phthalates will show a worse LOD. The linearity and the LOD can be checked using a calibration curve with stock or standard solutions of each phthalate. A calibration curve (or single point calibration) with stock or standard solutions of each phthalate will be used for phthalate quantification.

The FT-IR and ATR test methods follow a concept that is performance-based. Apparatus, sampling and calibration are specified in this document in relatively general terms. It is the responsibility of the user to document all procedures developed in the laboratory that uses the test method. The user shall establish a written procedure for all cases denoted in The FT-IR and ATR methods by the term "work instructions".

A.2 Reagents and materials

Chemicals which were used in carrying out the FT-IR analysis are:

- a) dichloromethane (DCM), for analysis, purity greater than 99,8 %;
- b) isopropyl alcohol (IPA), electronic MOS grade, purity greater than 99,8 %;
- c) tetrahydrofuran (THF), for HPLC, unstabilized, purity 99,8 %.

A.3 Apparatus

The following equipment was used for the analysis:

- a) vacuum concentrator;
- b) FT-IR for transmission/reflection measurements;
- c) FT-IR with ATR accessory;
- d) headspace vials with screw top and rounded bottom (volume 10 ml);
- e) microtubes (volume 1,5 ml).

A.4 Sampling

Small pieces of material were cut out from the samples.

A.5 Procedure

A.5.1 Sample preparation

A.5.1.1 Dissolution

This approach has the advantage that the complete phthalate package resides in the solvent, whereas when the part is extracted, there is a possibility that some regions of the plastic will not be accessed, even after milling, and therefore will not be extracted by the solvent. Dissolution requires a good solvent for the polymer (solvents and non-solvents for polymers can for example be found in the Polymer Handbook [4]). The dissolution process can take quite some time (especially if the part is not milled).

After dissolution, the polymer in the plastic shall be precipitated using a polymer non-solvent, and a phthalate solvent (such as a lower alcohol). From here the strategy will be similar to the extraction plan.

A.5.1.2 Extraction

The solvent used in the polymer precipitation process for the dissolution plan can also be used for the extraction.

After extraction a known volume fraction is retrieved, and from this fraction the solvent is completely evaporated.

Residual extraction may be used in combination with a horizontal ATR for the identification of additives or for quantification (which requires the amount of solvent to be known).

After complete evaporation the residuals are dissolved again in a known, small amount of solvent that hardly shows any evaporation (e.g. propylene carbonate). Now a measurement can be performed either in transmission or via the horizontal ATR module, which is referenced against one or more standards.

A.5.2 Instrumental parameters

Every FT-IR spectrum is recorded with 128 scans from $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ to 650 cm^{-1} and with a resolution of 4 cm^{-1} .

NOTE See Annex C for examples of spectrum at suggested conditions.

A.5.3 Calibration

The strength of the phthalate signal depends on the type of phthalate analysed.

To prevent under-estimation of a specific phthalate concentration it can be advantageous to base the amount of phthalate observed in a material on a calibration line generated from the largest molecular weight phthalate known to be commonly used, DIDP (MW = 446,66). If the type of phthalate present is unknown or cannot be resolved one can state that the concentration is "at most" the concentration linked to the calibration line. Supposing that only DMP (MW = 194,18) is present, the shortest phthalate available, the maximum degree of overestimation would be 2,3.

Standards which have been used for the investigation until now are:

- dimethyl phthalate (DMP), 99 %;
- diethyl phthalate (DEP), 99 %;
- diisobutyl phthalate (DIBP), 99 %.

A.6 Calculation of phthalates concentration

$$C(\text{sample}) = \frac{C(\text{standard}) \times PA(\text{sample})}{PA(\text{standard})} \quad (\text{A.1})$$

$$Wt \% = \frac{C(\text{sample}) \times V}{M} \times 100\% \quad (\text{A.2})$$

where

- C is the concentration of phthalates (mg/ml);
- PA is the peak area (FT-IR spectra);
- $Wt \%$ is the weight percentage of phthalates;
- V is the volume (ml);
- M is the mass of the weighted sample (mg).

A.7 Precision

When the values of three independent single test results, obtained using the same method on an identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table A.1 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result obtained will not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international inter-laboratory study 3-4 (IIS 3-4) results in more than 5 % of cases.

When the values of three single test results, obtained using the same method on an identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited in Table A.1 below, the absolute difference between the mean value of three test results and the test result will not be greater than the reproducibility limit R deduced by statistical analysis of the international inter-laboratory study 3-4 (IIS 3-4) results in more than 5 % of cases.

Table A.1 – IIS 3-4 Repeatability and reproducibility of FT-IR

Sample	Component	Mean value \bar{x} mg/kg	Repeatability	Reproducibility
			r mg/kg	R mg/kg
IIS3-4-A01	Phthalates	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS3-4-B02	Phthalates	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS3-4-C03	Phthalates	39 588	37 550	165 174
IIS3-4-D04	Phthalates	75 412	15 768	77 935
IIS3-4-E05	Phthalates	333 152	93 334	317 895

See Annex G for supporting data.

A.8 Quality assurance and control

The quality of the analysis can be ensured by analysing a reference polymer with a known amount of phthalates as a quality control (QC) sample with each analysis performed.

A.9 Test report

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-4:2023

Annex B (informative)

Details of analysis by TLC method

B.1 Separation by TLC

The separation procedure is as follows.

- Put solvent (acetonitrile) into the development chamber to a depth of approximately 1 cm and close the cover, then leave for more than 30 min for the solvent vapour to fill in the chamber.
- Prepare each TLC plate as follows: draw the start line at 2 cm from the lower side and the end line at 0,5 cm from the upper side. Draw the spot points at intervals of 1,5 cm and space 2,5 cm from the sides. Make the cut edge as the upper side of the TLC plate (Figure B.1).
- Apply 1 ml of the extracts at once by means of a capillary tube. Apply one point of the standard solution per one TLC plate. After drying the solvent of the applied extracts, apply 1 ml more of the extracts again on the same points. Repeat the application of the extracts 5 times (1 time for the standard solution).
- After confirmation that the extracts on the TLC plates have dried, put the TLC plates in the development chamber smoothly and close the cover quickly.
- Take out the TLC plates from the development chamber when the development solvent reaches the end line of the TLC plates.

NOTE The caps of the vials are kept closed to prevent volatilization of solvent in the vials, when the vials are not in use.

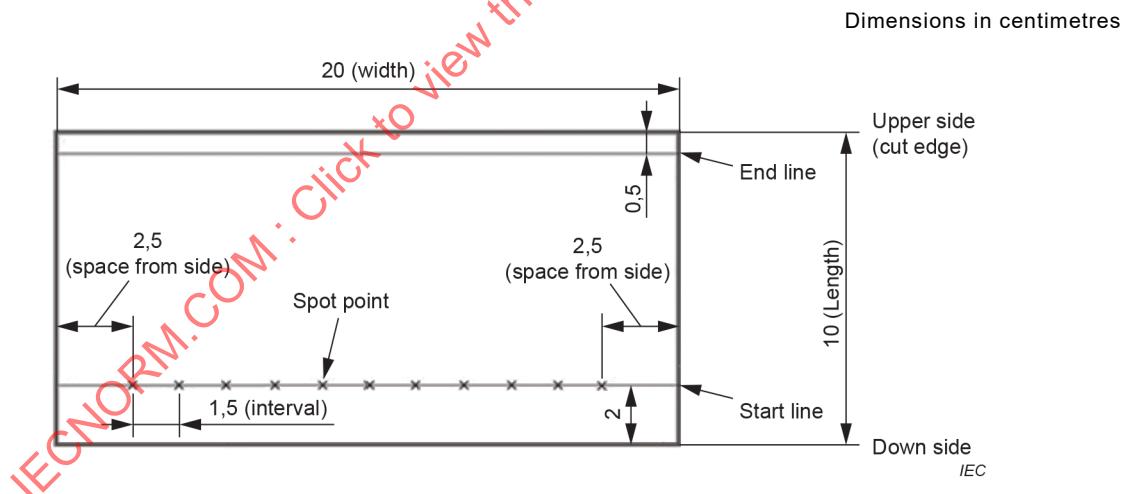


Figure B.1 – Usage of TLC plate (20 cm × 10 cm)

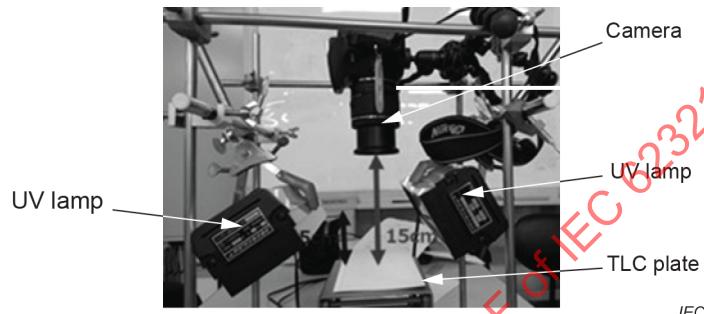
B.2 Detection by image analysis

The detection procedure by image analysis is as follows.

- After drying the solvent on the TLC plate, put the TLC plate in a dark place, such as a darkroom, and expose the TLC plate under UV light ($\lambda = 254$ nm) from the top. Set the UV lamp in order to expose light uniformly on the whole TLC plate. It is desirable to set the UV lamp about 5 cm above the plate and to set the camera about 15 cm above the plate. Further, it is desirable to set two UV lamps above both sides of the plate. An example of the photography set-up and conditions are shown in Figure B.2 and Table B.1.

Table B.1 – Conditions of photography

Distance from camera to TLC plate	Approx. 15 cm
Distance from UV lamps to TLC plate	Approx. 5 cm
Photographing mode	Manual
Flash	Not used
Aperture (Focus)	f/5,6
Exposure time	1/800 s
ISO speed	6 400
Filter	Used

**Figure B.2 – Set-up of camera-equipment for TLC (inside of darkroom)**

- b) Transfer the image data of the TLC plate to a PC. Convert the development patterns of samples and the standard on the image data to chromatograms by image analysis.
- c) Calculate the R_f value (reference factor value) by using Equation (B.1).

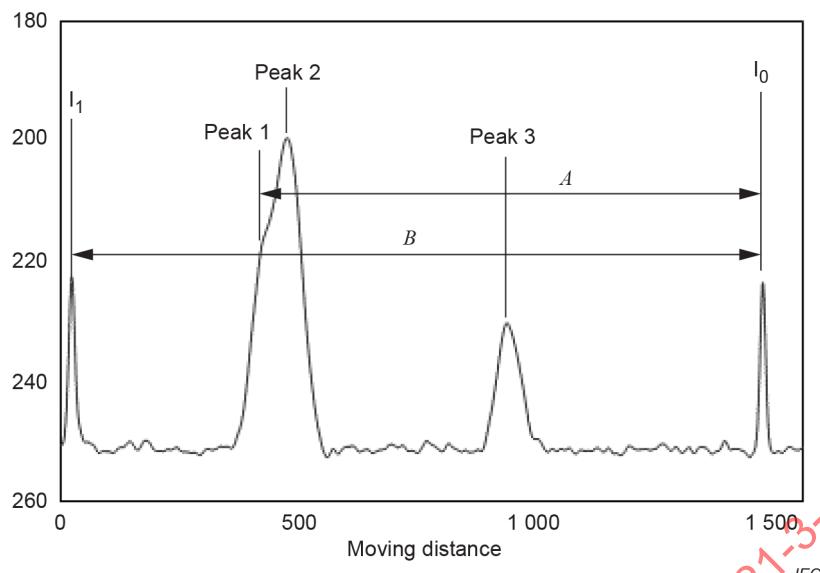
$$R_f = A / B \quad (\text{B.1})$$

where

A is the distance from the start point where the spot was applied to the centre of the separated spot;

B is the distance from the start point where the spot was applied to the end line of the development solvent;

R_f is the R_f value.

**Key**

I_0 start point where the spot was applied

I_1 end line of the development solvent

A distance from I_0 to the peak top

B distance from I_0 to I_1

Figure B.3 – TLC chromatogram

- d) In the case of detection spots within the limits of R_f values as shown in Table B.2, identify that the target phthalate is included in the sample (Take 0 for the R_f values of the target phthalates in the standard solution.). In the case where a broad peak outside the limit of DEHP's R_f overlaps with the range of DEHP's R_f or a peak is detected between the R_f values of 0,40 and 0,62, DEHP can be included. When the inclusion of DEHP is confirmed, re-measurement is required in accordance with Clause B.3.

Table B.2 – Range of R_f values of target phthalates

Target phthalates	R_f values (reference values)	Range of R_f values (the R_f values of the phthalates in the standard solution = 0)
BBP	0,77	$\pm 0,02$
DBP + DIBP	0,74	$\pm 0,02$
DEHP	0,41	-0,02 to +0,05

B.3 Re-measurement

The re-measurement procedure is as follows.

- a) In the case of a broad peak (e.g. large amount of DINP) overlapping with DEHP, methanol is used for the development solution (an example of re-measurement is shown in Figure B.4). Before re-measurement, acetonitrile in the development chamber should be removed completely. Apply the extracts on the TLC plate 3 times. As an alternative, a 20 cm long TLC plate is also used for re-measurement with acetonitrile as a development solution.

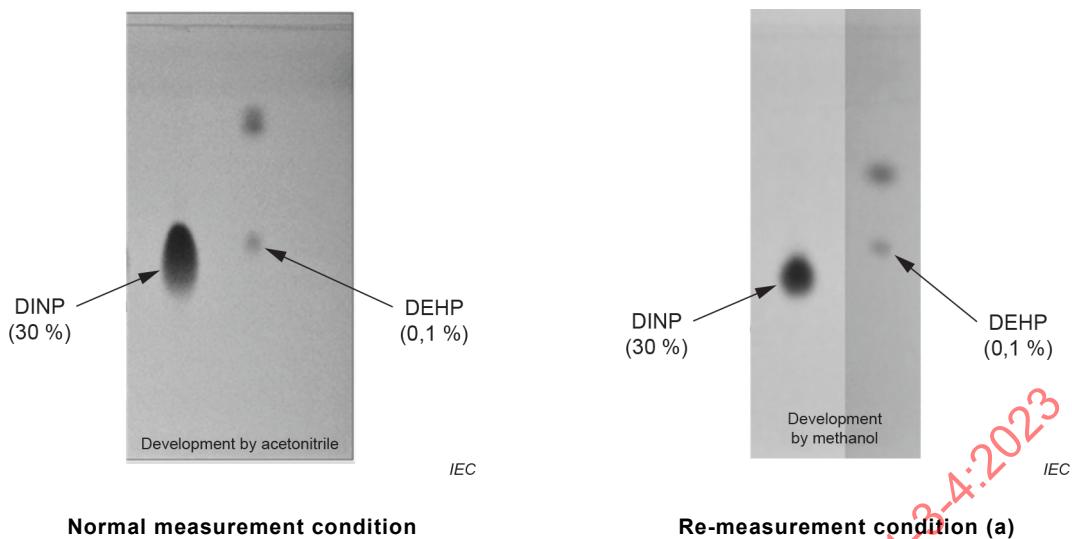


Figure B.4 – Separation by re-measurement conditions (in case of pattern a)

- b) In the case of a peak detection between the R_f values 0,40 and 0,62 (e.g. containing a large amount of DEHA: di(2-ethylhexyl) adipate, see Figure B.5), re-measurement should be performed by a standard addition method as follows. Apply the extract on two or more positions on a new TLC plate (e.g. positions A and B). Apply again the standard solution (x g/L DEHP concentration) on positions other than A. Then put the TLC plate in the development chamber with the acetonitrile solution. If R_f values of positions A and B match, it is judged that DEHP is detected. The concentration (y) of DEHP is calculated by using the formula shown in Figure B.6.

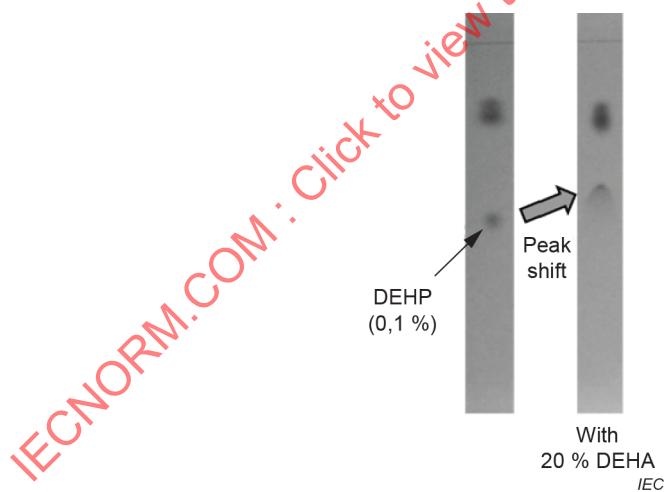


Figure B.5 – Peak shift affected by large amount of DEHA

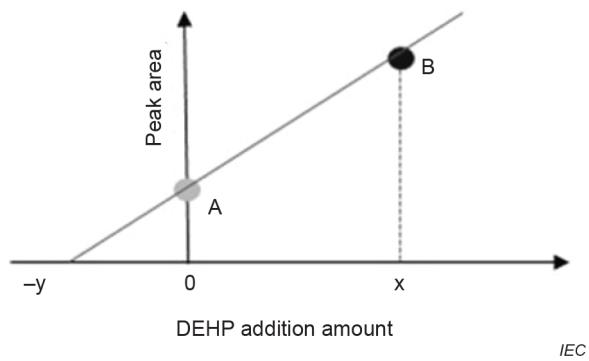


Figure B.6 – TLC re-measurement by standard addition method (in case of pattern b))

Annex C (informative)

Examples of spectrums and chromatograms at suggested conditions

C.1 FT-IR spectrum

The following spectrum was obtained by FT-IR analysis using the parameters described in Annex A. See Figure C.1.

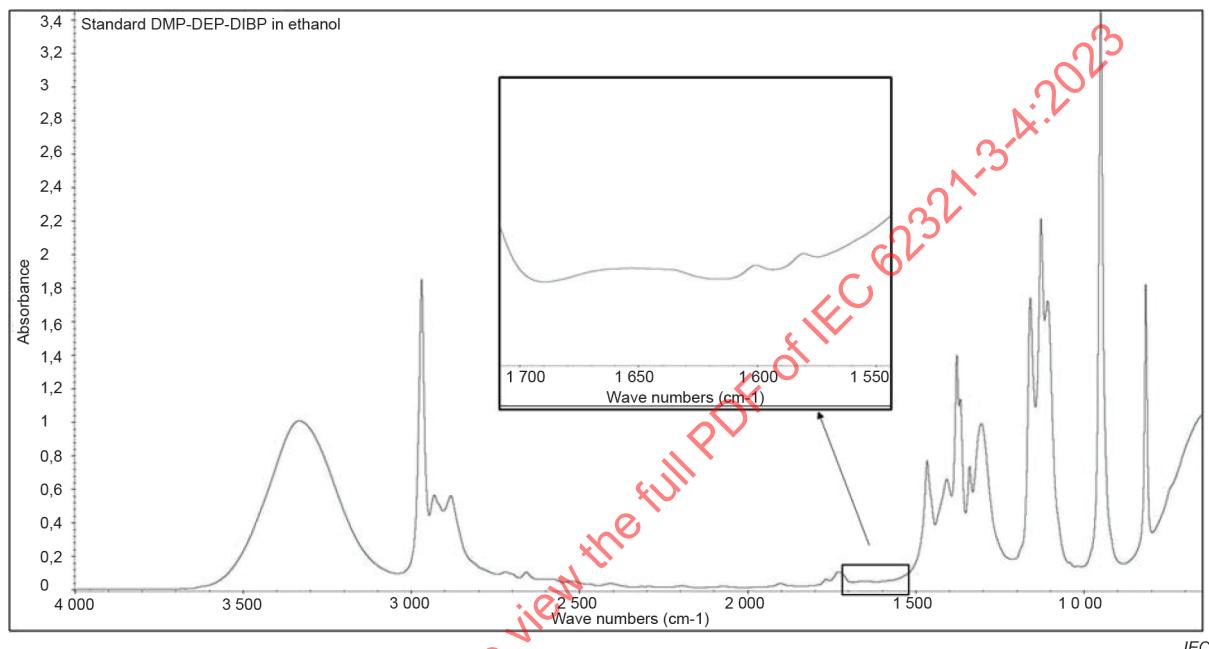


Figure C.1 – Spectrum of FT-IR

C.2 HPLC-UV chromatogram

The following chromatogram was obtained by HPLC analysis using the parameters described in 5.4.1. See Figure C.2.

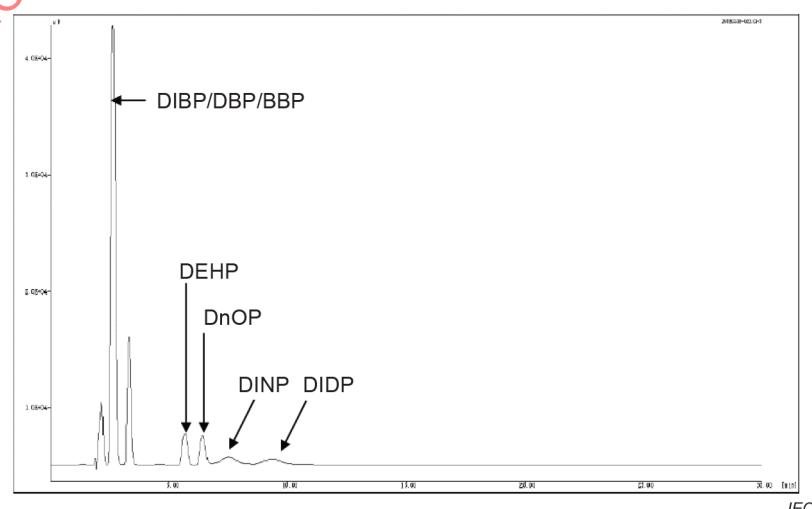


Figure C.2 – Chromatogram of HPLC-UV

C.3 TLC chromatogram

The following Figure C.3 and Figure C.4 were obtained by TLC analysis using the parameters described in 5.4.2.

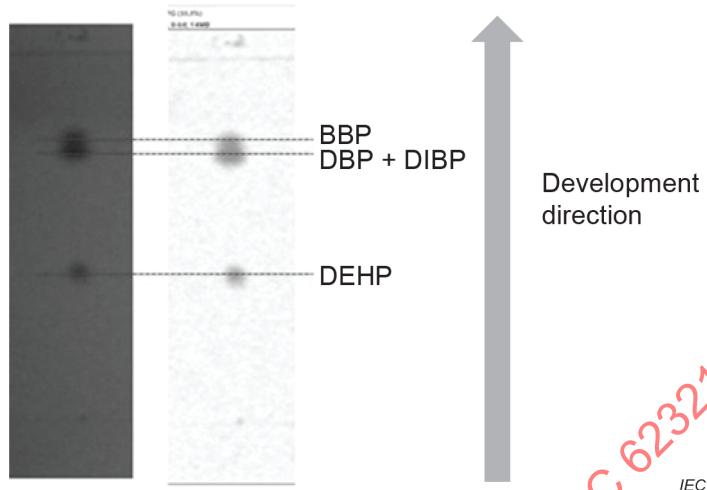
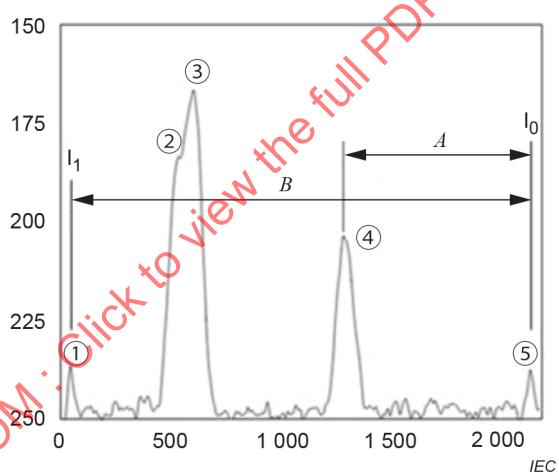


Figure C.3 – Developed TLC plate exposed to UV light of 254 nm



Key

- I₁(①) end line of the development solvent
- ② peak of BBP
- ③ peak of DBP + DIBP
- ④ peak of DEHP
- I₀ (⑤) start point where the spot was applied
- A distance from I₀ to the peak top
- B distance from I₀ to I₁

Figure C.4 – Image processed TLC chromatogram of Figure C.3

C.4 APCI-MS mass spectrum

The following mass spectrums were obtained by APCI-MS analysis using the parameters described in 6.4.1. See Figure C.5.

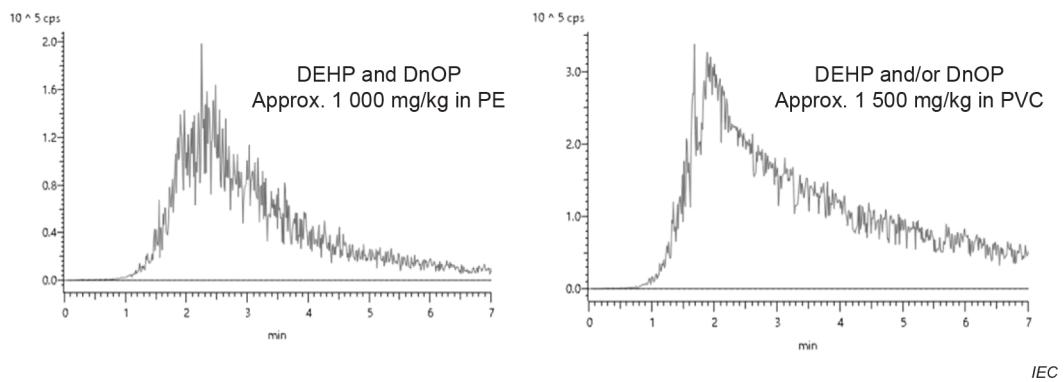


Figure C.5 – Mass spectrums of APCI-MS

C.5 IA-MS mass spectrum

The following mass spectrums were obtained by IA-MS analysis using the parameters described in 6.4.2. See Figure C.6.

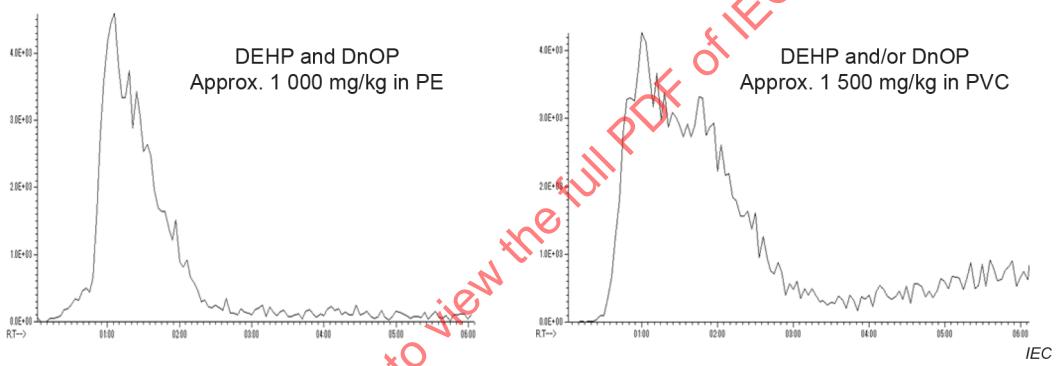


Figure C.6 – Mass spectrums of IA-MS

Annex D (informative)

Commercially available reference materials and solutions considered suitable for the suggested methods

Table D.1 shows reference materials considered suitable for the suggested methods.

Table D.1 – Example list of commercially available reference materials²

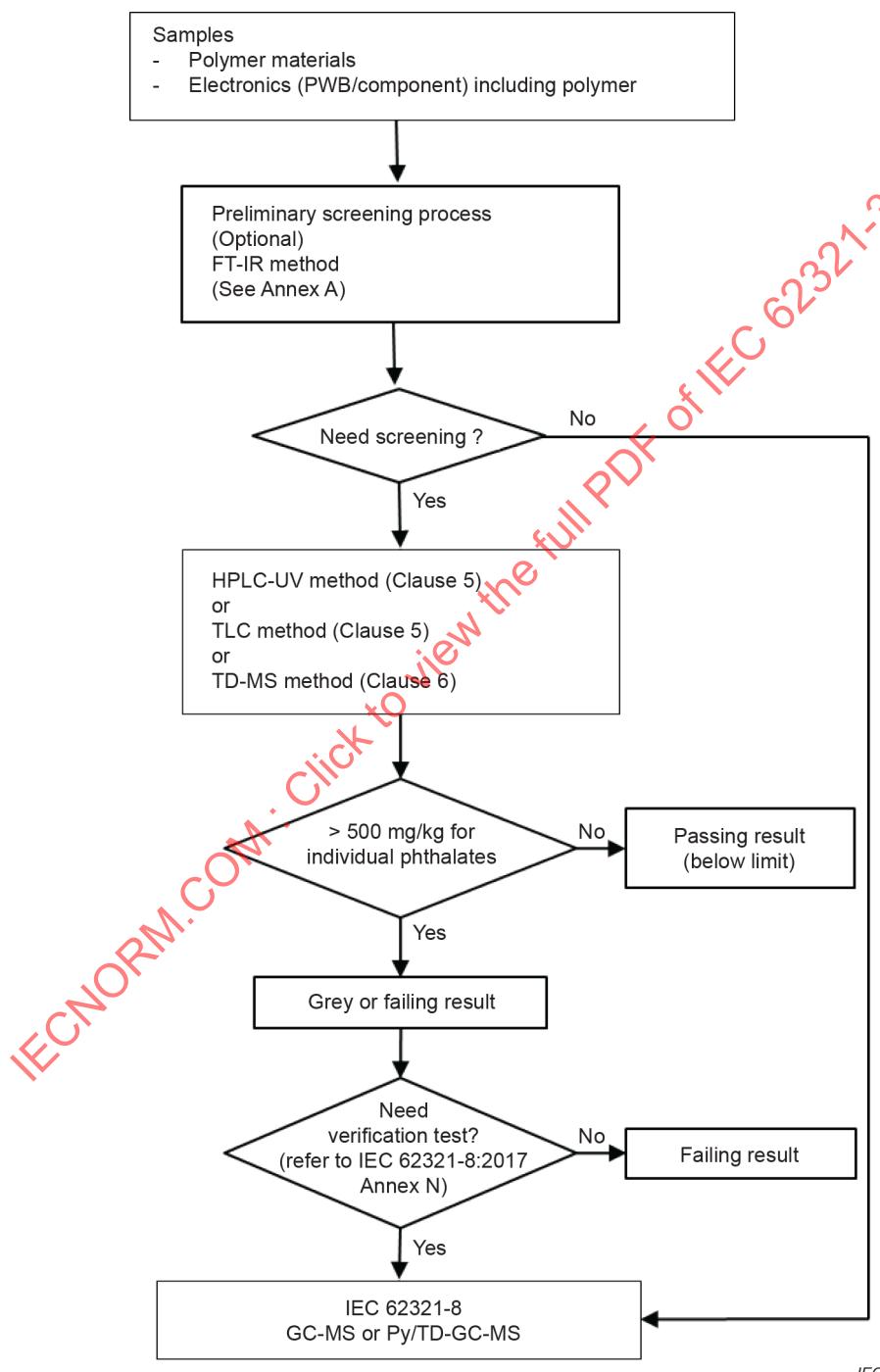
Product name	Specification	Manufacturer	Suitable method
NMIJ® CRM 8152-b	Pellet of PVC containing DBP, BBP, DEHP, DEP (diethyl phthalates) and DCHP (dicyclohexyl phthalate) with certified values. DIBP, DnOP, DIDP and DEHA (di-(2-ethylhexyl adipate) are also contained with the informational values.	National Metrology Institute of Japan	FT-IR, HPLC-UV, TLC, TD-MS
KTR® CRM 113-02-PT-002	Pellet of PS containing DBP, BBP, DEHP, DnOP, DMP (dimethyl phthalates) and DEP (diethyl phthalates).	Korea Testing & Research Institute	FT-IR, HPLC-UV, TLC, TD-MS
CRM SVO-STC-146 CRM SVO-STC-147 CRM SVO-STC-167 CRM SVO-STC-163-5 CRM SVO-STC-148	Sheet of PVC containing DIBP, DBP, BBP and DEHP at 0 mg/kg (SVO-STC-146), 100 mg/kg (SVO-STC-147), 300 mg/kg (SVO-STC-167), 500 mg/kg (SVO-STC-163-5) and 1 000 mg/kg (SVO-STC-148).	SPEX CertiPrep®, US	FT-IR, HPLC-UV, TLC, TD-MS
CRM SVO-STC-149 CRM SVO-STC-150 CRM SVO-STC-151	Sheet of PVC containing DIBP, DBP, BBP, DEHP, DnOP, DIDP and DINP at 0 mg/kg (SVO-STC-149), 100 mg/kg (SVO-STC-150) and 1 000 mg/kg (SVO-STC-151).	SPEX CertiPrep®, US	FT-IR, HPLC-UV, TLC, TD-MS
CRM PE-001	Powder of polyethylene containing DBP, BBP, DEHP, DnOP, DINP and DIDP, DMP (dimethyl phthalates) and DEP (diethyl phthalates).	SPEX CertiPrep®, US	FT-IR, HPLC-UV, TLC, TD-MS
CRM-PVC BLK	PVC purity 99 %.	SPEX CertiPrep®, US	FT-IR, HPLC-UV, TLC, TD-MS
S225-31003-91	Sheet of polyethylene containing DIBP, DBP, BBP, DEHP, DnOP, DINP and DIDP at 0 mg/kg, 100 mg/kg and 1 000 mg/kg.	Shimadzu Corp.	FT-IR, HPLC-UV, TLC, TD-MS
43540-100MG	Reference solution of DIBP (CAS No. 84-69-5).	SIGMA-ALDRICH	HPLC-UV, TLC
48559	Reference solution of DBP (CAS No. 84-74-2).	SIGMA-ALDRICH	HPLC-UV, TLC
442503	Reference solution of BBP (CAS No. 85-68-7).	SIGMA-ALDRICH	HPLC-UV, TLC
D201154-5ML	Reference solution of DEHP (CAS No. 117-81-7).	SIGMA-ALDRICH	HPLC-UV, TLC
Phthalate standard solution III (Product No. 34109-43)	Technical calibration mixture containing DBP, BBP, DEHP, DnOP, DINP and DIDP 100 µg/ml each in acetone.	KANTO CHEMICAL CO., INC.	HPLC-UV, TLC

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

Annex E (informative)

Flowchart of test methods

Figure E.1 provides a flowchart as an example of how each method included in this document (FT-IR, HPLC-UV, TLC, TD-MS) can be used for screening when the acceptability threshold for each DIBP, DBP, BBP and DEHP is set at 1 000 mg/kg.



Decision criteria are entity-based.

Figure E.1 – Flowchart for screening step and verification test step

Annex F (informative)

Commonly used phthalates

Examples of commonly used phthalates in products are given in Table F.1.

Table F.1 – Example list of commonly used phthalates in products

Name	Abbreviation	Uses	Products
Dimethyl phthalate	DMP	Primarily used as a solvent	Cosmetics, perfumes, creams, candles, shampoos
Diethyl phthalate	DEP	Primarily used as a solvent and fixative in fragrances	Cosmetics, perfumes, creams, candles, shampoos, pesticides
Dibutyl phthalate	DBP	Primarily used as a solvent	Cosmetics, perfumes, creams, candles, shampoos, adhesives, paints
Benzylbutyl phthalate	BBP	Used as a plasticizer for PVC and as a solvent	Vinyl flooring, sealants, adhesives, glues, car care products, exterior paint, food conveyor belts, food wrapping material, wallpapers, shower curtains, modelling clay
Dibutyl phthalate	DBP	Used as a plasticizer for PVC and rubber. Also used as solvent and fixative in paints and cosmetics	Latex adhesives, sealants, car care products, cosmetics, inks and dyes, pesticides, food wrapping materials, home furnishing, paints, clothing, and pharmaceutical coatings
Di-n-octyl phthalate	DOP	Primarily used as a plasticizer for PVC	Floorings, bottle cap liners, conveyor belts, garden hoses, modelling clay
Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	Primarily used as a plasticizer for PVC	Toys, shoes, clothing, medical devices (plastic tubing and intravenous storage bags), furniture, automobile upholstery, electronics, plumbing, floor tiles, modelling clay
Diisonyl phthalate	DINP	Primarily used as a plasticizer for PVC	Teethers, balls, spoons, toys, gloves, drinking straws, rubber, adhesives, ink, sealant, paint and lacquers, food packaging, clothes, shoes, car and public transport interior, flooring
Diisodecyl phthalate	DIDP	Primarily used as a plasticizer for PVC	Electrical cords, leather for car interiors and PVC flooring

Annex G
(informative)

Results of international inter-laboratory study 3-4 (IIS 3-4)

The results of the international inter-laboratory study 3-4 (IIS 3-4) are given in Table G.1, Table G.2, Table G.3 and Table G.4.

Table G.1 – Formulation of samples

Phthalates mg/kg	IIS3-4-A01	IIS3-4-B02	IIS3-4-C03	IIS3-4-D04	IIS3-4-E05
	RM (Reference material)	CRM (Certified reference material)	RM (Reference material)	CRM (Certified reference material)	RS (Real sample)
DIBP	-	505	1 000	-	unknown (low)
DBP	-	502	1 000	3 001	unknown (low)
BBP	-	506	1 000	3 004	unknown (low)
DEHP	-	503	1 000	3 003	unknown (high)
DnOP	-	-	1 000	3 003	unknown (low)
DINP	-	-	1 000	30 013	unknown (low)
DIDP	-	-	1 000	30 062	unknown (low)
DEP	-	-	-	3 008	unknown (low)
DMP	-	-	-	3 010	unknown (low)
DCHP	-	-	1 000	-	unknown (low)
Material type	PVC	PVC	PVC	PE	PVC

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-4:2023

Table G.2 – Statistical data for HPLC-UV

Sample	Component	\bar{x} mg/kg	v mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg
IIS3-4-A01	DIBP/DBP/BBP	44	0	19	7	21	99	278
IIS3-4-B02	DIBP/DBP/BBP	1 137	1 513	19	30	85	437	1 224
IIS3-4-C03	DIBP/DBP/BBP	2 326	3 000	16	60	169	669	1 873
IIS3-4-D04	DIBP/DBP/BBP	3 791	6 005	16	82	223	2 108	5 649
IIS3-4-E05	DIBP/DBP/BBP	42	unknown	19	2	7	104	292
IIS3-4-A01	DEHP	33	0	19	4	12	82	229
IIS3-4-B02	DEHP	396	503	19	19	53	170	476
IIS3-4-C03	DEHP	869	1 000	16	18	50	299	836
IIS3-4-D04	DEHP	2 604	3 003	16	64	178	252	706
IIS3-4-E05	DEHP	262 470	unknown	16	3 639	10 190	29 185	81 717

Key

- \bar{x} arithmetic mean value of test results
 v expected value
 n number of accepted test results
 $s(r)$ repeatability standard deviation
 r repeatability limit
 $s(R)$ reproducibility standard deviation
 R reproducibility limit

Table G.3 – Statistical data for TLC

Sample	Component	\bar{x} mg/kg	v mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg
IIS3-4-A01	DIBP/DBP	75	0	21	13	37	199	558
IIS3-4-B02	DIBP/DBP	797	1 007	21	95	267	235	659
IIS3-4-C03	DIBP/DBP	1 372	2 000	21	174	487	382	1 070
IIS3-4-D04	DIBP/DBP	2 191	3 001	21	216	604	565	1 582
IIS3-4-E05	DIBP/DBP	0	Unknown	21	0	0	0	0
IIS3-4-A01	BBP	81	0	21	42	117	143	400
IIS3-4-B02	BBP	337	506	18	69	194	174	488
IIS3-4-C03	BBP	821	1 000	18	47	133	77	215
IIS3-4-D04	BBP	2 074	3 004	18	140	392	527	1 476
IIS3-4-E05	BBP	112	Unknown	21	57	159	209	586
IIS3-4-A01	DEHP	12	0	21	15	41	34	94
IIS3-4-B02	DEHP	347	503	18	67	188	111	310
IIS3-4-C03	DEHP	774	1 000	12	56	157	248	696
IIS3-4-D04	DEHP	2 490	3 003	18	129	361	1 190	3 331
IIS3-4-E05	DEHP	32 537	unknown	21	1 624	4 548	22 799	63 838

Key

\bar{x} arithmetic mean value of test results
 v expected value
 n number of accepted test results
 $s(r)$ repeatability standard deviation
 r repeatability limit
 $s(R)$ reproducibility standard deviation
 R reproducibility limit

Table G.4 – Statistical data for TD-MS

Sample	Component	\bar{x} mg/kg	v mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg
IIS3-4-A01	DIBP/DBP	20	0	36	8	22	47	131
IIS3-4-B02	DIBP/DBP	886	1 007	32	48	133	206	576
IIS3-4-C03	DIBP/DBP	1 688	2 000	33	232	649	677	1 895
IIS3-4-D04	DIBP/DBP	2 639	3 001	36	287	803	788	2 206
IIS3-4-E05	DIBP/DBP	717	unknown	36	151	424	1 222	3 423
IIS3-4-A01	BBP	108	0	36	17	48	184	516
IIS3-4-B02	BBP	428	506	32	33	91	103	286
IIS3-4-C03	BBP	614	1 000	30	48	135	228	638
IIS3-4-D04	BBP	2 468	3 004	36	349	976	859	2 404
IIS3-4-E05	BBP	28	unknown	36	53	148	67	187
IIS3-4-A01	DEHP/DnOP	42	0	36	5	14	57	159
IIS3-4-B02	DEHP/DnOP	384	503	32	23	63	108	302
IIS3-4-C03	DEHP/DnOP	1 654	2 000	33	188	527	835	2 339
IIS3-4-D04	DEHP/DnOP	4 969	6 006	36	537	1 503	1 596	4 470
IIS3-4-E05	DEHP/DnOP	140 635	unknown	33	12 203	34 168	106 404	297 933

Key

\bar{x} arithmetic mean value of test results
 v expected value
 n number of accepted test results
 $s(r)$ repeatability standard deviation
 r repeatability limit
 $s(R)$ reproducibility standard deviation
 R reproducibility limit

Table G.5 – Statistical data for FT-IR

Sample	Component	\bar{x} mg/kg	v mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg
IIS3-4-A01	Phthalates	47 267	0	15	51 642	144 597	113 792	318 617
IIS3-4-B02	Phthalates	5 025	2 016	13	611	1 711	5 915	16 563
IIS3-4-C03	Phthalates	39 588	8 000	11	13 411	37 550	58 991	165 174
IIS3-4-D04	Phthalates	75 412	78 104	12	5 631	15 768	27 834	77 935
IIS3-4-E05	Phthalates	333 152	unknown	12	33 333	93 334	113 534	317 895

Key

\bar{x} arithmetic mean value of test results
 v expected value
 n number of accepted test results
 $s(r)$ repeatability standard deviation
 r repeatability limit
 $s(R)$ reproducibility standard deviation
 R reproducibility limit

Bibliography

- [1] 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)*
- [2] IEC Guide 108, *Guidelines for ensuring the coherence of IEC publications – Horizontal functions, horizontal publications and their application*
- [3] 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)*
- [4] Polymer Handbook 4th Edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, E .A. Gruke, WILEY, 2003
- [5] ISO/IEC Guide 98-3, *Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*
- [6] ISO 3696, *Water for analytical laboratory use – Specification and test methods*
- [7] ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*
- [8] KS M 1991-2011, *Determination of phthalates contents in polymer materials*
- [9] EN 14372:2004, *Child use and care articles – Cutlery and feeding utensils – Safety requirements and tests*
- [10] ASTM D 7083 – 04, *Standard Practice for Determination of Monomeric Plasticizers in Poly (Vinyl Chloride) (PVC) by Gas Chromatography*, 2004
- [11] ASTM D 2124 – 99 (Reapproved 2004), *Standard Test Method for Analysis of Component in Poly(Vinyl Chloride) Compounds Using an Infrared Spectrophotometric Technique*
- [12] Canadian Test Method C-34, *Determination of phthalates in polyvinyl chloride consumer products*, December 2006
- [13] CPSC-CH-C1001-09.1, *Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates*, March 3, 2009
- [14] Song, M. H., Cho, Cho, Y. D., Choe, E. K. and Myoung, Y.C., Study on verification of various national standards regarding phthalate testing in industrial products, *Anal. Sci. Technol.*, 2012, 25(3), 178-189
- [15] Maruyama, F., Fujimaki, S., Sakamoto, Y., Kudo, Y. and Miyagawa, H., Screening of phthalates in polymer materials by pyrolysis GC/MS, *Anal. Sci.*, 2015, 31, 3
- [16] Brčić Karačonji I, et al., Facts about phthalate toxicity in humans and their occurrence in alcoholic beverages, *Arh Hig Rada Toksikol*, 2017, 68(2):81-92
- [17] M. Oki, et al, *Electronics Goes Green 2012+ Abstract*, P. 12, 2012

- [18] Ohgaki M, Takeguchi Y, Okawa S and Namiki K., Screening analysis of RoHS directive hazardous substances (phthalate esters and bromodiphenyl ethers) by novel mass spectrometry using soft ionization, R. Soc. open sci., 2019, 6: 181469
 - [19] Rasika C. Torane, Gayatri S. Kamble, Asha A. Kale, Tushar V. Gadkari and Nirmala R. Deshpand, Quantification of Dioctyl phthalate from Ehretia laevis Roxb by HPTLC, J. Chem. Pharm. Res., 2011, 3(3):48-51
-

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-4:2023

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-4:2023

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	57
INTRODUCTION	59
1 Domaine d'application	60
2 Références normatives	61
3 Termes, définitions et abréviations	61
3.1 Termes et définitions	61
3.2 Abréviations	62
4 Principe	62
5 Méthodes HPLC-UV et CCM	63
5.1 Réactifs et matériaux	63
5.1.1 Réactifs et matériaux pour la méthode HPLC-UV	63
5.1.2 Réactifs et matériaux pour la méthode CCM	64
5.2 Matériel, appareillage et outils	64
5.2.1 Matériel, appareillage et outils pour la méthode HPLC-UV	64
5.2.2 Matériel, appareillage et outils pour la méthode CCM	64
5.3 Échantillonnage	65
5.4 Procédure	65
5.4.1 Procédure pour la méthode HPLC-UV	65
5.4.2 Procédure pour la méthode CCM	67
5.5 Calcul de la concentration de phtalates	69
5.6 Précision	70
5.6.1 Précision de la méthode HPLC-UV	70
5.6.2 Précision de la méthode CCM	71
5.7 Assurance qualité et contrôle de la qualité	72
5.7.1 Assurance qualité et contrôle de la qualité de la méthode HPLC-UV	72
5.7.2 Assurance qualité et contrôle de la qualité de la méthode CCM	73
5.8 Rapport d'essai	74
6 Méthode TD-MS	74
6.1 Réactifs et matériaux	74
6.2 Matériel, appareillage et outils	74
6.2.1 Matériel	74
6.2.2 Appareillage et outils	75
6.3 Échantillonnage	75
6.4 Procédure	75
6.4.1 Procédure pour la méthode APCI-MS	75
6.4.2 Procédure pour la méthode IA-MS	77
6.5 Calcul de la concentration de phtalates	79
6.6 Précision	79
6.7 Assurance qualité et contrôle de la qualité	80
6.7.1 Sensibilité	80
6.7.2 Essai de stabilité	81
6.7.3 Essai témoin	81
6.7.4 Limite de détection (LOD) ou limite de détection de la méthode (MDL) et limite de quantification (LOQ)	81
6.8 Rapport d'essai	82
Annexe A (informative) Méthode IR-TF	83

A.1	Principe	83
A.2	Réactifs et matériaux	85
A.3	Appareillage.....	86
A.4	Échantillonnage	86
A.5	Procédure	86
A.5.1	Préparation de l'échantillon	86
A.5.2	Paramètres de l'instrument	86
A.5.3	Étalonnage	87
A.6	Calcul de la concentration de phtalates.....	87
A.7	Précision.....	87
A.8	Assurance qualité et contrôle de la qualité.....	88
A.9	Rapport d'essai.....	88
Annexe B (informative)	Détails de l'analyse au moyen de la méthode CCM	89
B.1	Séparation par CCM	89
B.2	Détection par analyse d'images	89
B.3	Remesurage	92
Annexe C (Informative)	Exemples de spectres et de chromatogrammes dans les conditions proposées.....	94
C.1	Spectre IR-TF	94
C.2	Chromatogramme par HPLC-UV	94
C.3	Chromatogramme par CCM.....	95
C.4	Spectre de masse par APCI-MS.....	96
C.5	Spectre de masse par IA-MS	97
Annexe D (informative)	Matériaux/solutions de référence disponibles dans le commerce considérés comme adaptés aux méthodes proposées	98
Annexe E (informative)	Logigramme des méthodes d'essai.....	100
Annexe F (informative)	Phtalates couramment utilisés	101
Annexe G (informative)	Résultats de l'étude internationale interlaboratoire 3-4 (IIS 3-4)	102
Bibliographie.....	106	
Figure 1 – Échantillons de polymères mélangés à de l'acétonitrile dans des fioles en verre (fermées à l'aide d'un ruban d'étanchéité)	67	
Figure A.1 – Analyse des phtalates dans les polymères (contrôle)	84	
Figure A.2 – Analyse des phtalates dans les polymères avec prétraitement	84	
Figure B.1 – Utilisation de la plaque pour CCM (20 cm × 10 cm).....	89	
Figure B.2 – Configuration du matériel photographique pour la CCM (en chambre noire).....	90	
Figure B.3 – Chromatogramme par CCM	91	
Figure B.4 – Conditions de séparation par remesurage (dans le cas du modèle a)).....	92	
Figure B.5 – Déplacement de pic influencé par une grande quantité de DEHA	92	
Figure B.6 – Remesurage par CCM au moyen d'une méthode d'ajout d'un étalon (dans le cas du modèle b))	93	
Figure C.1 – Spectre IR-TF	94	
Figure C.2 – Chromatogramme par HPLC-UV	95	
Figure C.3 – Plaque pour CCM développée exposée à une lumière UV de 254 nm	95	
Figure C.4 – Chromatogramme par CCM de la Figure C.3 qui a subi un traitement d'image	96	

Figure C.5 – Spectre de masse par APCI-MS	96
Figure C.6 – Spectre de masse par IA-MS	97
Figure E.1 – Logigramme pour la procédure de détection et la procédure d'essai de vérification	100
 Tableau 1 – Concentration des solutions de mélange étalon	66
Tableau 2 – Conditions de mesurage par HPLC-UV	66
Tableau 3 – Concentration des solutions de mélange étalon	68
Tableau 4 – Conditions de mesurage par CCM	68
Tableau 5 – Répétabilité et reproductibilité IIS 3-4 de la méthode HPLC-UV	70
Tableau 6 – Répétabilité et reproductibilité IIS 3-4 de la méthode CCM	71
Tableau 7 – Conditions de mesurage par APCI-MS	76
Tableau 8 – Conditions de mesurage par IA-MS	78
Tableau 9 – Répétabilité et reproductibilité IIS 3-4 de la méthode TD-MS	80
Tableau A.1 – Répétabilité et reproductibilité IIS 3-4 de la méthode IR-TF	88
Tableau B.1 – Conditions de la prise de photographies	90
Tableau B.2 – Plage de valeurs <i>R_f</i> des phtalates cibles	91
Tableau D.1 – Liste d'exemples de matériaux de référence disponibles dans le commerce	98
Tableau F.1 – Liste d'exemples de phtalates couramment utilisés dans les produits	101
Tableau G.1 – Formulation des échantillons	102
Tableau G.2 – Données statistiques pour la méthode HPLC-UV	103
Tableau G.3 – Données statistiques pour la méthode CCM	104
Tableau G.4 – Données statistiques pour la méthode TD-MS	105
Tableau G.5 – Données statistiques pour la méthode IR-TF	105

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS
LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –**

Partie 3-4: Détection – Phtalates dans les polymères des produits électrotechniques par chromatographie en phase liquide à haute performance avec détecteur d'ultraviolets (HPLC-UV), par chromatographie sur couche mince (CCM) et par spectrométrie de masse par désorption thermique (TD-MS)

AVANT-PROPOS

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

L'IEC 62321-3-4 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
111/695/FDIS	111/701/RVD

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

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

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

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

INTRODUCTION

L'utilisation largement répandue des produits électrotechniques suscite une attention accrue concernant leur incidence sur l'environnement. Dans de nombreux pays du monde, ceci a conduit 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 62321-3-4 constitue une nouvelle partie de la série IEC 62321.

Des méthodes d'essai appropriées sont exigées pour faciliter la surveillance des teneurs en certaines substances dans les matériaux concernés. Confrontée à l'immense tâche qui consiste à soumettre à l'essai une multitude de matériels électriques et électroniques, l'industrie a adopté le concept de "détection" afin de réduire la quantité d'essais. Comme cela est défini en 3.1.10 de l'IEC 62321-1:2013, la détection est une "...procédure analytique utilisée pour déterminer la présence ou l'absence de substances dans la partie ou section représentative d'un produit, eu égard à la (aux) valeur(s) choisie(s) comme critère(s) de présence, d'absence ou d'essais supplémentaires". Exécutée préalablement à toute autre analyse d'essai du produit, la détection a pour principal objet de déterminer de manière rapide, efficace, peu coûteuse et préférentiellement de manière non destructive si le produit analysé:

- contient une substance donnée à une concentration nettement supérieure à la valeur admise comme référence et peut donc être rejeté pour cause de dépassement du seuil;
- contient une substance donnée à une concentration nettement inférieure à la valeur admise comme référence et peut donc être considéré comme étant au-dessous du seuil;
- contient une substance donnée à une concentration si proche de la valeur admise comme référence qu'après avoir pris en compte l'ensemble des erreurs de mesurage et des facteurs de sécurité possibles ainsi que l'incertitude de mesure, aucune décision concluante ne peut être prise quant à l'absence ou la présence de la substance considérée, ce qui peut conduire à la nécessité d'une mesure de suivi, telle qu'une autre analyse plus spécifique ou plus exacte.

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 traiter tous les problèmes de sécurité éventuels associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de mettre en place les pratiques adéquates en matière de sécurité et de santé, mais aussi d'assurer la conformité aux conditions réglementaires nationales.

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 3-4: Détection – Phtalates dans les polymères des produits électrotechniques par chromatographie en phase liquide à haute performance avec détecteur d'ultraviolets (HPLC-UV), par chromatographie sur couche mince (CCM) et par spectrométrie de masse par désorption thermique (TD-MS)

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC 62321 spécifie les procédures de détection du phtalate de di-isobutyle (DIBP), du phtalate de di-n-butyle (DBP), du phtalate de benzyle et de butyle (BBP) et du phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP) dans les polymères des produits électrotechniques par chromatographie en phase liquide à haute performance avec détecteur d'ultraviolets (HPLC-UV), par chromatographie sur couche mince (CCM) et par spectrométrie de masse par désorption thermique (TD-MS).

Les techniques de chromatographie en phase liquide à haute performance avec détecteur d'ultraviolets (HPLC-UV), de chromatographie sur couche mince (CCM) et de spectrométrie de masse par désorption thermique (TD-MS) sont décrites dans la partie normative du présent document. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est décrite dans les annexes informatives du présent document.

Les techniques de HPLC-UV et de CCM sont adaptées à la détection et à l'analyse semiquantitative du DIBP, du DBP, du BBP et du DEHP dans les polymères qui composent les produits électrotechniques à une concentration supérieure à 300 mg/kg.

Les techniques de TD-MS sont adaptées à la détection et à l'analyse semiquantitative du DIBP, du DBP, du BBP et du DEHP dans les polymères qui composent les produits électrotechniques à une concentration supérieure à 300 mg/kg.

La technique d'IR-TF décrite est adaptée à la détection préliminaire de la totalité des phtalates (DIBP, DBP, BBP, DEHP, etc.) dans les polymères qui composent les produits électrotechniques à une concentration supérieure à 50 000 mg/kg.

Ces méthodes d'essai ont été évaluées en soumettant aux essais des matériaux PE (polyéthylène) et PVC (polychlorure de vinyle) qui contiennent différents phtalates à une concentration comprise entre 500 mg/kg et 3 000 mg/kg, comme cela est décrit dans les parties normatives et informatives du présent document. L'utilisation des méthodes décrites dans le présent document pour des types de polymères, des composés de phtalates ou des plages de concentrations autres que ceux spécifiés ci-dessus n'a pas été expressément évaluée.

L'Annexe E contient un logigramme qui donne un exemple de la façon dont chaque méthode incluse dans le présent document peut être utilisée à des fins de détection. Les méthodes d'essai spécifiées dans le présent document diffèrent de celles de l'IEC 62321-8 [1]¹ dans la mesure où tous les phtalates qui entrent dans le présent domaine d'application ne sont pas séparés les uns des autres. Les combinaisons détectables sont DIBP + DBP + BBP et DEHP pour la technique de HPLC-UV, DIBP + DBP, BBP et DEHP pour les techniques de CCM et de TD-MS, et la totalité des phtalates pour la technique d'IR-TF. L'IR-TF est une technique analytique adaptée à la détection préliminaire lors de la première étape de détection des

¹ Les chiffres entre crochets renvoient à la Bibliographie

phtalates. Ces méthodes d'essai se caractérisent par une durée de mesurage plus courte par rapport à celles de l'IEC 62321-8, car tous les phtalates qui entrent dans le présent domaine d'application ne sont pas séparés les uns des autres.

NOTE Voir l'Annexe F pour connaître les phtalates couramment utilisés dans les produits.

Le présent document a le statut d'une publication horizontale conformément au Guide 108 de l'IEC [2].

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 62321-2:2021, *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 <https://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>

3.1.1 détectio

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

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

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

3.1.2 semiquantitatif

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

[SOURCE: IEC 62321-6:2015, 3.1.1 [3]]

3.1.3

éталон

référence d'étalonnage

substance sous forme solide ou liquide qui contient une ou plusieurs concentrations connues et stables d'un ou de plusieurs analytes, utilisée pour établir la réponse des instruments (courbe d'étalonnage) en fonction de la ou des concentrations de l'analyte ou des analytes

3.2 Abréviations

ACN	acétonitrile
APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization)	ionisation chimique à pression atmosphérique
APCI-MS (Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry)	spectrométrie de masse par ionisation chimique à pression atmosphérique
BBP (Benzyl Butyl Phthalate)	phtalate de benzyle et de butyle
CRM (Certified Reference Material)	matériau de référence certifié
DBP (Di-n-Butyl Phthalate)	phtalate de di-n-butyle
DEHP (Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate)	phtalate de bis(2-éthylhexyle)
DIBP (Di-Isobutyl Phthalate)	phtalate de di-isobutyle
DIP (Direct Injection Probe)	sonde d'injection directe
DNOP (Di-N-Octyl Phthalate)	phtalate de di-n-octyl
IR-TF (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HPLC-UV (High Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detector)	chromatographie en phase liquide à haute performance avec détecteur d'ultraviolets
IA-MS (Ion Attachment Mass Spectrometry)	spectrométrie de masse à attachement d'ions
CCM	chromatographie sur couche mince
IS (Internal Standard)	étalon interne
LOD (Limit Of Detection)	limite de détection
LOQ (Limit Of Quantification)	limite de quantification
MDL (Method Detection Limit)	limite de détection de la méthode
MS (Mass Spectrometry)	spectrométrie de masse
PVC (Polyvinyl Chloride)	polychlorure de vinyle
QC (Quality Control)	contrôle de la qualité
SIM (Selected Ion Monitoring)	détection d'ions sélective
TD-MS (Thermal Desorption Mass Spectrometry)	spectrométrie de masse par désorption thermique
THF	tétrahydrofurane

4 Principe

Dans la méthode HPLC-UV, le DIBP, le DBP, le BBP et le DEHP sont déterminés en procédant à une extraction par ultrasons suivie d'une séparation par chromatographie en phase liquide et d'une détection d'ultraviolets. Compte tenu du chevauchement des pics du DIBP, du DBP et du BBP, l'occurrence des pics donne uniquement des informations qualitatives quant à la possible présence de DIBP et/ou de DBP et/ou de BBP.

La méthode CCM et la méthode HPLC font partie des méthodes de chromatographie en phase liquide et peuvent être réalisées à l'aide d'instruments simples. Dans la méthode CCM, le DIBP, le DBP et le DEHP contenus dans le polymère sont séparés par CCM après leur extraction par

ultrasons et sont détectés par analyse des images après avoir été photographiés sous une lumière UV. Le DIBP et le DBP sont détectés sous forme de pics de somme, car il est difficile de les séparer par CCM.

Les techniques de TD-MS utilisent un système de désorption thermique directement associé à la spectrométrie de masse avec des systèmes d'ionisation comme l'ionisation chimique à pression atmosphérique ou l'attachement d'ions afin de détecter la présence de DIBP, de DBP, de BBP et de DEHP dans les polymères. Cette méthode permet l'analyse directe d'un échantillon de polymère sans processus de prétraitement. Par exemple:

- la méthode APCI-MS implique une source d'ions qui attache des ions H⁺ aux molécules cibles au moyen d'une décharge par effet couronne sous pression atmosphérique et est associée à un four dont la température est stabilisée à 330 °C ainsi qu'à un dispositif de chauffage d'échantillon. Le dispositif de chauffage d'échantillon est programmé pour atteindre une température de 230 °C en vue de procéder à la désorption thermique de molécules de l'échantillon. Les molécules de l'échantillon désorbées thermiquement (M) forment des produits d'addition (M + H⁺) avec H⁺ dans la réaction, lesquels sont analysés par un spectromètre de masse au moyen de la détection d'ions sélective;
- la méthode IA-MS implique une chambre de réaction d'attachement de Li⁺ avec émetteur de Li⁺, et est associée à une sonde d'injection directe (DIP). La DIP est programmée pour atteindre une température de 350 °C en vue de procéder à la désorption thermique des molécules de l'échantillon. Les molécules de l'échantillon désorbées thermiquement (M) forment des produits d'addition (M + Li⁺) avec Li⁺ dans la chambre de réaction, lesquels sont analysés par un spectromètre de masse au moyen de la détection d'ions sélective.

Par conséquent, les molécules cibles qui ont la même masse moléculaire, comme le DBP, le DIBP, le DEHP et le phtalate de di-n-octyl (DNOP), sont détectées sous forme de pics de somme par les techniques de TD-MS.

Le principe de la détection des phtalates par IR-TF peut être consulté à l'Annexe A.

Ces méthodes d'essai reposent sur le principe de performance. L'appareillage, l'échantillonnage et l'étalonnage sont spécifiés dans le présent document de manière relativement générale. Il incombe à l'utilisateur de documenter l'ensemble des procédures élaborées dans le laboratoire qui applique les méthodes d'essai décrites dans le présent document. L'utilisateur doit établir une procédure écrite pour tous les cas désignés dans les méthodes d'essai décrites dans le présent document en utilisant le terme "consignes d'emploi". L'Annexe E fournit un logigramme qui indique comment ces méthodes peuvent être utilisées pour la détection.

5 Méthodes HPLC-UV et CCM

5.1 Réactifs et matériaux

5.1.1 Réactifs et matériaux pour la méthode HPLC-UV

Tous les produits chimiques suivants doivent être soumis à l'essai de contamination et de vérification des valeurs témoins avant utilisation:

- a) méthanol (qualité HPLC, d'une pureté supérieure à une fraction volumique de 99,7 %);
- b) THF (qualité HPLC, d'une pureté supérieure à une fraction volumique de 99,7 %);
- c) éthanol (qualité HPLC, d'une pureté supérieure à une fraction volumique de 99,7 %);
- d) eau ultrapure (qualité HPLC);
- e) solution de mélange étalon ou matériaux polymères de référence comme étalons: contiennent chacun environ 1 000 mg/kg de phtalates.

NOTE Les matériaux de référence disponibles dans le commerce sont répertoriés à l'Annexe D.

5.1.2 Réactifs et matériaux pour la méthode CCM

Tous les produits chimiques suivants doivent être soumis à l'essai de contamination et de vérification des valeurs témoins avant utilisation:

- a) acétonitrile;
- b) méthanol;
- c) solution de mélange étalon ou matériaux polymères de référence comme étalons: contiennent chacun environ 1 000 mg/kg de phtalates.

NOTE Les matériaux de référence disponibles dans le commerce sont répertoriés à l'Annexe D.

5.2 Matériel, appareillage et outils

5.2.1 Matériel, appareillage et outils pour la méthode HPLC-UV

Le matériel suivant doit être utilisé pour l'analyse:

- a) système de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) équipé d'un détecteur UV ou PDA/UV, d'un échantillonneur automatique, d'une pompe et d'un four à colonne;
- b) balance d'analyse avec une exactitude de mesure de 0,000 1 g (0,1 mg);
- c) bain à ultrasons (capable de chauffer jusqu'à une température supérieure à 50 °C).

Il convient d'utiliser le matériel suivant pour la préparation de l'échantillon, si nécessaire:

- d) broyeur cryogénique ou refroidissement par de l'azote liquide.

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- e) colonne;
- f) fioles en verre pour la HPLC-UV;
- g) fioles en verre pour l'extraction (un volume de 40 ml est recommandé);
- h) flacon volumétrique;
- i) pipettes réglables;
- j) filtres en papier, à filtration moyenne/rapide, pour usage général en laboratoire.

NOTE La taille exigée de la fiole en verre pour la HPLC dépend de l'instrument.

5.2.2 Matériel, appareillage et outils pour la méthode CCM

Le matériel suivant doit être utilisé pour l'analyse:

- a) bain à ultrasons (capable de chauffer jusqu'à une température supérieure à 60 °C);
- b) balance d'analyse avec une exactitude de mesure de 0,000 1 g (0,1 mg);
- c) plaque pour CCM (phase stationnaire C18, de dimensions 20 cm × 20 cm, réduite de moitié à 20 cm × 10 cm);
- d) chambre de développement CCM;
- e) lampe UV ($\lambda = 254$ nm, 2 pièces exigées);
- f) appareil photographique numérique (avec, en option, filtre UV pour absorber les ultraviolets);
- g) pince (pour fixer les lampes UV et un appareil photographique);
- h) chambre noire de bureau.

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) fioles en verre pour l'extraction (un volume de 4 ml est recommandé);

- b) capillaire (capacité de 1 µl);
- c) flacon volumétrique;
- d) pipettes réglables ou microseringues;
- e) ciseaux ou lame de cutter.

5.3 Échantillonnage

Sauf spécification contraire dans le présent document, la procédure d'étalonnage de l'IEC 62321-2 doit être consultée.

Il doit être démontré qu'aucun des éléments utilisés dans la préparation des échantillons pour les mesurages n'est contaminé, en particulier par les analytes de la méthode CCM. Cela signifie qu'aucun des produits abrasifs, des solvants, des fondants, etc. ne doit contenir de quantité détectable de phtalates (DIBP, DBP, BBP et DEHP).

Les outils utilisés pour la manipulation des échantillons doivent être choisis de manière à réduire le plus possible la contamination par les analytes de la méthode d'essai CCM, ainsi que par tout autre élément ou espèce. Les procédures utilisées pour nettoyer les différents outils ne doivent introduire aucun contaminant.

5.4 Procédure

5.4.1 Procédure pour la méthode HPLC-UV

5.4.1.1 Préparation de l'échantillon

5.4.1.1.1 Généralités

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

5.4.1.1.2 Échantillon de polymère

- a) Un broyage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide est recommandé pour obtenir une taille de particule inférieure à 1 mm.
- b) Peser $150 \text{ mg} \pm 20 \text{ mg}$ d'échantillon et le transvaser dans une fiole en verre pour l'extraction. Enregistrer la masse à 0,1 mg près.
- c) Transvaser 5 ml de THF dans la fiole.
- d) Fermer la fiole d'échantillon en serrant bien le bouchon. La placer dans un bain à ultrasons (50°C) et la soumettre aux ultrasons pendant 60 min jusqu'à dissolution de l'échantillon. Un petit morceau de ruban adhésif peut être utilisé pour empêcher le bouchon de se desserrer sous l'effet des vibrations.
- e) Après la dissolution de l'échantillon, laisser refroidir la fiole à température ambiante.
- f) Ajouter exactement 10 ml d'éthanol goutte à goutte dans la fiole pour précipiter la matrice d'échantillon.
- g) Laisser reposer le polymère ou filtrer le mélange à travers un filtre en papier composé de polytétrafluoroéthylène hydrophile.

5.4.1.1.3 Solution étalon

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

Les solutions de mélange étalon des phtalates indiquées dans le Tableau 1 sont utilisées pour l'étalonnage. Un matériau polymère de référence dont la concentration est d'environ 1 000 mg/kg peut être utilisé pour la préparation de la solution mère étalon. Lorsque des matériaux polymères de référence sont utilisés, la solution de mélange étalon doit être préparée conformément au 5.4.1.1.2.

Tableau 1 – Concentration des solutions de mélange étalon

N°	DIBP	DBP	BBP	DEHP
1	10 µg/ml (ce qui équivaut à 1 000 mg/kg)	10 µg/ml (ce qui équivaut à 1 000 mg/kg)	10 µg/ml (ce qui équivaut à 1 000 mg/kg)	10 µg/ml (ce qui équivaut à 1 000 mg/kg)

5.4.1.2 Paramètres de l'instrument

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système HPLC-UV spécifique de manière à mesurer efficacement les phtalates et satisfaire aux exigences spécifiées en 5.7.1 (Assurance qualité et contrôle de la qualité).

Les paramètres indiqués dans le Tableau 2 suivant ont été jugés appropriés et sont fournis à titre d'exemple. Pour chaque mesure, les pics de chaque phtalate doivent être identifiés au moyen des temps de rétention avec la solution mère étalon. L'écart des temps de rétention ne doit pas dépasser $\pm 5\%$ au sein d'un même lot.

NOTE Voir l'Annexe C pour des exemples de chromatogrammes dans les conditions proposées.

Tableau 2 – Conditions de mesurage par HPLC-UV

Phase liquide (mobile)	95 % de méthanol / 5 % d'eau (fraction volumique)
Phase stationnaire (colonne)	phase stationnaire C18, 150 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre, taille de particule de 5 µm ou équivalente
Conditions de mesurage	
Temps d'exécution	15 min
Débit	1,0 ml/min
Longueur d'onde	254 nm
Volume d'injection	10 µl
Température de la colonne	40 °C \pm 2 °C
NOTE Dans les conditions de mesurage décrites dans ce Tableau 2, les exemples de temps de rétention de chaque phtalate sont compris entre 2,5 min et 3,5 min pour le DIBP/DBP/BBP et entre 5,5 min et 6,0 min pour le DEHP.	

5.4.1.3 Étalonnage

La méthode HPLC-UV doit être étalonnée en tenant compte des effets d'interférence et de tout autre effet qui influence la détermination de la surface des pics.

Pour produire les droites d'étalonnage, la surface des pics est représentée graphiquement en fonction de la masse absolue (ng) de chaque phtalate.

Une pente d'une courbe d'étalonnage à un point est calculée à l'aide de l'Équation (1).

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

où

- a est la pente de la courbe d'étalonnage;
- A est la surface des pics de chaque phtalate dans la solution de mélange étalon ou l'extrait du matériau polymère de référence;
- m est la masse absolue de chaque phtalate dans la solution de mélange étalon ou l'extrait du matériau polymère de référence (ng).

La courbe d'étalonnage est déterminée à l'aide de l'Équation (2):

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

où

- y est la surface des pics de chaque phtalate dans l'échantillon;
- x est la masse absolue de chaque phtalate dans l'échantillon (ng);
- a est la pente de la courbe d'étalonnage calculée à l'aide de l'Équation (1).

5.4.2 Procédure pour la méthode CCM

5.4.2.1 Préparation de l'échantillon

5.4.2.1.1 Généralités

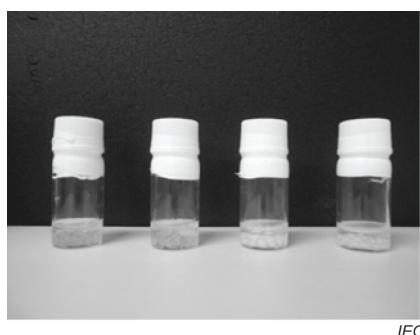
La préparation de l'échantillon exige des accessoires en verre propres (par exemple, des éléments à usage unique) pour éviter une contamination croisée. Voir l'Annexe B pour plus d'informations sur l'analyse au moyen de la méthode CCM.

5.4.2.1.2 Échantillon de polymère

- a) Couper les échantillons en morceaux de 2 mm à 4 mm avec des ciseaux ou une lame de cutter.
- b) Peser $250 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$ d'échantillon et le transvaser dans une fiole en verre pour l'extraction. Enregistrer la masse à 0,1 mg près.
- c) Transvaser 0,5 ml d'acétonitrile dans la fiole.
- d) Fermer la fiole d'échantillon en serrant bien le bouchon. La placer dans un bain à ultrasons ($60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, paramétré préalablement) et la soumettre aux ultrasons pendant 60 min. Un petit morceau de ruban d'étanchéité peut être utilisé pour empêcher le bouchon de se desserrer sous l'effet des vibrations (Figure 1).

NOTE 1 Si la quantité d'échantillon est limitée, la masse de l'échantillon peut être réduite à 100 mg et la quantité de solvant est réduite à 0,2 ml.

NOTE 2 Si les matières solides en suspension sont trop nombreuses et que le liquide surnageant ne peut pas être recueilli, le liquide est centrifugé afin de précipiter les matières solides en suspension.



IEC

Figure 1 – Échantillons de polymères mélangés à de l'acétonitrile dans des fioles en verre (fermées à l'aide d'un ruban d'étanchéité)

5.4.2.1.3 Solution étalon

Les solutions de mélange étalon des phtalates indiquées dans le Tableau 3 sont utilisées pour l'étalonnage.

Un matériau polymère de référence dont la concentration est d'environ 1 000 mg/kg peut être utilisé pour la préparation de la solution mère étalon. Lorsque des matériaux polymères de référence sont utilisés, la solution mère étalon doit être préparée conformément au 5.4.2.1.2.

Tableau 3 – Concentration des solutions de mélange étalon

N°	DIBP	DBP	BBP	DEHP
1	2,5 mg/ml (ce qui équivaut à 1 000 mg/kg)	2,5 mg/ml (ce qui équivaut à 1 000 mg/kg)	2,5 mg/ml (ce qui équivaut à 1 000 mg/kg)	2,5 mg/ml (ce qui équivaut à 1 000 mg/kg)

5.4.2.2 Procédure d'analyse pour la méthode CCM

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système CCM spécifique de manière à mesurer efficacement les phtalates et satisfaire aux exigences spécifiées en 5.7.2 (Assurance qualité et contrôle de la qualité).

Les paramètres indiqués dans le Tableau 4 suivant ont été jugés appropriés et sont fournis à titre d'exemple. Pour chaque mesure, les pics de chaque phtalate doivent être identifiés au moyen du facteur de rétention (valeurs R_f) avec les solutions de mélange étalon qu'il convient de repérer sur chacune des plaques pour CCM. Étant donné que le DBP et le DIBP ne peuvent pas être séparés, ils sont détectés simultanément. Dans un lot, tout écart par rapport aux valeurs R_f doit rester compris dans une plage de -0,02 à +0,05 pour le DEHP et de ±0,02 pour le BBP et la combinaison DBP + DIBP.

NOTE 1 La méthode de séparation par CCM, la détection par analyse d'images et la méthode de remesurage en cas d'influence de substances coexistantes sont décrites à l'Annexe B en tant qu'informations de référence.

NOTE 2 Tout ou partie de la procédure décrite en 5.4.2.2 peut également être réalisée automatiquement avec du matériel disponible dans le commerce.

NOTE 3 Voir l'Annexe C pour des exemples de chromatogrammes dans les conditions proposées.

Tableau 4 – Conditions de mesurage par CCM

Plaque pour CCM	Phase stationnaire; gel de silice 60 RP-18F254s Longueur de la plaque: 10 cm
Phase liquide (mobile)	Acétonitrile
Appliquer une quantité de la solution d'échantillon	1 µl × 5 fois
Appliquer une quantité de la solution étalon	1 µl × 1 fois
Longueur d'onde des UV pour la détection	254 nm

5.4.2.3 Étalonnage

Il convient que l'étalonnage pour la CCM soit le même que pour la HPLC-UV (5.4.1.3).

La méthode CCM doit être étalonnée en tenant compte des effets d'interférence et de tout autre effet qui influence la détermination de la surface des pics.

Pour produire les droites d'étalement, la surface des pics est représentée graphiquement en fonction de la concentration (mg/kg) de chaque phtalate.

Une pente d'une courbe d'étalonnage à un point est calculée à l'aide de l'Équation (3).

$$a = A / m \quad (3)$$

où

- a est la pente de la courbe d'étalonnage;
- A est la surface des pics de chaque phtalate dans la solution de mélange étalon ou l'extrait du matériau polymère de référence;
- m est la masse absolue de chaque phtalate dans la solution de mélange étalon ou l'extrait du matériau polymère de référence (ng).

La courbe d'étalonnage est déterminée à l'aide de l'Équation (4):

$$y = ax \quad (4)$$

où

- y est la surface des pics de chaque phtalate dans l'échantillon;
- x est la masse absolue de chaque phtalate dans l'échantillon (ng);
- a est la pente de la courbe d'étalonnage calculée à l'aide de l'Équation (3).

5.5 Calcul de la concentration de phtalates

La concentration de chaque phtalate dans l'échantillon extrait peut être calculée à l'aide de l'Équation (5):

$$c = y \times (1/a) \quad (5)$$

où

- c est la concentration de chaque phtalate dans l'échantillon extrait ($\mu\text{g}/\text{ml}$);
- y est la surface des pics de chaque phtalate dans l'échantillon;
- a est la pente de la courbe d'étalonnage calculée à l'aide de l'Équation (1).

La concentration finale de chaque phtalate dans l'échantillon peut être calculée à l'aide de l'Équation (6):

$$c_{\text{final}} = c \times v \times (1/M) \times 10^3 \quad (6)$$

où

- c_{final} est la concentration de chaque phtalate dans l'échantillon (mg/kg);
- c est la concentration de chaque phtalate dans l'échantillon extrait ($\mu\text{g}/\text{ml}$);
- v est le volume de solvant extrait (ml);
- M est la masse de l'échantillon (mg).

Lorsque le matériau polymère de référence est utilisé pour préparer la solution mère étalon, la concentration finale de chaque phtalate contenu dans l'échantillon est corrigée selon la masse du matériau polymère de référence:

$$c'_{\text{final}} = c_{\text{final}} \times \left(M_{\text{cal}} / M \right) \quad (7)$$

où

- c'_{final} est la concentration corrigée de chaque phtalate dans l'échantillon (mg/kg);
 c_{final} est la concentration de chaque phtalate dans l'échantillon (mg/kg);
 M_{cal} est la masse du matériau polymère de référence (mg);
 M est la masse de l'échantillon (mg).

5.6 Précision

5.6.1 Précision de la méthode HPLC-UV

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans le même laboratoire et par le même opérateur à l'aide du même matériel pendant une courte durée, se situent dans la plage des valeurs moyennes indiquées dans le Tableau 5 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essai et le résultat d'essai obtenu ne dépasse pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 3-4 (IIS 3-4) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans des laboratoires différents et par des opérateurs différents à l'aide de matériels différents, se situent dans la plage des valeurs indiquées dans le Tableau 5 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essais et le résultat d'essai ne dépasse pas la limite de reproductibilité R déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 34 (IIS 3-4) dans plus de 5 % des cas.

Tableau 5 – Répétabilité et reproductibilité IIS 3-4 de la méthode HPLC-UV

Échantillon	Composant	Valeur moyenne \bar{x} mg/kg	Répétabilité r mg/kg	Reproductibilité R mg/kg
IIS3-4-A01	DIBP/DBP/BBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
	DEHP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
IIS3-4-B02	DIBP/DBP/BBP	1 137	85	1 224
	DEHP	396	53	476
IIS3-4-C03	DIBP/DBP/BBP	2 326	169	1 873
	DEHP	869	50	836
IIS3-4-D04	DIBP/DBP/BBP	3 791	223	5 649
	DEHP	2 604	178	706
IIS3-4-E05	DIBP/DBP/BBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
	DEHP	262 470	10 190	81 717

Voir l'Annexe G pour les données de référence.

5.6.2 Précision de la méthode CCM

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques indépendants, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans le même laboratoire et par le même opérateur à l'aide du même matériel pendant une courte durée, se situent dans la plage des valeurs moyennes indiquées dans le Tableau 6 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essai et le résultat d'essai obtenu ne dépasse pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 3-4 (IIS 3-4) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans des laboratoires différents et par des opérateurs différents à l'aide de matériaux différents, se situent dans la plage des valeurs indiquées dans le Tableau 6 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essai et le résultat d'essai ne dépasse pas la limite de reproductibilité R déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 34 (IIS 3-4) dans plus de 5 % des cas.

Tableau 6 – Répétabilité et reproductibilité IIS 3-4 de la méthode CCM

Échantillon	Composant	Valeur moyenne \bar{x} mg/kg	Répétabilité r mg/kg	Reproductibilité R mg/kg
IIS3-4-A01	DIBP/DBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
	BBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
	DEHP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
IIS3-4-B02	DIBP/DBP	797	267	659
	BBP	337	194	488
	DEHP	347	188	310
IIS3-4-C03	DIBP/DBP	1 372	487	1 070
	BBP	821	133	215
	DEHP	774	157	696
IIS3-4-D04	DIBP/DBP	2 191	604	1 582
	BBP	2 074	392	1 476
	DEHP	2 490	361	3 331
IIS3-4-E05	DIBP/DBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
	BBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
	DEHP	32 537	4 548	63 838

Voir l'Annexe E pour un logigramme pour les phtalates DIBP, DBP, BBP et DEHP avec leurs seuils correspondants fixés à 1 000 mg/kg. Voir l'Annexe G pour les données de référence.

5.7 Assurance qualité et contrôle de la qualité

5.7.1 Assurance qualité et contrôle de la qualité de la méthode HPLC-UV

5.7.1.1 Période de réétalonnage et essai de stabilité

Des mesurages fréquents d'échantillons et de valeurs témoins de contrôle internes sont effectués pour s'assurer que l'instrument fonctionne correctement.

La qualité du mesurage est assurée en limitant la validité des solutions étalons liquides à 6 mois.

Un réétalonnage complet est exigé au moins une fois par mois de service. Des étalons indépendants de contrôle de la qualité sont utilisés pour confirmer les surfaces des pics de chaque étalon de phtalate à titre de contrôle de la qualité. Les taux de rétablissement acceptables pour les étalons de contrôle de la qualité indépendants sont de l'ordre de 70 % à 130 % pour les échantillons qualitatifs.

5.7.1.2 Sensibilité

La sensibilité des instruments doit être confirmée par le rapport signal/bruit de 1 µg/ml de phtalates. Il convient que le rapport signal/bruit confirmé soit supérieur à 10 pour le DEHP.

NOTE Le DEHP n'est pas détecté sous forme de pic de somme.

La solution de référence est recommandée comme échantillon de contrôle de sensibilité.

Un matériau polymère de référence dont la concentration est d'environ 100 mg/kg peut être utilisé pour le contrôle de sensibilité. Lorsque des matériaux polymères de référence sont utilisés, la solution de contrôle de sensibilité doit être préparée conformément au 5.4.1.1.2.

5.7.1.3 Essai témoin

5.7.1.3.1 Contamination causée par l'appareillage et les outils

Lors de la procédure d'extraction, une contamination involontaire des analytes peut être causée par l'appareillage (bouchon et cloisons de la fiole). Pour s'assurer que l'appareillage ne cause aucune contamination, un essai témoin qui comprend l'intégralité de la procédure d'extraction doit être préalablement réalisé. Lorsque l'échantillon témoin est analysé après extraction, la concentration détectée des analytes doit être inférieure ou égale à la MDL ou à la LOD.

5.7.1.3.2 Contamination croisée ou transfert causé par les échantillons

Le contrôle de contamination croisée ou de transfert est particulièrement important lorsque des échantillons qui contiennent des niveaux élevés de phtalates sont analysés. Si l'instrument est contaminé par des analytes, cela donne lieu à des résultats faussement élevés.

La concentration à l'origine d'un transfert supérieur ou égal à la MDL (ou à la LOD) dans une séquence d'échantillons doit être préalablement confirmée. Lorsque la concentration confirmée ci-dessus est détectée, il convient d'analyser les échantillons témoins jusqu'à ce que le niveau de fond de chaque phtalate soit réduit à une valeur inférieure à la MDL (ou à la LOD). Il convient, si nécessaire, d'analyser une nouvelle fois les échantillons après le transfert.

NOTE Une fiole en verre témoin ou un matériau polymère témoin est utilisé pour l'analyse de l'échantillon témoin.

5.7.1.4 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 HPLC-UV 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) tout au long de la procédure d'essai, extraction comprise. Un nombre minimal 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'IUPAC recommande un facteur de 3 pour au moins six réplicats, tandis que l'EPA utilise un intervalle de confiance unilatéral avec le multiplicateur égal à la valeur t de Student choisie pour le nombre de réplicats et le niveau de confiance ($t = 3,36$ pour six réplicats pour un niveau de confiance de 99 %, par exemple). Toutes les analyses utilisées pour calculer une LOD ou une MDL doivent être réalisées consécutivement.

Peser 150 mg ± 10 mg de matériau polymère de référence finement coupé ou réduit en poudre (une concentration d'environ 1 000 mg/kg est recommandée) et le transvaser dans une fiole en verre pour extraction. Enregistrer la masse à 0,1 mg près. Répéter cette étape six fois.

Suivre la procédure (spécifiée en 5.4.1.1.2) pour extraire chacun des échantillons et effectuer l'analyse en conséquence.

La MDL calculée de chaque phtalate doit être inférieure ou égale à 300 mg/kg. Si la MDL calculée pour l'un des phtalates dépasse ces limites, la procédure, l'extraction et l'analyse doivent être répétées pour le phtalate concerné.

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

5.7.2 Assurance qualité et contrôle de la qualité de la méthode CCM

5.7.2.1 Période de réétalonnage et essai de stabilité

Des mesurages fréquents d'échantillons et de valeurs témoins de contrôle internes sont effectués pour s'assurer que l'instrument fonctionne correctement.

La qualité du mesurage est assurée en limitant la validité des solutions étalons liquides à 6 mois.

Un réétalonnage complet est exigé au moins une fois par mois de service. Des étalons indépendants de contrôle de la qualité sont utilisés pour confirmer les surfaces des pics de chaque étalon de phtalate à titre de contrôle de la qualité. Les taux de rétablissement acceptables pour les étalons de contrôle de la qualité indépendants sont de l'ordre de 50 % à 150 % pour les échantillons qualitatifs.

5.7.2.2 Sensibilité

La sensibilité des instruments doit être confirmée par le rapport signal/bruit de 1,25 mg/ml de phtalates. Il convient que le rapport signal/bruit confirmé soit supérieur à 3 pour le DEHP.

La solution de référence est recommandée comme échantillon de contrôle de sensibilité.

NOTE Le DEHP n'est pas détecté sous forme de pic de somme.

5.7.2.3 Essai témoin

Lors de la procédure d'extraction, une contamination involontaire des analytes peut être causée par l'appareillage (bouchons et cloisons de la fiole). Pour s'assurer que l'appareillage ne cause aucune contamination, un essai témoin qui comprend l'intégralité de la procédure d'extraction doit être préalablement réalisé. Lorsque l'échantillon témoin est analysé après extraction, la concentration détectée des analytes doit être inférieure ou égale à la MDL ou à la LOD.

5.7.2.4 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 HPLC-UV 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) tout au long de la procédure d'essai, extraction comprise. Un nombre minimal 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'IUPAC recommande un facteur de 3 pour au moins six réplicats, tandis que l'EPA utilise un intervalle de confiance unilatéral avec le multiplicateur égal à la valeur t de Student choisie pour le nombre de réplicats et le niveau de confiance ($t = 3,36$ pour six réplicats pour un niveau de confiance de 99 %, par exemple). Toutes les analyses utilisées pour calculer une LOD ou une MDL doivent être réalisées consécutivement.

Peser 250 mg ± 10 mg de matériau polymère de référence finement coupé ou réduit en poudre (une concentration d'environ 1 000 mg/kg est recommandée) et le transvaser dans une fiole en verre pour extraction. Enregistrer la masse à 0,1 mg près. Répéter cette étape six fois.

Utiliser la procédure (spécifiée en 5.4.2.1.2) pour extraire chacun des échantillons. Effectuer l'analyse en conséquence.

La MDL calculée de chaque phtalate doit être inférieure ou égale à 300 mg/kg. Si la MDL calculée pour l'un des phtalates dépasse ces limites, la procédure, l'extraction et l'analyse doivent être répétées pour le phtalate concerné.

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

5.8 Rapport d'essai

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

6 Méthode TD-MS

6.1 Réactifs et matériaux

Tous les produits chimiques suivants doivent être soumis à l'essai de contamination et de vérification des valeurs témoins avant utilisation:

- a) azote sec ou air sec;
- NOTE 1 L'air exigé dépend de l'instrument.
- b) matériaux polymères de référence comme étalons:
contiennent chacun environ 1 000 mg/kg de phtalates;
 - c) matériau polymère témoin (ne doit contenir aucun phtalate).

NOTE 2 Les matériaux de référence disponibles dans le commerce sont répertoriés à l'Annexe D.

6.2 Matériel, appareillage et outils

6.2.1 Matériel

Le matériel suivant doit être utilisé pour l'analyse:

- a) TD-MS:
 - 1) spectromètre de masse équipé d'une source d'ions pour ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI-MS); ou
 - 2) spectromètre de masse capable de procéder à une détection d'ions sélective et équipé d'une source d'attachement d'ions (IA-MS);
- b) balance d'analyse avec une exactitude de mesure de 0,000 01 g (0,01 mg).

Il convient d'utiliser le matériel suivant pour la préparation de l'échantillon, si nécessaire:

- c) broyeur cryogénique ou refroidissement par de l'azote liquide.

6.2.2 Appareillage et outils

L'élément suivant doit être utilisé pour l'analyse:

- a) coupelle à échantillon.

NOTE La taille exigée de la coupelle à échantillon dépend de l'instrument.

6.3 Échantillonnage

Sauf spécification contraire dans le présent document, la procédure d'étalonnage de l'IEC 62321-2 doit être consultée.

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

Aucun des éléments utilisés dans la préparation des échantillons pour les mesurages TD-MS ne doit être contaminé, en particulier par les analytes de la méthode TD-MS. Cela signifie qu'aucun des produits abrasifs, des solvants, des fondants, etc. ne doit contenir de quantité détectable de phtalates (DIBP, DBP, BBP et DEHP).

Les outils utilisés pour la manipulation des échantillons doivent être choisis de manière à réduire le plus possible la contamination par les analytes de la présente méthode d'essai, ainsi que par tout autre élément. Les procédures utilisées pour nettoyer les différents outils ne doivent introduire aucun contaminant.

6.4 Procédure

6.4.1 Procédure pour la méthode APCI-MS

6.4.1.1 Préparation de l'échantillon

6.4.1.1.1 Échantillon de polymère

- a) Placer environ 0,2 mg d'échantillon coupé ou réduit en poudre dans une coupelle à échantillon préalablement pesée à l'aide d'une microspatule ou de pinces brucelles.

NOTE La quantité exigée d'échantillon dépend de l'instrument.

- b) Enregistrer la masse totale de la coupelle qui contient l'échantillon à 0,01 mg près, puis enregistrer la masse de l'échantillon en soustrayant celle de la coupelle de la masse totale.
- c) Placer la coupelle à échantillon dans l'instrument.

Lorsqu'un échantillon réduit en poudre est soumis à l'essai, s'assurer que l'échantillon ne se disperse et ne se répand pas, en utilisant un dispositif antistatique par exemple.

6.4.1.1.2 Matériaux polymères de référence

Un matériau polymère de référence (1 000 mg/kg) est recommandé pour contrôler l'étalonnage et la sensibilité. Un film ou une feuille de polymère de référence finement étiré s'avère particulièrement adapté.

- a) Placer environ 0,2 mg de matériau polymère de référence dans une coupelle à échantillon préalablement pesée à l'aide d'une microspatule ou de pinces brucelles.

NOTE 1 La quantité exigée de matériau de référence dépend de l'instrument.

- b) Enregistrer la masse totale de la coupelle qui contient l'échantillon à 0,01 mg près, puis enregistrer la masse de l'échantillon en soustrayant celle de la coupelle de la masse totale.
 c) Placer la coupelle à échantillon dans l'instrument.

NOTE 2 Si les matériaux de référence ne sont pas disponibles, les solutions mères suivantes sont préparées.

- a) Solution de PVC: dissoudre un polymère PVC à l'aide d'un solvant approprié (THF, par exemple) à une concentration de 50 mg/ml.
 b) Solution de mélange étalon: Préparer une solution de mélange étalon qui contient du DIBP, du DBP, du BBP et du DEHP à une concentration de 100 µg/ml.

6.4.1.2 Paramètres de l'instrument

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système APCI-MS spécifique de manière à séparer efficacement chaque phtalate et satisfaire aux exigences spécifiées en 6.7 (Assurance qualité et contrôle de la qualité).

Les paramètres suivants ont été jugés appropriés et sont fournis à titre d'exemple (voir le Tableau 7).

NOTE Voir l'Annexe C pour des exemples de spectres de masse dans les conditions proposées.

Tableau 7 – Conditions de mesure par APCI-MS

Température du four	330 °C	
Température d'interface	300 °C	
Température du dispositif de chauffage d'échantillon	Température de l'échantillon →(153 °C /min au maximum) 230 °C (maintien pendant 5 min 30 s)	
Température de la source d'ions	150 °C	
Méthode d'ionisation	Attachement d'ions (H^+)	
Tension d'ionisation	3 000 V	
Pression	0,3 MPa avec de l'azote sec	
Plage de balayage	20 m/z à 1 000 m/z	
Surveillance de la charge massique des ions (m/z)	DIBP	205
	DBP	205
	BBP	313
	DEHP	391
Temps de séjour	100 ms	
Durée de mesure	7 min	

6.4.1.3 Étalonnage

La méthode APCI-MS doit être étalonnée en tenant compte des effets d'interférence et de tout autre effet qui influence la détermination de la surface des pics de l'ion cible.

Pour produire les droites d'étalement, la surface des pics divisée par la masse du matériau polymère de référence est représentée graphiquement en fonction de la concentration (mg/kg) de chaque phtalate.

Une pente d'une courbe d'étalement à un point est calculée à l'aide de l'Équation (8).

$$a = A / (M_{\text{cal}} \times C) \quad (8)$$

où

- a est la pente de la courbe d'étalonnage;
- A est la surface des pics de chaque phtalate dans le matériau polymère de référence;
- M_{cal} est la masse du matériau polymère de référence (mg);
- C est la concentration de chaque phtalate dans le matériau polymère de référence (mg/kg).

La courbe d'étalonnage est déterminée à l'aide de l'Équation (9):

$$y = ax \quad (9)$$

où

- y est la surface des pics de chaque phtalate dans l'échantillon, divisée par la masse de l'échantillon;
- x est la concentration de chaque phtalate dans l'échantillon (mg/kg);
- a est la pente de la courbe d'étalonnage calculée à l'aide de l'Équation (8).

6.4.2 Procédure pour la méthode IA-MS

6.4.2.1 Préparation de l'échantillon

6.4.2.1.1 Échantillon de polymère

- a) Placer environ 0,5 mg d'échantillon coupé ou réduit en poudre dans une coupelle à échantillon préalablement pesée à l'aide d'une microspatule ou de pinces brucelles.

NOTE La quantité exigée d'échantillon dépend de l'instrument.

- b) Enregistrer la masse totale de la coupelle qui contient l'échantillon à 0,01 mg près, puis enregistrer la masse de l'échantillon en soustrayant celle de la coupelle de la masse totale.
- c) Placer la coupelle à échantillon dans la DIP et l'introduire dans l'instrument.

Lorsqu'un échantillon réduit en poudre est soumis à l'essai, s'assurer que l'échantillon ne se disperse et ne se répand pas, en utilisant un dispositif antistatique par exemple.

6.4.2.1.2 Matériaux polymères de référence

Un matériau polymère de référence (1 000 mg/kg) est recommandé pour contrôler l'étalonnage et la sensibilité. Un film ou une feuille de polymère de référence finement étiré s'avère particulièrement adapté.

- a) Placer environ 0,5 mg de matériau polymère de référence dans une coupelle à échantillon préalablement pesée à l'aide d'une microspatule ou de pinces brucelles.

NOTE 1 La quantité exigée de matériau de référence dépend de l'instrument.

- b) Enregistrer la masse totale de la coupelle qui contient l'échantillon à 0,01 mg près, puis enregistrer la masse de l'échantillon en soustrayant celle de la coupelle de la masse totale.
- c) Placer la coupelle à échantillons dans la DIP et l'introduire dans l'instrument.

NOTE 2 Si les matériaux de référence ne sont pas disponibles, les solutions mères suivantes sont préparées.

- a) Solution de PVC: dissoudre un polymère PVC à l'aide d'un solvant approprié (THF, par exemple) à une concentration de 50 mg/ml.
- b) Solution de mélange étalon: Préparer une solution de mélange étalon qui contient du DIBP, du DBP, du BBP et du DEHP à une concentration de 100 µg/ml.

6.4.2.2 Paramètres de l'instrument

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système IA- MS spécifique de manière à séparer efficacement chaque phtalate et satisfaire aux exigences spécifiées en 6.7 (Assurance qualité et contrôle de la qualité).

Les paramètres suivants ont été jugés appropriés et sont fournis à titre d'exemple (voir le Tableau 8).

NOTE Voir l'Annexe C pour des exemples de spectres de masse dans les conditions proposées.

Tableau 8 – Conditions de mesure par IA-MS

Température de la source d'ions	220 °C	
Température de la DIP	50 °C→(128 °C/min) 170 °C→(64 °C/min)→300 °C (maintien pendant 3 min)	
Méthode d'ionisation	Attachement d'ions (Li^+)	
Pression	25 Pa à 80 Pa avec de l'air sec ou de l'azote sec (pression recommandée: 80 Pa)	
Conditions de balayage	Plage de masses: 200 m/z à 600 m/z	Durée des cycles: 3 s/balayage
Conditions de la SIM	Ion contrôlé (m/z)	
	DIBP	285
	DBP	285
	BBP	319
	DEHP	397
	DNOP	397
	DINP	425
DIDP	452	
Temps de séjour	200 ms	
Durée de mesure	6 min	

6.4.2.3 Étalonnage

Un matériau polymère de référence (1 000 mg/kg) est recommandé comme étalon pour la méthode IA-MS. Placer environ 0,5 mg de matériau polymère de référence réduit en poudre, coupé ou poinçonné dans une coupelle pour la méthode IA-MS.

NOTE La procédure suivante est également utilisée pour préparer les étalons:

- injecter 5 µl de solution de mélange étalon (100 µg/ml) dans la coupelle à échantillon;
- sécher la solution à température ambiante.

La méthode IA-MS doit être étalonnée en tenant compte des effets d'interférence et de tout autre effet qui influence la détermination de la surface des pics de l'ion cible.

Pour produire les droites d'étalement, la surface du signal de chaque phtalate est représentée graphiquement en fonction de la masse absolue (ng).

Une pente d'une courbe d'étalement à un point est calculée à l'aide de l'Équation (10).

$$a = A / m = A / (M_{\text{cal}} \times C) \quad (10)$$

où

- a est la pente de la courbe d'étalonnage;
 A est la surface des pics de chaque phtalate dans le matériau polymère de référence;
 m est la masse absolue de chaque phtalate dans le matériau polymère de référence (ng);
 M_{cal} est la masse du matériau polymère de référence (mg);
 C est la concentration de chaque phtalate dans le matériau polymère de référence (mg/kg).

La courbe d'étalonnage est déterminée à l'aide de l'Équation (11):

$$y = ax \quad (11)$$

où

- y est la surface des pics de chaque phtalate dans l'échantillon;
 x est la masse absolue de chaque phtalate dans l'échantillon (ng);
 a est la pente de la courbe d'étalonnage calculée à l'aide de l'Équation (10).

6.5 Calcul de la concentration de phtalates

La concentration finale de chaque phtalate dans l'échantillon peut être calculée à l'aide de l'Équation (12):

$$C_{\text{final}} = y \times (1/a) \times (1/M) \quad (12)$$

où

- C_{final} est la concentration de chaque phtalate dans l'échantillon (mg/kg);
 y est la surface des pics de chaque phtalate dans l'échantillon;
 a est la pente de la courbe d'étalonnage calculée à l'aide de l'Équation (8);
 M est la masse de l'échantillon (mg).

NOTE Les surfaces des pics qui ont la même masse moléculaire, telles que celles du DIBP, du DBP, du DEHP et du DNOP, sont détectées sous forme de pics de somme. Par conséquent, C_{final} est calculée comme la somme des concentrations de ces phtalates.

6.6 Précision

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques indépendants, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans le même laboratoire et par le même opérateur à l'aide du même matériel pendant une courte durée, se situent dans la plage des valeurs moyennes indiquées dans le Tableau 9 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essai et le résultat d'essai obtenu ne dépasse pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 3-4 (IIS 3-4) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans des laboratoires différents et par des opérateurs différents à l'aide de matériaux différents, se situent dans la plage des valeurs indiquées dans le Tableau 9 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essai et le résultat d'essai ne dépasse pas la limite de reproductibilité R déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 34 (IIS 3-4) dans plus de 5 % des cas.

Tableau 9 – Répétabilité et reproductibilité IIS 3-4 de la méthode TD-MS

Échantillon	Composant	Valeur moyenne \bar{x} mg/kg	Répétabilité r mg/kg	Reproductibilité R mg/kg
IIS3-4-A01	DIBP/DBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
	BBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
	DEHP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
IIS3-4-B02	DIBP/DBP	886	133	576
	BBP	428	91	286
	DEHP	384	63	302
IIS3-4-C03	DIBP/DBP	1 688	649	1 895
	BBP	614	135	638
	DEHP	1 654	527	2 339
IIS3-4-D04	DIBP/DBP	2 639	803	2 206
	BBP	2 468	976	2 404
	DEHP	4 969	1 503	4 470
IIS3-4-E05	DIBP/DBP	717	424	3 423
	BBP	Au-dessous de la limite de détection	Non applicable	Non applicable
	DEHP	140 635	34 168	297 933

Voir l'Annexe E pour un logigramme pour les phtalates DIBP, DBP, BBP et DEHP avec leurs seuils correspondants fixés à 1 000 mg/kg. Voir l'Annexe G pour les données de référence.

6.7 Assurance qualité et contrôle de la qualité

6.7.1 Sensibilité

La sensibilité des instruments doit être confirmée par le rapport signal/bruit de 50 ng de phtalates. Il convient que le rapport signal/bruit confirmé soit supérieur à 10 pour le BBP.

NOTE 1 Le BBP n'est pas détecté sous forme de pic de somme.

Un matériau polymère de référence est recommandé comme échantillon de contrôle de sensibilité.

NOTE 2 Lorsque la masse exigée d'échantillon est de 0,5 mg, placer environ 0,5 mg de matériau polymère de référence coupé ou réduit en poudre (100 mg/kg) dans la coupelle à échantillon.

NOTE 3 La procédure suivante est également utilisée pour préparer l'échantillon de contrôle de sensibilité:

- injecter 0,2 µl de solution de mélange étalon (100 µg/ml) dans la coupelle à échantillon à l'aide d'une seringue microlitre;
- sécher la solution à température ambiante.

6.7.2 Essai de stabilité

La fréquence d'un essai de stabilité du système dans une séquence d'échantillons doit être déterminée au préalable. Un matériau polymère de référence (1 000 mg/kg) doit être analysé en respectant la fréquence déterminée dans une séquence d'échantillons. Le pourcentage de rétablissement de chaque phtalate doit être compris entre 50 % et 150 %. Si le pourcentage de rétablissement d'un phtalate dans le matériau polymère de référence n'est pas compris dans cette plage, l'analyse est arrêtée. Tous les échantillons soumis à l'essai avant le dernier essai de stabilité réussi peuvent être consignés, mais les échantillons soumis après l'essai de stabilité qui a échoué doivent être analysés à nouveau après une action corrective (réétalonnage, par exemple).

NOTE 1 Lorsque l'essai de stabilité est effectué tous les 20 échantillons, il n'est pas nécessaire de déterminer au préalable le nombre d'échantillons pour assurer la stabilité dans la séquence.

NOTE 2 Si l'essai de stabilité échoue de manière répétée, une maintenance du système peut être nécessaire pour rétablir les conditions de fonctionnement optimales.

6.7.3 Essai témoin

Le contrôle de contamination croisée ou de transfert est particulièrement important lorsque des échantillons qui contiennent des niveaux élevés de phtalates sont analysés. Si l'instrument est contaminé par des analytes, cela donne lieu à des résultats faussement élevés.

La concentration à l'origine d'un transfert supérieur ou égal à la MDL (ou à la LOD) dans une séquence d'échantillons doit être préalablement confirmée. Lorsque la concentration confirmée ci-dessus est détectée, il convient d'analyser les échantillons témoins jusqu'à ce que le niveau de fond de chaque phtalate soit réduit à une valeur inférieure à la MDL (ou à la LOD). Il convient, si nécessaire, d'analyser une nouvelle fois les échantillons après le transfert.

NOTE Une coupelle à échantillon témoin ou un matériau polymère témoin est utilisé pour l'analyse de l'échantillon témoin.

6.7.4 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 TD-MS 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) tout au long de la procédure d'essai, extraction comprise. Un nombre minimal 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'IUPAC recommande un facteur de 3 pour au moins six réplicats, tandis que l'EPA utilise un intervalle de confiance unilatéral avec le multiplicateur égal à la valeur t de Student choisie pour le nombre de réplicats et le niveau de confiance ($t = 3,36$ pour six réplicats pour un niveau de confiance de 99 %, par exemple). Toutes les analyses utilisées pour calculer une LOD ou une MDL doivent être réalisées consécutivement.

Un matériau polymère de référence (1 000 mg/kg) est recommandé pour la détermination de la LOD ou de la MDL. Placer environ 0,2 mg de matériau polymère de référence coupé ou réduit en poudre dans la coupelle à échantillon.

NOTE La procédure suivante est également utilisée pour préparer l'échantillon de contrôle de détection de la méthode:

- a) injecter 0,2 µl de solution de mélange étalon (100 µg/ml) dans la coupelle à échantillon à l'aide d'une seringue microlitre;
- b) sécher le solvant à température ambiante;
- c) analyser les échantillons subdivisés.

La MDL calculée de chaque phtalate doit être inférieure ou égale à 300 mg/kg. Si la MDL calculée pour l'un des phtalates dépasse ces limites, la procédure et l'analyse doivent être répétées.

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

6.8 Rapport d'essai

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-4:2023

Annexe A (informative)

Méthode IR-TF

A.1 Principe

Le principe de détection des phtalates par IR-TF repose sur la présence d'un nombre limité de bandes spécifiques dans le spectre infrarouge. Les deux bandes les plus notables, qui sont présentes dans la plupart des phtalates utilisés comme plastifiants, se trouvent à $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ et à $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$. Ces phtalates sont composés d'un cycle aromatique substitué en position ortho.

Les mesurages par IR-TF peuvent être effectués dans différents modes de mesure:

- réflexion totale affaiblie (ATR, *Attenuated Total Reflection*):
 - réflexion unique;
 - réflexions multiples;
- transmission;
- réflexion;
- transmission/réflexion (par transmission mesurée au moyen d'une surface réfléchissante);
- réflexion en incidence rasante (non applicable pour la quantification).

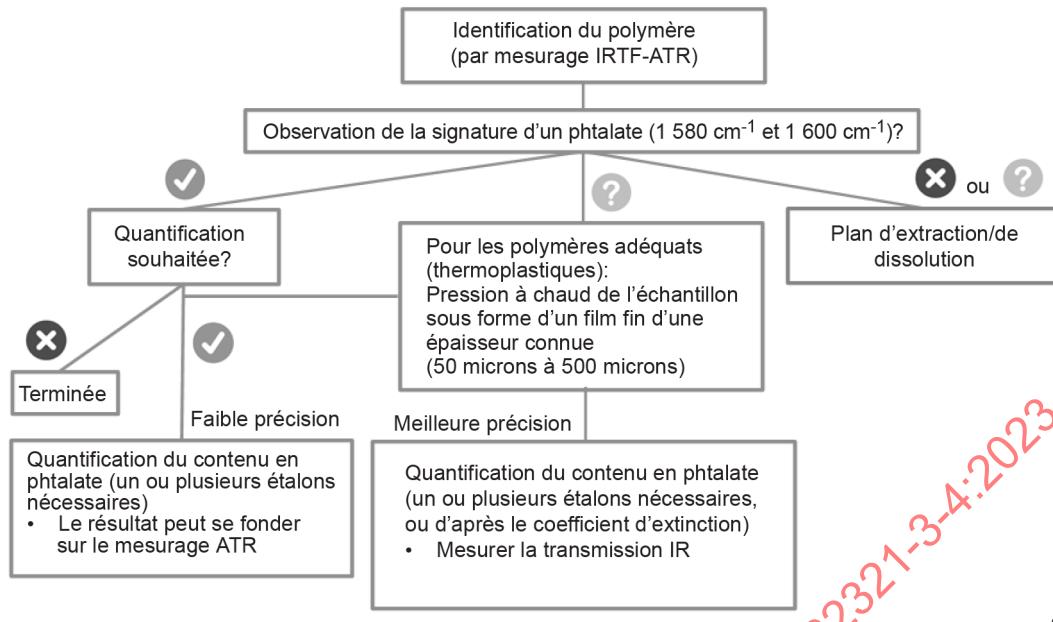
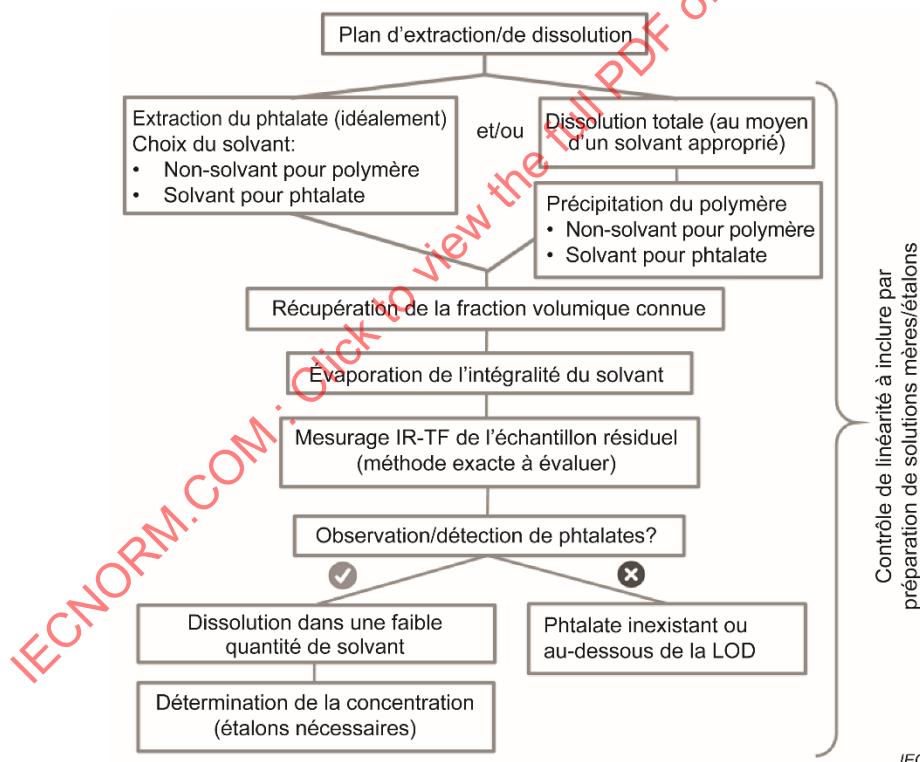
La détection directe des phtalates est souvent réalisée au moyen de la méthode ATR. Dans cette méthode, l'échantillon à l'étude est mis en contact avec un cristal transparent aux infrarouges. Pour les échantillons solides, cela consiste à presser le matériau contre le cristal. Cette méthode présente un avantage certain par rapport à d'autres méthodes de détection telles que la HPLC. Elle est rapide (un spectre est obtenu en l'espace d'une minute), et il n'est pas nécessaire de préparer l'échantillon.

Elle n'est cependant pas concluante à 100 % pour l'identification d'un type spécifique de phtalate, et un traitement de données supplémentaire est alors nécessaire si une quantification est souhaitée. La matrice joue un rôle prépondérant dans la détermination des phtalates. En général, si la matrice est constituée d'une grande quantité de groupements aromatiques, l'identification et plus encore la quantification deviennent compliquées par le biais de la méthode ATR.

La méthode ATR mentionnée ci-dessus repose sur une réflexion unique et constitue la méthode la plus couramment utilisée compte tenu de son applicabilité dans de nombreux domaines. D'autres méthodes ATR qui offrent une sensibilité accrue existent. Elles impliquent un cristal ATR à réflexions multiples (cristal long) qui entraîne une multitude de passages (noter qu'ici, le terme "passage" désigne le nombre d'extensions de l'onde évanescante à partir du cristal).

Des mesurages de la transmission peuvent également être effectués en parallèle de la méthode ATR. En ce qui concerne la transmission, la loi de Beer-Lambert s'applique directement. Il est alors important de connaître l'épaisseur de couche au travers de laquelle la transmission est enregistrée. La quantité d'un phtalate donné peut être calculée d'après le coefficient d'extinction des bandes à $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ et à $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$, en prenant pour hypothèse une interférence limitée ou inexiste d'autres composés. Sinon, les contributions spectrales de la matrice peuvent être réduites le plus possible par soustraction. Des techniques avancées d'analyse de données à plusieurs variables, telles que la régression sur composantes principales (PCR, *Principle Component Regression*), peuvent être appliquées.

Le logigramme de l'analyse des phtalates dans les polymères est représenté à la Figure A.1 et à la Figure A.2.

**Figure A.1 – Analyse des phtalates dans les polymères (contrôle)****Figure A.2 – Analyse des phtalates dans les polymères avec prétraitement**

Comme cela est indiqué dans le logigramme (Figure A.1), la procédure de quantification ou de qualification des phtalates commence par l'identification du polymère, effectuée au moyen d'un mesurement ATR. La présence de phtalates est parfois évidente compte tenu de la présence du doublet 1 580/1 600 cm⁻¹. En ce qui concerne les polymères aromatiques, les bandes aromatiques du polymère peuvent interférer avec le doublet habituel. Les spectres du polymère pur peuvent faciliter l'interprétation ou confirmer l'hypothèse de la présence ou de l'absence de phtalates. Si aucun signal lié à un phtalate n'est observé, cela peut signifier que la sensibilité de la méthode ATR est insuffisante ou qu'aucun phtalate n'est présent.

Un contrôle rapide (non indiqué dans le logigramme) peut être effectué en déposant une gouttelette de solvant adapté aux phtalates (éthanol ou isopropanol, par exemple) sur la pièce en plastique. Le contenu de la gouttelette peut être analysé par évaporation du solvant sur un cristal ATR suivie d'une analyse IR-TF.

Pour les concentrations relativement élevées (réflexion unique), l'ATR peut également être utilisée pour une quantification directe (étalon nécessaire). Pour accroître la sensibilité aux faibles concentrations d'additifs, la méthode de compression à chaud peut être appliquée pour commencer sans employer de produits chimiques humides d'extraction. La pièce en plastique est ensuite étalée en un film de matériau d'une épaisseur donnée sous l'effet de la chaleur. Une cale ou une structure à paliers peut également être utilisée afin d'obtenir un échantillon de plusieurs épaisseurs. Un mesurage IR-TF peut ensuite être effectué par transmission. Il convient de choisir ou d'adapter l'épaisseur du film de manière à ne transmettre qu'une quantité limitée de rayonnements (mais pas trop afin d'éviter toute saturation) dans la plage de nombres d'ondes adaptée aux phtalates. Noter que cette méthode ne peut être utilisée que pour les thermoplastiques. Exemples de thermoplastiques: résine acrylique comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), acrylonitrile butadiène styrène (ABS), polyester (PE), polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), acétate de cellulose, polytétrafluoroéthylène (PTFE), nylon (polyamides), acide polylactique (PLA), polybenzimidazole (PBI), polycarbonate (PC), polyéthersulfone (PESU), polyoxyméthylène (POM), polyétheréthercétone (PEEK), polyétherimide (PEI), polyphénylène oxyde (PPO), polysulfure de phénylène (PPS), polychlorure de vinyle (PVC) et polyfluorure de vinylidène (PVDF).

Si la concentration de phtalates est limitée ou que la présence d'un phtalate est incertaine, le plan d'extraction ou de dissolution est mis en œuvre. Ce plan prévoit deux approches possibles: l'extraction de la pièce en plastique ou la dissolution totale du plastique suivie d'une précipitation du polymère. Chaque approche exige de connaître la masse de la pièce en plastique (ou de peser cette dernière).

Il convient d'effectuer un contrôle de linéarité, car la solubilité des phtalates courts est très différente de celle des phtalates plus longs. Il convient également de déterminer la limite de détection (LOD) dans un solvant des différents phtalates, car les phtalates plus longs ont une LOD plus défavorable. La linéarité et la LOD peuvent être contrôlées à l'aide d'une courbe d'étalonnage avec des solutions mères/étalons de chaque phtalate. Une courbe d'étalonnage (ou un étalonnage à un seul point) avec des solutions mères ou étalons de chaque phtalate est utilisée pour la quantification des phtalates.

Les méthodes d'essai IR-TF et ATR reposent sur le principe de performance. L'appareillage, l'échantillonnage et l'étalonnage sont spécifiés dans le présent document de manière relativement générale. Il incombe à l'utilisateur de documenter l'ensemble des procédures élaborées dans le laboratoire qui applique la méthode d'essai. L'utilisateur doit établir une procédure écrite pour tous les cas désignés dans les méthodes IR-TF et ATR décrites en utilisant le terme "consignes d'emploi".

A.2 Réactifs et matériaux

Produits chimiques utilisés pour réaliser l'analyse IR-TF:

- dichlorométhane (DCM), destiné à l'analyse, d'une pureté supérieure à 99,8 %;
- alcool isopropylique (IPA), de qualité MOS Electronic, d'une pureté supérieure à 99,8 %;
- tétrahydrofurane (THF), destiné à la HPLC, non stabilisé, d'une pureté de 99,8 %.

A.3 Appareillage

Le matériel suivant a été utilisé pour l'analyse:

- a) concentrateur sous vide;
- b) IR-TF pour le mesurage des transmissions/réflexions;
- c) IR-TF associée à un accessoire d'ATR;
- d) fioles d'espace de tête avec bouchon vissé et fond arrondi (volume de 10 ml);
- e) microtubes (volume de 1,5 ml).

A.4 Échantillonnage

De petits morceaux de matériau ont été découpés à partir des échantillons.

A.5 Procédure

A.5.1 Préparation de l'échantillon

A.5.1.1 Dissolution

Cette approche présente l'avantage que l'ensemble du phtalate se trouve dans le solvant, tandis que lorsque la pièce est extraite, certaines parties du plastique peuvent ne pas être accessibles, même après broyage, et donc ne pas être extraites par le solvant. La dissolution exige un solvant de bonne qualité adapté au polymère (les solvants et non solvants destinés aux polymères peuvent, par exemple, être consultés dans le Polymer Handbook [4]). Le processus de dissolution peut prendre un certain temps (en particulier si la pièce n'est pas broyée).

Après dissolution, le polymère contenu dans le plastique doit être précipité à l'aide d'un non-solvant pour le polymère et d'un solvant pour le phtalate (alcool de faible masse moléculaire, par exemple). Ensuite, l'approche est similaire à celle du plan d'extraction.

A.5.1.2 Extraction

Le solvant utilisé dans le processus de précipitation du polymère pour le plan de dissolution peut également être utilisé pour l'extraction.

Après extraction, une fraction volumique connue est récupérée, et le solvant s'évapore totalement à partir de cette fraction.

Une extraction de résidus peut être utilisée en combinaison avec une ATR horizontale à des fins d'identification des additifs ou de quantification (ce qui exige de connaître la quantité de solvant).

Après évaporation totale, les résidus sont à nouveau dissous dans une faible quantité connue de solvant qui présente une évaporation quasiment nulle (carbonate de propylène, par exemple). Une mesure peut alors être obtenue lors de la transmission ou par le biais du module d'ATR horizontale, puis comparée à un ou plusieurs étalons.

A.5.2 Paramètres de l'instrument

Chaque spectre IR-TF est enregistré sur 128 balayages de $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ à 650 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

NOTE Voir l'Annexe C pour des exemples de spectres dans les conditions proposées.

A.5.3 Étalonnage

La puissance du signal de phtalate dépend du type de phtalate analysé.

Pour éviter de sous-estimer la concentration d'un phtalate spécifique, il peut être avantageux de s'appuyer sur une droite d'étalonnage générée à partir d'un phtalate avec la masse moléculaire la plus importante couramment utilisé, le DIDP (MM = 446,66), pour déterminer la quantité de phtalate observée dans un matériau. Si le type de phtalate présent est inconnu ou ne peut pas être déterminé, il peut être affirmé que la concentration est "au maximum" égale à la concentration liée à la droite d'étalonnage. En prenant pour hypothèse que seul du DMP (MM = 194,18), le phtalate le plus court disponible, est présent, le degré de surestimation maximal est de 2,3.

Étalons qui ont été utilisés jusqu'à présent pour l'investigation:

- phtalate de diméthyle (DMP), 99 %;
- phtalate de diéthyle (DEP), 99 %;
- phtalate de di-isobutyle (DIBP), 99 %.

A.6 Calcul de la concentration de phtalates

$$C(\text{échantillon}) = \frac{C(\text{étalon}) \times PA(\text{échantillon})}{PA(\text{étalon})} \quad (\text{A.1})$$

$$Wt \% = \frac{C(\text{échantillon}) \times V}{M} \times 100\% \quad (\text{A.2})$$

où

- C est la concentration des phtalates (mg/ml);
- PA est la surface des pics (spectres IR-TF);
- $Wt \%$ est le pourcentage pondéral des phtalates;
- V est le volume (ml);
- M est la masse de l'échantillon pesé (mg).

A.7 Précision

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques indépendants, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans le même laboratoire et par le même opérateur à l'aide du même matériel pendant une courte durée, se situent dans la plage des valeurs moyennes indiquées dans le Tableau A.1 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essai et le résultat d'essai obtenu ne dépasse pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 3-4 (IIS 3-4) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de trois résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans des laboratoires différents et par des opérateurs différents à l'aide de matériels différents, se situent dans la plage des valeurs indiquées dans le Tableau A.1 ci-dessous, la différence absolue entre la valeur moyenne des trois résultats d'essai et le résultat d'essai ne dépasse pas la limite de reproductibilité R déduite par analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire 34 (IIS 3-4) dans plus de 5 % des cas.