

	DIN EN 62321-8 (VDE 0042-1-8)	DIN
	Diese Norm ist zugleich eine VDE-Bestimmung im Sinne von VDE 0022. Sie ist nach Durchführung des vom VDE-Präsidium beschlossenen Genehmigungsverfahrens unter der oben angeführten Nummer in das VDE-Vorschriftenwerk aufgenommen und in der „etz Elektrotechnik + Automation“ bekannt gegeben worden.	VDE
ICS 31.020; 29.020 Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik – Teil 8: Phthalate in Polymeren mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS), Gaschromatographie-Massenspektrometrie mit Nutzung des Zusatzes der Pyrolyse/thermischen Desorption (Py/TD-GC-MS) (IEC 62321-8:2017); Deutsche Fassung EN 62321-8:2017 Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 8: Phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS) (IEC 62321-8:2017); German version EN 62321-8:2017 Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques – Partie 8: Analyse des phtalates dans les polymères par chromatographie en phase gazeuse- spectrométrie de masse (GC-MS), chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse par pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-GC-MS) (IEC 62321-8:2017); Version allemande EN 62321-8:2017 Gesamtumfang 77 Seiten DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE		

Anwendungsbeginn

Anwendungsbeginn für die von CENELEC am 2017-05-02 angenommene Europäische Norm als DIN-Norm ist 2017-12-01.

Nationales Vorwort

Vorausgegangener Norm-Entwurf: E DIN EN 62321-8 (VDE 0042-1-8):2014-01.

Für dieses Dokument ist das nationale Arbeitsgremium K 135 „Erfassung von Stoffen in Produkten der Elektrotechnik“ der DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE (www.dke.de) zuständig.

Die enthaltene IEC-Publikation wurde vom TC 111 „Environmental Standardization for Electrical and Electronic Products and Systems“ erarbeitet.

Das IEC-Komitee hat entschieden, dass der Inhalt dieser Publikation bis zu dem Datum (stability date) unverändert bleiben soll, das auf der IEC-Website unter „<http://webstore.iec.ch>“ zu dieser Publikation angegeben ist. Zu diesem Zeitpunkt wird entsprechend der Entscheidung des Komitees die Publikation

- bestätigt,
- zurückgezogen,
- durch eine Folgeausgabe ersetzt oder
- geändert.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Zusammenhang mit europäischen und internationalen Dokumenten

Für den Fall einer undatierten Verweisung im normativen Text (Verweisung auf ein Dokument ohne Angabe des Ausgabedatums und ohne Hinweis auf eine Abschnittsnummer, eine Tabelle, ein Bild usw.) bezieht sich die Verweisung auf die jeweils aktuellste Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments.

Für den Fall einer datierten Verweisung im normativen Text bezieht sich die Verweisung immer auf die in Bezug genommene Ausgabe des Dokuments.

Eine Information über den Zusammenhang der zitierten Dokumente mit den entsprechenden Deutschen Dokumenten ist nachstehend wiedergegeben.

Tabelle NA.1

Europäisches Dokument	Internationales Dokument	Deutsches Dokument	Klassifikation im VDE-Vorschriftenwerk
EN 14372	–	DIN EN 14372	–
EN 62321-1:2013	IEC 62321-1:2013	DIN EN 62321-1 (VDE 0042-1-1):2014-02	VDE 0042-1-1
EN 62321-2:2014	IEC 62321-2:2013	DIN EN 62321-2 (VDE 0042-1-2):2014-09	VDE 0042-1-2
EN 62321-6:2015	IEC 62321-6:2015	DIN EN 62321-6 (VDE 0042-1-6):2016-05	VDE 0042-1-6
–	ISO 3696	DIN ISO 3696	–
EN ISO/IEC 17025	ISO/IEC 17025	DIN EN ISO/IEC 17025	–
–	ISO/IEC Guide 98-3	–	–

Nationaler Anhang NB (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 14372, *Artikel für Säuglinge und Kleinkinder – Besteck und Geschirr – Sicherheitstechnische Anforderungen und Prüfungen*

DIN EN 62321-1 (VDE 0042-1-1):2014-02, *Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik – Teil 1: Einleitung und Übersicht (IEC 62321-1:2013); Deutsche Fassung EN 62321-1:2013*

DIN EN 62321-2 (VDE 0042-1-2):2014-09, *Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik – Teil 2: Demontage, Zerlegung und mechanische Probenvorbereitung (IEC 62321-2:2013); Deutsche Fassung EN 62321-2:2014*

DIN EN 62321-6 (VDE 0042-1-6):2016-05, *Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik – Teil 6: Polybromierte Biphenyl- und Diphenylether in Polymeren durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) (IEC 62321-6:2015); Deutsche Fassung EN 62321-6:2015*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke – Anforderungen und Prüfungen*

Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten
der Elektrotechnik –
Teil 8: Phthalate in Polymeren mittels Gaschromatographie-
Massenspektrometrie (GC-MS), Gaschromatographie-Massenspektrometrie
mit Nutzung des Zusatzes der Pyrolyse/thermischen Desorption
(Py/TD-GC-MS)
(IEC 62321-8:2017)

Determination of certain substances in
electrotechnical products –
Part 8: Phthalates in polymers by gas
chromatography-mass spectrometry (GC-MS),
gas chromatography-mass spectrometry using
a pyrolyzer/thermal desorption accessory
(Py/TD-GC-MS)
(IEC 62321-8:2017)

Détermination de certaines substances dans
les produits électrotechniques –
Partie 8: Analyse des phtalates dans les
polymères par chromatographie en phase
gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS),
chromatographie en phase gazeuse-
spectrométrie de masse par
pyrolyse/thermodésorption (Py/TD-GC-MS)
(IEC 62321-8:2017)

Diese Europäische Norm wurde von CENELEC am 2017-05-02 angenommen. CENELEC-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC Management Centre oder bei jedem CENELEC-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CENELEC-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem CEN-CENELEC Management Centre mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CENELEC-Mitglieder sind die nationalen elektrotechnischen Komitees von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



Europäisches Komitee für Elektrotechnische Normung
European Committee for Electrotechnical Standardization
Comité Européen de Normalisation Electrotechnique

CEN-CENELEC Management Centre: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

© 2017 CENELEC – Alle Rechte der Verwertung, gleich in welcher Form und in welchem Verfahren, sind weltweit den Mitgliedern von CENELEC vorbehalten.

Ref. Nr. EN 62321-8:2017 D

Europäisches Vorwort

Der Text des Dokuments 111/416/CDV, zukünftige 1. Ausgabe der IEC 62321-8, erarbeitet vom IEC/TC 111 „Environmental standardization for electrical and electronic products and systems“, wurde zur parallelen IEC-CENELEC-Abstimmung vorgelegt und von CENELEC als EN 62321-8:2017 angenommen.

Nachstehende Daten wurden festgelegt:

- spätestes Datum, zu dem dieses Dokument auf nationaler Ebene durch Veröffentlichung einer identischen nationalen Norm oder durch Anerkennung übernommen werden muss (dop): 2018-02-02
- spätestes Datum, zu dem nationale Normen, die diesem Dokument entgegenstehen, zurückgezogen werden müssen (dow): 2020-05-02

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CENELEC ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm IEC 62321-8:2017 wurde von CENELEC ohne irgendeine Abänderung als Europäische Norm angenommen.

In der offiziellen Fassung sind unter „Literaturhinweise“ zu den aufgelisteten Normen die nachstehenden Anmerkungen einzutragen:

ISO 3696	ANMERKUNG	Harmonisiert als EN ISO 3696.
ISO/IEC 17025	ANMERKUNG	Harmonisiert als EN ISO/IEC 17025.
IEC 62321-2:2013	ANMERKUNG	Harmonisiert als EN 62321-2:2014.
IEC 62321-6:2015	ANMERKUNG	Harmonisiert als EN 62321-6:2016.

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	2
Einleitung	8
1 Anwendungsbereich	9
2 Normative Verweisungen	9
3 Begriffe und Abkürzungen	9
3.1 Begriffe	9
3.2 Abkürzungen	10
4 Prinzip	11
5 Reagenzien und Materialien	11
5.1 GC-MS-Verfahren	11
5.2 Py/TD-GC-MS-Verfahren	12
6 Ausrüstung	12
6.1 GC-MS-Verfahren	12
6.2 Py/TD-GC-MS-Verfahren	13
7 Probenahme	14
7.1 Allgemeines	14
7.2 GC-MS-Verfahren	14
7.3 Py/TD-GC-MS-Verfahren	14
8 Verfahren	14
8.1 Allgemeine Anweisungen zur Analyse	14
8.1.1 Überblick	14
8.1.2 GC-MS-Verfahren	14
8.1.3 Py/TD-GC-MS-Verfahren	14
8.2 Probenvorbereitung	15
8.2.1 GC-MS-Verfahren	15
8.2.2 Py/TD-GC-MS-Verfahren	16
8.3 Geräteparameter	16
8.3.1 GC-MS-Verfahren	16
8.3.2 Py/TD-GC-MS-Verfahren	18
8.4 Kalibriersubstanzen	19
8.5 Kalibrierung	19
8.5.1 GC-MS-Verfahren	19
8.5.2 Py/TD-GC-MS-Verfahren	21
9 Berechnung der Phthalatkonzentration	21
9.1 GC-MS-Verfahren	21
9.2 Py/TD-GC-MS-Verfahren	23
10 Präzision	24
10.1 GC-MS-Verfahren	24

	Seite
10.1.1 Beurteilung von Schwellenwerten	24
10.1.2 Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit	25
10.2 Py/TD-GC-MS-Verfahren	26
10.2.1 Beurteilung des Screenings	26
10.2.2 Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit	28
11 Qualitätssicherung und -kontrolle	29
11.1 Allgemeines	29
11.2 GC-MS-Verfahren	29
11.2.1 Leistungsfähigkeit	29
11.2.2 Nachweisgrenze (LOD) oder Verfahrensnachweisgrenze (MDL) und Bestimmungsgrenze (LOQ)	30
11.3 Py/TD-GC-MS-Verfahren	31
11.3.1 Empfindlichkeit	31
11.3.2 Blindwert-Prüfung	31
11.3.3 Nachweisgrenze (LOD) oder Verfahrensnachweisgrenze (MDL) und Bestimmungsgrenze (LOQ)	31
12 Prüfbericht	32
Anhang A (informativ) Bestimmung von Phthalaten in Polymeren mittels Ionen-Anlagerungs-Massenspektrometrie (IAMS)	33
A.1 Prinzip	33
A.2 Reagenzien und Materialien	33
A.3 Ausrüstung	33
A.4 Probenahme	34
A.5 Verfahren	34
A.5.1 Allgemeine Anweisungen zur Analyse	34
A.5.2 Probenvorbereitung	34
A.5.3 Geräteparameter	35
A.5.4 Kalibriersubstanzen	35
A.5.5 Kalibrierung	35
A.6 Berechnung der Phthalatkonzentration	36
A.7 Qualitätssicherung und -kontrolle	36
A.7.1 Allgemeines	36
A.7.2 Empfindlichkeit	36
A.7.3 Wiederfindung	37
A.7.4 Blindwert-Prüfung	37
A.7.5 Nachweisgrenze (LOD) oder Verfahrensnachweisgrenze (MDL) und Bestimmungsgrenze (LOQ)	38
A.8 Prüfbericht	38
Anhang B (informativ) Bestimmung von Phthalaten in Polymeren mittels Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS)	39

B.1	Prinzip	39
B.2	Reagenzien und Materialien	39
B.3	Ausrüstung	39
B.4	Probenahme	40
B.5	Verfahren	40
B.5.1	Allgemeine Anweisungen zur Analyse	40
B.5.2	Probenvorbereitung	40
B.5.3	Geräteparameter	42
B.5.4	Kalibriersubstanzen	43
B.5.5	Kalibrierung	43
B.6	Berechnung der Phthalatkonzentration	44
B.7	Qualitätssicherung und -kontrolle	44
B.7.1	Allgemeines	44
B.7.2	Leistungsfähigkeit	45
B.7.3	Nachweisgrenze (LOD) oder Verfahrensnachweisgrenze (MDL) und Bestimmungsgrenze (LOQ)	45
B.8	Prüfbericht	46
Anhang C (informativ)	Beispiele von Chromatogrammen mit empfohlenen Bedingungen	47
C.1	GC-MS-Verfahren	47
C.2	Py/TD-GC-MS-Verfahren	48
C.3	LC-MS-Verfahren	48
C.4	IAMS-Verfahren	49
Anhang D (informativ)	Prüfung der thermischen Desorptionszone in der EGA	52
Anhang E (informativ)	Beispiel von IAMS- und Py/TD-GC-MS-Geräten	53
Anhang F (informativ)	Beispiel eines falsch-positiven Nachweises von Phthalaten	55
Anhang G (informativ)	Beispiel einer Probenvorbereitung für die quantitative Analyse von Phthalaten mittels GC-MS	56
G.1	Allgemeines	56
G.2	Soxhlet-Extraktion von Phthalaten unter Verwendung geeigneter organischer Lösemittel	56
Anhang H (informativ)	Extraktion von Phthalaten durch Auflösen in THF unter Ultraschallbehandlung und Ausfällen der Polymermatrix	59
Anhang I (informativ)	Handelsübliche Referenzmaterialien, die für GC-MS und Py/TD-GC-MS als geeignet betrachtet werden	61
I.1	GC-MS	61
I.2	Py/TD-GC-MS	61
Anhang J (informativ)	Handelsübliche Kapillarsäulen, die für GC-MS und Py-GC-MS ¹ als geeignet betrachtet werden	63
Anhang K (informativ)	Reinigungsverfahren für Laborgeräte zur Überprüfung von Phthalaten	64
K.1	Unter Verwendung eines Ofens (nur nicht volumetrische Glasgeräte)	64
K.2	Ohne Verwendung eines Ofens (Glas- und Kunststoffgeräte)	64

K.3	Einschätzung der Sauberkeit der Innenflächen von Volumenmessgeräten	65
Anhang L (informativ)	Ergebnisse des internationalen Laborvergleichs 5	66
Anhang M (informativ)	Abfolge der Probenanalyse.....	70
M.1	GC-MS.....	70
Anhang N (informativ)	Ablaufdiagramm	71
Literaturhinweise		72
Anhang ZA (normativ)	Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	73

Bilder

Bild C.1	– Totalionenstrom-Chromatogramm aller Phthalate (10 µg/ml, 1 µl, spaltfrei).....	47
Bild C.2	– Extrahiertes Ionen-Chromatogramm von DINP (10 µg/ml, 1 µl, spaltfrei)	47
Bild C.3	– Extrahiertes Ionen-Chromatogramm von DIDP (10 µg/ml, 1 µl, spaltfrei)	48
Bild C.4	– Totalionenstrom-Chromatogramm einer 100 µg/ml Phthalat-Mischung mittels Py/TD-GC-MS	48
Bild C.5	– Totalionenstrom-Chromatogramm einer 5 µg/ml Phthalat-Mischung mittels LC-MS	49
Bild C.6	– Massenspektrum eines jeden Phthalats mittels IAMS.....	50
Bild C.7	– Totalionenstrom-Chromatogramm jeder Absolutmenge (0,08 µg) der Phthalat-Mischungen mittels IAMS	51
Bild C.8	– Totalionenstrom-Chromatogramm von etwa 0,3 mg PVC, das 300 mg/kg jeder Phthalat- Mischung enthält mittels IAMS (Absolutmenge: 0,09 µg)	51
Bild D.1	– Beispiel eines EGA-Thermogramms einer PVC-Probe, die Phthalate enthält	52
Bild E.1	– Beispiel eines IAMS-Geräts	53
Bild E.2	– Beispiel eines Py/TD-GC-MS-Geräts.....	54
Bild F.1	– Typische Laborgeräte aus Kunststoff, die eine Phthalat-Kontamination verursachen können.....	55
Bild F.2	– Beispiel eines Chromatogramms eines Blindwert-Lösemittels (THF) in einer Kunststoffflasche, das eine DEHP-Kontamination zeigt	55
Bild G.1	– Wiederfindungsraten von Di(2-ethylhexyl)phthalat bei Verwendung verschiedener organischer Lösemittel zur Soxhlet-Extraktion	58
Bild G.2	– Vergleich der Wiederfindungsraten von Phthalaten bei Verwendung verschiedener Extraktionsbedingungen	58
Bild I.1	– Probenvorbereitung mit Referenzmaterialien	62
Bild N.1	– Ablaufdiagramm für den Screening-Schritt und den Schritt der quantitativen Analyse	71

Tabellen

Tabelle 1	– Bedingungen für die GC-MS-Messung.....	17
Tabelle 2	– Referenzmassen für die quantitative Bestimmung aller Phthalate	18
Tabelle 3	– Bedingungen für die Py/TD-GC-MS-Messung	19
Tabelle 4	– Kalibrierstandardlösung für die Phthalate.....	20
Tabelle 5	– Beurteilung der Schwellenwerte mit IIS5.....	24
Tabelle 6	– IIS5-Wiederholbarkeit und -Reproduzierbarkeit	26
Tabelle 7	– Beurteilung des Screenings und der Schwellenwerte mit IIS5.....	27
Tabelle 8	– IIS5-Wiederholbarkeit und -Reproduzierbarkeit	28
Tabelle A.1	– Bedingungen für die IAMS-Messung.....	35

Tabelle A.2 – Bestätigter Wert der Phthalat-Komponenten in KRISS CRM 113-03-006.....	37
Tabelle B.1 – Bedingungen für die LC-MS-Messung	42
Tabelle B.2 – Konzentration der Standardstammlösungen.....	43
Tabelle G.1 – Wiederfindungsraten von Phthalaten in Abhängigkeit von verschiedenen Zeiten der Soxhlet-Extraktion (Lösemittel zur Extraktion: n-Hexan)	57
Tabelle H.1 – Vergleich der Effizienz des Probenvorbereitungsverfahrens der Auflösung in THF unter Ultraschallbehandlung und Ausfällen der Polymermatrix mit dem Verfahren der Soxhlet-Extraktion für lösliche Proben	59
Tabelle H.2 – Vergleich der Effizienz des Probenvorbereitungsverfahrens der Auflösung in THF unter Ultraschallbehandlung und Ausfällen der Polymermatrix mit dem Verfahren der Soxhlet-Extraktion für nicht lösliche Proben	60
Tabelle I.1 – Beispielliste von handelsüblichen Referenzlösungen, die für GC-MS als geeignet betrachtet werden	61
Tabelle I.2 – Beispielliste von handelsüblichen Referenzmaterialien, die für Py/TD-GC-MS als geeignet betrachtet werden	62
Tabelle J.1 – Beispielliste von handelsüblichen Kapillarsäulen, die für die GC-MS- und Py-GC-MS-Analyse als geeignet betrachtet werden	63
Tabelle L.1 – Statistische Daten für Py/TD-GC-MS	66
Tabelle L.2 – Statistische Daten für GC-MS	67
Tabelle L.3 – Statistische Daten für IAMS.....	68
Tabelle L.4 – Statistische Daten für LC-MS	69
Tabelle M.1 – Abfolge der Probenanalyse für die GC-MS-Analyse.....	70
Tabelle M.2 – Abfolge der Probenanalyse für die Py/TD-GC-MS-Analyse.....	70

Einleitung

Die weitverbreitete Anwendung von elektrotechnischen Produkten hat die Aufmerksamkeit verstärkt auf deren Auswirkungen auf die Umwelt gelenkt. Weltweit hat das in vielen Ländern zur Anpassung von Rechtsvorschriften geführt, die Abfälle, Stoffe und Energieverbrauch von elektrotechnischen Produkten betreffen.

Die Verwendung bestimmter Substanzen (z. B. Blei (Pb), Cadmium (Cd), polybromierte Diphenylether (PBDE) und spezifischer Phthalate) in elektrotechnischen Produkten ist in den aktuellen und vorgeschlagenen Gesetzesvorschriften vieler Regionen der Welt von Belang.

Der Zweck der Normen der Reihe IEC 62321 besteht daher in der Bereitstellung von Prüfverfahren, die es der elektrotechnischen Industrie erlauben, die Gehalte an bestimmten betreffenden Substanzen in elektrotechnischen Produkten weltweit in vergleichbarer Weise bestimmen zu können.

Diese erste Ausgabe von IEC 62321-8 ist ein neuer Teil der Normenreihe IEC 62321.

WARNUNG – Personen, die dieses Dokument anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument erhebt keinen Anspruch auf die Behandlung aller mit ihrer Anwendung möglicherweise verbundenen Sicherheitsfragen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, die angemessenen Maßnahmen zur Sicherheit und zum Gesundheitsschutz zu treffen und die Einhaltung jeglicher nationaler gesetzlicher Bestimmungen sicherzustellen.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der Norm IEC 62321 spezifiziert zwei normative und zwei informative Verfahren zur Bestimmung von Di-iso-butylphthalat (DIBP), Di-n-butylphthalat (DBP), Benzylbutylphthalat (BBP), Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Di-n-octylphthalat (DNOP), Di-iso-nonylphthalat (DINP) und Di-iso-decylphthalat (DIDP) in Polymeren elektrotechnischer Produkte.

Die Verfahren zur Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und zur Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py/TD-GC-MS) werden im normativen Teil dieses Dokuments beschrieben.

Das GC-MS-Verfahren wird als das Referenzverfahren für die quantitative Bestimmung von DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP im Bereich von 50 mg/kg bis 2 000 mg/kg angesehen.

GC-MS in Kombination mit Pyrolyse bzw. thermischer Desorption (TD) ist geeignet zum Screening und zur halbquantitativen Analyse von DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP in Polymeren, die im Bereich von 100 mg/kg bis 2 000 mg/kg als Bestandteile in elektrotechnischen Produkten vorhanden sind.

Das IAMS-Verfahren eignet sich zum Screening und zur halbquantitativen Analyse von DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP. Die Bestimmung von DBP und DIBP sowie DEHP und DNOP mittels IAMS wurde aufgrund von Beschränkungen der Peak- und Massenspektralauflösung nicht eingeführt.

Das LC-MS-Verfahren beschränkt sich auf die Bestimmung von BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP. Die Bestimmung von DBP und DIBP mittels LC-MS wurde aufgrund von Beschränkungen der Peak- und Massenspektralauflösung nicht eingeführt.

Ein Flussdiagramm zur Beschreibung der normativen Py/TD-GC-MS- und GC-MS-Verfahren und der informativen Verfahren mit der Ionen-Anlagerungs-Massenspektrometrie (IAMS) (en: ion attachment mass spectrometry) in Verbindung mit einem Direktprobenaufgabesystem (DIP) (en: direct injection probe) und der Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS) können den Anhängen dieses Dokuments entnommen werden.

Wie aus den normativen und informativen Teilen dieses Dokuments hervorgeht, wurden diese vier Prüfverfahren anhand von Prüfungen von Polyethylen (PE)- und Polyvinylchlorid (PVC)-Materialien mit individuellen Phthalatgehalten zwischen ~ 450 mg/kg und 30 000 mg/kg bewertet. Die Verwendung der vier in diesem Dokument beschriebenen Verfahren bei anderen als den oben genannten Polymertypen, Phthalatverbindungen oder -gehalten wurde nicht eigens bewertet.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

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

3 Begriffe und Abkürzungen

3.1 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: unter <http://www.iso.org/obp>

3.1.1

Auswahlprüfverfahren

Screening

analytisches Messverfahren zur Bestimmung der Anwesenheit oder Abwesenheit von Substanzen in einer kennzeichnenden Probe oder Komponente eines Produktes in Abhängigkeit zum Messwert oder zu Messwerten, die als Maßstab für die Anwesenheit, Abwesenheit oder weitere erforderliche Untersuchungen festgelegt sind

Anmerkung 1 zum Begriff: Sofern ein Auswahlprüfverfahren keine schlüssigen Messergebnisse liefert, sollten zusätzliche Messverfahren eingesetzt oder geeignete Maßnahmen getroffen werden, um eine abschließende Entscheidung über die An- bzw. Abwesenheit von Substanzen treffen zu können.

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

3.1.2

halbquantitativ

ein Maß für die Genauigkeit einer Messung, wobei die relative Messunsicherheit des Ergebnisses bei einem vorgegebenen statistischem Vertrauensniveau von 68 % typischerweise 30 % oder geringer ist

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

3.1.3

Kalibriersubstanz

Kalibrierstandard

Substanz in fester oder flüssiger Form mit bekannten und stabilen Konzentrationen der jeweiligen Analyte, mit denen das Geräteverhalten (Kalibrierkurve) als Funktion der Analytkonzentration(en) ermittelt wird

3.2 Abkürzungen

ACN	Acetonitril
BBP	Benzylbutylphthalat
BSA	N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid
CRM	zertifiziertes Referenzmaterial (en: certified reference material)
DBP	Di-n-butylphthalat
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat
DIBP	Di-iso-butylphthalat
DIDP	Di-iso-decylphthalat
DINP	Di-iso-nonylphthalat
DIP	Direktprobenaufgabesystem (en: direct injection probe)
DNOP	Di-n-octylphthalat
EGA	Emissionsgasanalyse (en: evolved gas analysis)
EI	Elektronenstoß-Ionisation (en: electron ionization)
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (en: gas chromatography – mass spectrometry)
IAMS	Ionen-Anlagerungs-Massenspektrometrie (en: ion attachment mass spectrometry)
IS	interner Standard
LC-MS	Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (en: liquid chromatography – mass spectrometry)
LOD	Nachweisgrenze (en: limit of detection)

LOQ	Bestimmungsgrenze (en: limit of quantification)
MDL	Verfahrensnachweisgrenze (en: method detection limit)
PVC	Polyvinylchlorid
Py	Pyrolysator
QC	Qualitätskontrolle (en: quality control)
SIM	Einzelionennachweis (en: selected ion monitoring)
TD	thermische Desorption
THF	Tetrahydrofuran

4 Prinzip

Bei dem GC-MS-Verfahren werden DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP quantitativ bestimmt durch Aufschluss mittels Ultraschall und Fällung der Probenmatrix oder Soxhlet-Extraktion gefolgt von gaschromatographischer Trennung und massenspektrometrischer Detektion.

Bei dem Py/TD-GC-MS-Verfahren wird die Gaschromatographie-Massenspektrometrie in Verbindung mit einem Zusatz für Pyrolyse/thermische Desorption verwendet, um das Vorhandensein von DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP in Polymermaterialien zu prüfen. Die Polymerprobe wird direkt in den Zusatz für Pyrolyse/thermische Desorption eingeführt, um mit Hilfe eines spezifischen Heizprogramms Phthalate aus dem Polymer thermisch zu extrahieren. Die thermisch desorbierten Phthalate werden dann in den Gaschromatographen überführt, durch eine Kapillarsäule getrennt und mittels eines Massenspektrometers nachgewiesen. Die entsprechenden Phthalate werden basierend auf den Retentionszeiten, den m/z -Verhältnissen (quantitativ und Ionennachweis) und den Ionenverhältnissen ermittelt. Der SIM-Modus wird zur Verbesserung der Nachweisgrenzen eingesetzt. Eine Ein-Punkt-Kalibrierung wird für das Screening und die halbquantitative Analyse von Phthalaten in der Probe angewendet.

ANMERKUNG Für jede Probe darf ein kompletter Scandurchlauf mit einem Gesamtionenstrom-GC-MS-Verfahren („Full-Scan“) verwendet werden, um das Vorhandensein eines negativen Matrixeffektes durch andere Additive im Polymer zu prüfen. Ein negativer Matrixeffekt verursacht Ionenunterdrückung und liefert niedrigere Ergebnisse der Konzentrationen. Eine Scan-/SIM-Messung (simultane Messungen) ist ebenfalls anwendbar.

5 Reagenzien und Materialien

5.1 GC-MS-Verfahren

Vor der Verwendung müssen alle Chemikalien auf Verunreinigungen und Blindwerte geprüft werden:

- ACN (HPLC-Reinheitsgrad);
- THF (GC-Reinheitsgrad oder besser);
- n-Hexan (GC-Reinheitsgrad oder besser);
- Helium (Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99,999 %);
- Kalibriersubstanzen: siehe 8.4;
- Ersatz- und interne Standards:
 - Ersatzstandard zur Verwendung der Überwachung der Wiederfindung von Analyten nach 8.2.1.1, 8.2.1.3 und 8.5.1.1, zum Beispiel Standard Dibutylphthalat-3,4,5,6- d_4 oder Di(2-ethylhexyl)phthalat-3,4,5,6- d_4 ;
 - interner Standard zur Verwendung der Korrektur von Einspritzfehlern nach 8.2.1.1 und 8.5.1.2, zum Beispiel Anthracen- d_{10} oder Benzylbenzoat.

Die Standards sind bei Anwendung eines Quadrupolmassenspektrometers brauchbar. Ein hoch auflösendes Massenspektrometer erfordert jedoch den Einsatz anderer geeigneter Standardsubstanzen mit einer dem Analyten vergleichbaren Masse und Elutionsdauer. Für die aufgeführten Phthalate werden mit Deuterium substituierte DBP und DEHP empfohlen.

ANMERKUNG Kommerziell verfügbare Ersatzstandards und interne Standards sind in [Anhang I](#) aufgelistet.

5.2 Py/TD-GC-MS-Verfahren

Vor der Verwendung müssen alle Reagenzien auf Verunreinigungen und Blindwerte geprüft werden:

- a) Helium (Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99,999 %);
- b) Referenzpolymermaterialien:
ein Material enthält ungefähr 100 mg/kg Phthalat und das andere enthält 1 000 mg/kg Phthalat;
- c) Blindproben-Polymermaterial (darf kein Phthalat beinhalten).

Wenn die folgenden Reagenzien zur Vorbereitung der Polymerprobe verwendet werden, müssen sie in ähnlicher Weise wie oben geprüft werden.

- d) n-Hexan zur Vorbereitung der Phthalat-Standardlösung (GC-Reinheitsgrad oder besser);
- e) THF oder ein Lösemittel, das zur Vorbereitung der Polymerprobe geeignet ist (GC-Reinheitsgrad oder besser).

ANMERKUNG Handelsübliche Referenzmaterialien sind in [Anhang I](#) aufgelistet.

6 Ausrüstung

6.1 GC-MS-Verfahren

Die folgenden Gegenstände müssen bei der Analyse zur Anwendung kommen:

- a) Analysenwaage, mit der auf 0,000 1 g genau gewogen werden kann;
- b) Mühle zur Tieftemperaturzerkleinerung mit Kühlung durch flüssigen N₂;
- c) 1-ml-, 5-ml-, 10-ml-, 100-ml-Messkolben;
- d) Soxhlet-Extraktoren:
 - 30-ml-Soxhlet-Extraktoren;
 - 250-ml-Rundkolben;
 - Schliffstopfen NS 29/32;
 - Dimroth-Kühler NS 29/32;
 - Siedesteinchen (z. B. Glasperlen oder Raschig-Ringe);
- e) Extraktionshülse (Zellulose 30 ml, ID 22 mm, Höhe 80 mm);
- f) Glaswolle (für die Extraktionshülse);
- g) Ultraschallbad;
- h) deaktivierter Injektor-Liner (für die GC-MS);
- i) Heizmäntel;
- j) Trichter;
- k) Aluminiumfolie;
- l) Korkringe;
- m) 0,45-µm-PTFE-Filter;
- n) Mikroliterspritze oder automatische Pipetten;

- o) Rotationsverdampfer mit Vakuumfunktion;
- p) Pasteur-Pipetten;
- q) 1,5-ml-Probengläschen und Schraubverschluss mit einer Dichtung aus Polytetrafluorethylen (PTFE) oder, in Abhängigkeit vom Analysensystem, ein vergleichbares Probengefäß;
- r) Minischüttler (auch bekannt als Vortexer oder Vortex-Mischer);
- s) ein Gaschromatograph mit Massenspektrometer, Spalt-/Spaltfrei-Einlass und ein programmierbarer temperaturgesteuerter Ofen. Das Massenspektrometer muss in der Lage sein, einen Einzelionennachweis (SIM) und einen Gesamtionenstrom durchzuführen („Full-Scan“). Die Ionisierungskammer muss auf chemische Stabilität behandelt und auf 230 °C geregelt sein. Es ist eine Energie von 70 eV im Elektronenstoßionisierungsmodus (EI) anzulegen.

Die Verwendung eines automatischen Probengebers wird dringend empfohlen, um Wiederholbarkeit sicherzustellen.

- t) eine Kapillarsäule.

ANMERKUNG Eine Flüssigphase aus 100 % Dimethylpolysiloxan oder 5 % Diphenyl, 95 % Dimethylpolysiloxan wurde für geeignet befunden. Die bevorzugten Dimensionen der Säule sind 30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und eine Filmdicke von 0,25 µm (siehe [Anhang J](#)).

6.2 Py/TD-GC-MS-Verfahren

Die folgenden Gegenstände müssen bei der Analyse zur Anwendung kommen:

- a) Analysenwaage, mit der auf 0,000 01 g (0,01 mg) genau gewogen werden kann;
- b) Mühle zur Tieftemperaturzerkleinerung mit Kühlung durch flüssigen N₂;
- c) Kneifzange (ein Handwerkzeug zur Probenzerkleinerung);
- d) Mikrospatel;
- e) Pinzette;
- f) Messer;
- g) Feile;
- h) Mikrostanzer;
- i) deaktivierte Glaswolle;
- j) Mikroliterspritze oder automatische Pipetten;
- k) ein Gaschromatograph mit Massenspektrometer, ausgestattet mit einem Zusatz für Pyrolyse/thermische Desorption, einem Spalt-/Spaltfrei-Einlass und einem programmierbaren temperaturgesteuerten Ofen. Das Massenspektrometer muss in der Lage sein, einen Einzelionennachweis (SIM) und einen Gesamtionenstrom durchzuführen („Full-Scan“). Die Ionisierungskammer muss auf chemische Stabilität behandelt und auf 230 °C geregelt sein. Es ist eine Energie von 70 eV im Elektronenstoßionisierungsmodus (EI) anzulegen.

Die Verwendung eines automatischen Probengebers wird dringend empfohlen, um Wiederholbarkeit sicherzustellen.

ANMERKUNG 1 Die Ionisierungskammer wird zum Beispiel in einem Ofen bei 400 °C für 1 h erhitzt, um auf chemische Stabilität behandelt zu werden.

- l) Der Pyrolysator/der Zusatz für thermische Desorption muss in der Lage sein, einen Temperaturanstieg von 1 °C bis 100 °C je Minute über einen Temperaturbereich von 40 °C bis 500 °C zu bewirken. Der Probenbehälter des Pyrolysators/der thermischen Desorption muss auf chemische Stabilität behandelt werden und geeignet sein, sowohl flüssige als auch feste Proben aufzunehmen sowie die Schnittstelle zwischen dem Pyrolysator/der thermischen Desorptionseinheit und dem Einlass des Gaschromatographen auf bis zu 400 °C zu halten.
- m) Kapillarsäule.

ANMERKUNG 2 Eine Flüssigphase aus 100 % Dimethylpolysiloxan oder 5 % Diphenyl, 95 % Dimethylpolysiloxan wurde für geeignet befunden. Die bevorzugten Dimensionen der Säule sind 15 m oder 30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und eine Filmdicke von 0,25 µm bis 0,05 µm (siehe [Anhang J](#)).

7 Probenahme

7.1 Allgemeines

Wie in [IEC 62321-2](#) beschrieben, sofern nicht anders angegeben (z. B. „mit einer Kneifzange“), muss eine Tieftemperaturzerkleinerung mit Kühlung durch flüssigen Stickstoff vorgenommen werden.

7.2 GC-MS-Verfahren

Die Probe ist so zu zerkleinern, dass sie vor der Extraktion durch ein 500-µm-Sieb hindurchpasst. Eine Tieftemperaturzerkleinerung mit Kühlung durch flüssigen N₂ wird dringend empfohlen. Referenzpolymermaterialien müssen in ähnlicher Weise zerkleinert werden.

7.3 Py/TD-GC-MS-Verfahren

Die Probe kann entweder mit einem Messer in kleine Stücke geschnitten werden oder abgefeilt werden.

ANMERKUNG Siehe GC-MS-Verfahren in 7.1 für die Vorbereitung der Probenzerkleinerung.

8 Verfahren

8.1 Allgemeine Anweisungen zur Analyse

8.1.1 Überblick

Die Validierung der Messgeräte muss eine Überprüfung von möglichen Kreuzkontaminationen zwischen aufeinanderfolgenden Proben beinhalten. Zusätzliche Blindproben oder eine umgekehrte Reihenfolge der Prüfung hilft, Kreuzkontaminationen zu identifizieren.

Siehe [Anhang K](#) für eine Anleitung in Bezug auf die Reinigungsverfahren für Laborgeräte zur Prüfung von Phthalaten sowie [Anhang M](#) für die empfohlene Abfolge bei der Probenanalyse.

8.1.2 GC-MS-Verfahren

Folgende allgemeine Anweisungen sind zu befolgen:

- a) Um Blindwerte zu verringern, ist die Reinheit sämtlicher Glasgeräte sicherzustellen. Die Glaswolle ([6.1 f](#)) ist vor ihrem Einsatz mindestens 30 min bei 450 °C zu deaktivieren.
- b) Ist die Menge an Phthalaten in der Probe deutlich über der Grenze von 0,1 %, ist es notwendig, die Analyse mit einer angepassten Probengröße durchzuführen oder die Analyse mit einem Extrakt zu wiederholen, der vorher in geeigneter Weise für eine interne Standardaddition verdünnt wurde.

8.1.3 Py/TD-GC-MS-Verfahren

Folgende allgemeine Anweisungen sind zu befolgen:

- a) Nach der Analyse von Prüfproben mit einer hohen Analytkonzentration sollten so lange Blindproben analysiert werden, bis das Niveau des jeweiligen Phthalat-Untergrunds auf 30 mg/kg oder weniger gesunken ist.

ANMERKUNG Es wird ein Blindproben-Polymer oder ein leerer Probenbehälter für die Blindprobenanalyse verwendet.

- b) Um Blindwerte zu verringern, ist die Reinheit sämtlicher bei der Probe verwendeter Werkzeuge sicherzustellen.
- c) Falls Matrixeffekte eine starke Ionenunterdrückung der Zielanalyten nach sich ziehen, sollte die Standardaddition das Kalibrierverfahren der Wahl sein.

8.2 Probenvorbereitung

8.2.1 GC-MS-Verfahren

8.2.1.1 Stammlösung

Die folgenden Stammlösungen sind herzustellen:

- a) Deuterierter Ersatzstandard (für die Überwachung der Wiederfindung des Analyten): 1 000 µg/ml in einem organischen Lösemittel (z. B. Dibutylphthalat-3,4,5,6-d₄ oder Di-(2-ethylhexyl)phthalat-3,4,5,6-d₄).
- b) Interner Standard (für die Korrektur von Einspritzfehlern): 1 000 µg/ml in n-Hexan (z. B. Anthracen-d₁₀ oder Benzylbenzoat).
- c) Phthalat-Lösung (DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP): 1 000 µg/ml in n-Hexan.
- d) Phthalat-Aufstocklösung (DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP): 100 mg/l in n-Hexan.
- e) Lösung des internen Standards (100 g/ml Anthracen-d₁₀ oder Benzylbenzoat): 1,0 ml der Lösung des internen Standards (8.2.1.1 b)) (1 000 g/ml) werden in einen 10-ml-Messkolben überführt und bis zur Marke mit einem Lösemittel aufgefüllt.

8.2.1.2 Vorextraktion der Soxhlet-Extraktoren

Zur Reinigung der Soxhlet-Extraktoren (6.1 d)) wird eine zweistündige Vorextraktion mit 70 ml n-Hexan vorgenommen. Das zum Waschen verwendete Lösemittel ist zu verwerfen.

8.2.1.3 Extraktion

Die folgenden Schritte sind bei der Probenextraktion zu befolgen:

- a) 500 mg ± 10 mg der Probe sind quantitativ in eine Zellulose-Extraktionshülse für die Soxhlet-Extraktion zu überführen. Die Masse ist möglichst nahe 0,1 mg zu erfassen.
- b) Die Probe ist über einen Trichter in die Extraktionshülse zu überführen. Um eine quantitative Überführung sicherzustellen, sollte der Trichter mit etwa 10 ml n-Hexan gespült werden.
- c) 10 µl des Ersatzstandards (8.2.1.1 a)) (1 000 µg/ml) werden hinzugefügt.
- d) Die Hülse ist mit Glaswolle zu verschließen, um zu verhindern, dass die Probe aufschwimmt.
- e) Etwa 120 ml n-Hexan werden für die Extraktion unter Rückfluss verwendet. Die Probe muss mindestens 6 h mit 6 bis 8 Zyklen je Stunde extrahiert werden. Kürzere Extraktionszeiten können zu geringeren Wiederfindungen der Analyten führen.
- f) Nach 6 h unter Rückfluss ist der Extrakt unter Einsatz eines Vakuum-Rotationsverdampfers (oder mit einem ähnlichen Vorgang) auf 10 ml zu konzentrieren und anschließend mit n-Hexan auf 50 ml zu verdünnen.

8.2.1.4 Alternative Extraktionsverfahren für lösliche Polymere

Für eine in THF lösliche Polymerprobe (z. B. PVC) darf das folgende alternative Extraktionsverfahren angewendet werden:

- a) Es sind (300 ± 10) mg der Probe einzuwiegen und in ein 40-ml-Probengefäß zu überführen. Die Masse ist möglichst nahe 0,1 mg zu erfassen.
- b) 10 ml THF und 10 µl des Ersatzstandards (8.2.1.1 a)) (1 000 µg/ml) sind in das Probengefäß zu überführen, und die Masse der Mischung ist zu protokollieren.

- c) Das Probengefäß ist fest zu verschließen. Es ist in ein Ultraschallbad (6.1 g)) zu geben und 30 min bis 60 min zu beschallen, bis sich die Probe gelöst hat. Ein kleines Stück Klebeband darf verwendet werden, um zu vermeiden, dass sich die Kappe durch die Vibrationen löst.
- d) Nachdem sich die Probe gelöst hat, ist zu warten, bis sich die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt hat, und die Masse ist zu protokollieren. Es ist sicherzustellen, dass die Masse dieselbe ist, wie die, die oben unter Schritt b) erfasst wurde.
- e) Es sind exakt 20 ml ACN tropfenweise in das Probengefäß zu geben, um die Probenmatrix auszufällen.
- f) Die resultierende Extraktionslösung ist bei Raumtemperatur 30 min stehen zu lassen (das Polymermaterial fällt dabei aus und setzt sich am Boden des Probengefäßes ab).
- g) Es ist zu warten, bis sich das Polymer abgesetzt hat, oder die Mischung ist durch eine PTFE-Membran mit 0,45 µm Porenweite zu filtrieren.

8.2.1.5 Zugabe des internen Standards (IS)

- a) Ein Anteil des Extraktes von 1 ml (8.2.1.3 f) und 8.2.1.4 g)) ist in ein 2-ml-GC-Proben-/Autosamplerfläschchen mit einer PTFE-beschichteten Dichtung zu überführen. 10 µl der Lösung des internen Standards (8.2.1.1 e)) sind in das Probengefäß zu geben und dieses ist zu verschließen. Das Fläschchen ist zum Durchmischen des Inhalts zweimal umzudrehen.
- b) 1 µl der Probenlösung ist in das GC-MS-Gerät einzuspritzen und unter Anwendung der in [Tabelle 1](#) beschriebenen Parameter zu analysieren.

8.2.2 Py/TD-GC-MS-Verfahren

8.2.2.1 Polymerprobe

- a) Es sind ungefähr 0,5 mg der geschnittenen oder gemahlten Probe mit einem Mikrospatel oder einer Pinzette in einen vorab gewogenen Probenbehälter zu geben.
- b) Die Gesamtmasse des Behälters mit der darin befindlichen Probe ist auf 0,01 mg zu erfassen, und dann ist die Masse der Probe zu ermitteln, indem die Masse des Probenbehälters von der Gesamtmasse abgezogen wird.
- c) Eine geeignete Menge deaktivierter Glaswolle ist in den Probenbehälter zu geben, um sicherzustellen, dass das Probenpulver nicht verschüttet wird.

8.2.2.2 Referenzpolymermaterialien oder Stammlösung

Referenzpolymermaterialien werden für die Kalibrierung und die Empfindlichkeitsprüfung empfohlen. Eine dünne Folie oder ein dünner Film des Referenzpolymers wäre besonders geeignet. Falls Referenzpolymermaterialien nicht verfügbar sind, sind folgende Stammlösungen herzustellen:

- a) PVC-Lösung: Ein PVC-Polymer wird in einem geeigneten Lösemittel wie THF in einer Konzentration von 50 mg/ml gelöst.
- b) Lösung der Standardmischung: Es wird die Lösung einer Standardmischung hergestellt, die DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP in einer Konzentration von 100 µg/ml in n-Hexan enthält.

ANMERKUNG Siehe [Anhang I](#).

8.3 Geräteparameter

8.3.1 GC-MS-Verfahren

Verschiedene Bedingungen können notwendig sein, um ein bestimmtes GC-MS-Gerät für die effektive Trennung aller Phthalate zu optimieren und die Anforderungen an die Qualitätskontrolle und die Nachweisgrenzen (LOD) zu erfüllen.

Die folgenden Parameter haben sich als geeignet erwiesen und werden beispielhaft aufgelistet (siehe Tabelle 1 und [Tabelle 2](#)).

Tabelle 1 – Bedingungen für die GC-MS-Messung

GC	
Injektionsvolumen	1,0 µl
Säule	Unpolar (Phenyl-Arylen-Polymer, gleichwertig zu 5 % Diphenyl-Dimethylpolysiloxan), Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm (siehe Anhang J)
Injektorliner	4 mm Glasliner mit einem konisch zulaufendem Boden und (deaktivierter) Glaswolle auf dem Boden
Temperatur am Injektoreinlass	250 °C
Säulentemperatur	80 °C bis 110 °C (0,5 min) → (20 °C/min) → 280 °C (1 min) → (20 °C/min) → 320 °C (5 min)
Injektionsmodus	spaltfrei
Trärgas	Helium (5.1 d), 1,5 ml/min, konstanter Fluss
Transferleitung	280 °C, direkt
MS	
Temperatur der Ionenquelle	230 °C
Elektronenstoßionisation (EI)	70 eV
Quad	150 °C
Haltezeit	50 ms
Scanbereich	50 m/z bis 1 000 m/z

ANMERKUNG 1 Die zusätzliche Deaktivierung eines käuflich erworbenen deaktivierten Injektorliners ([6.1 h](#)) darf vorgenommen werden. Ein Beispiel eines chemischen Deaktivierungsverfahrens besteht darin: Ein käuflich erworbener, werkseitig deaktivierter Liner (Spalt/spaltfrei, einfach verjüngt mit Glaswolle am Boden) ist 15 min in 5%iges Dimethyldichlorsilan (DMDCS) in Dichlormethan oder Toluol einzutauchen. Er ist dann mit einer Pinzette aufzunehmen, ablaufen bzw. abtropfen zu lassen und dreimal in das DMDCS einzutauchen, um sicherzustellen, dass die Glaswolle gründlich benetzt und gespült wurde. Dann den Injektorliner nochmals ablaufen lassen und die restliche Lösung auf einem sauberen Wischer abstreifen. Den Injektorliner 10 min bis 15 min in Methanol eintauchen und erneut dreimal ablaufen lassen/eintauchen. Anschließend innen und außen mit Methanol aus einer Spritzflasche abspülen, dann nochmals mit Dichlormethan aus einer Spritzflasche abspülen. Anschließend ist der Injektorliner in einen mit Stickstoff gespülten Vakuum-Wärmeschrank zu überführen und mindestens 15 min bei 110 °C zu trocknen. Unmittelbar nach dem Trocknen ist er gebrauchsfertig.

ANMERKUNG 2 Um die geforderte Datenqualität für jeden Phthalat-GC-Peak zu erreichen, werden 3 bis 4 Scans je Sekunde zur Quantifizierung der ausgewählten Ionen gemacht. Dies ergibt die geeignete Haltezeit für jedes zu überwachende Ion (m/z). Die Scanrate führt zu einer Haltezeit im Bereich von 50 ms je Ion. Als Voreinstellung wird in einigen Softwarekonfigurationen die Haltezeit als eine Funktion der Scanrate dargestellt. Die Analyse jedes einzelnen Phthalats wird im SIM-Modus mit den in [Tabelle 2](#) angegebenen Massenspuren durchgeführt. Diese wurden als geeignet befunden und sind als Beispiele angegeben.

ANMERKUNG 3 DIDP und DINP verfügen über mehrere Chromatogramm-Peaks. Die Gesamtflächen dieser Peaks über der Grundlinie sind integriert.

Tabelle 2 – Referenzmassen für die quantitative Bestimmung aller Phthalate

Name der Verbindung	Im Extrakt überwachte Ionen (m/z)		
	Ion für die Quantifizierung	Bestätigungs-Ion-1	Bestätigungs-Ion-2
DBP-3,4,5,6-d ₄	153	227	–
DEHP-3,4,5,6-d ₄	153	171	–
Anthracen-d ₁₀	188	94	160
Benzylbenzoat	105	194	212
DIBP	223	205	149
DBP	223	205	149
BBP	206	91	149
DEHP	279	167	149
DNOP	279	167	149
DINP	293	167	149
DIDP	307	167	149

8.3.2 Py/TD-GC-MS-Verfahren

Verschiedene Bedingungen können notwendig sein, um ein bestimmtes Py/TD-GC-MS-Gerät für die effektive Trennung aller Phthalate zu optimieren und die Anforderungen an die Qualitätskontrolle und die Nachweisgrenzen (LOD) zu erfüllen. Die folgenden Parameter haben sich als geeignet erwiesen und werden beispielhaft aufgelistet (siehe [Tabelle 3](#)).

Tabelle 3 – Bedingungen für die Py/TD-GC-MS-Messung

Pyrolysator				
Ofentemperatur	200 °C → 20 °C/min → 300 °C → 5 °C/min → 340°C (1 min)			
Schnittstellentemperatur	300 °C (Schnittstellentemperatur-Kontrollmodus: manuell)			
GC				
Säule	100 % Dimethylpolysiloxan, Länge 15 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,05 µm (siehe Anhang J)			
Temperatur am Injektoreinlass	320 °C			
Temperatur des Säulenofens	80 °C → (20 °C/min) → 300 °C (5 min)			
Injektionsmodus	Spalt (Spalt-Verhältnis: 1/50)			
Trärgas	Helium, 52,1 cm/s, konstante lineare Geschwindigkeit			
MS				
Temperatur der Ionenquelle	230 °C			
Ionisationsverfahren	Elektronenstoßionisation (EI), 70 eV			
Ion (m/z) der Kontrollmasse		Ion für die Quantifizierung	Nachweis-Ion-1	Nachweis-Ion-2
	DIBP	223	205	149
	DBP	223	205	149
	BBP	206	91	149
	DEHP	279	167	149
	DNOP	279	167	149
	DINP	293	167	149
	DIDP	307	167	149
Scanbereich	50 m/z bis 1 000 m/z			

Es wird empfohlen, dass jede Probe mittel eines Vollscan-Modus zusammen mit dem SIM-Modus gemessen wird, um das Vorhandensein eines negativen Matrixeinflusses durch andere Additive im Polymer zu prüfen. Ein negativer Matrixeinfluss verursacht Ionenunterdrückung und liefert niedrigere Ergebnisse der Konzentrationen.

ANMERKUNG DIDP und DINP verfügen über mehrere Chromatogramm-Peaks. Die Gesamtflächen dieser Peaks über der Grundlinie sind integriert.

8.4 Kalibriersubstanzen

Referenzmaterialien werden als Kalibriersubstanzen eingesetzt. Siehe [Anhang I](#).

8.5 Kalibrierung

8.5.1 GC-MS-Verfahren

8.5.1.1 Allgemeines

Für die quantitative Analyse muss eine Kalibrierkurve erstellt werden. Es sind mindestens fünf Kalibrierlösungen in äquidistanten Konzentrationsschritten herzustellen. Die quantitative Bestimmung erfolgt auf der Grundlage der Messung der Peakflächen. Es ist notwendig, jede Kalibrierkurve als lineare Regression anzupassen, um eine relative Standardabweichung (RSD) der linearen Kalibrierfunktion von 15 % oder weniger zu erhalten (siehe [Anhang I](#)).

ANMERKUNG Wenn der Grenzwert der RSD von 15 % überschritten wird, führt eine Kurve zweiten Grades aus Sicht der Qualitätssicherung nicht unbedingt zu einer wesentlich besseren Anpassung. Nur statistische Tests, wie z. B. der F-Test, erfüllen diese Anforderungen durch einen Vergleich lineare Funktion/Funktion zweiten Grades. Das bedeutet, dass die Kalibrierung linear ist, obwohl der RSD-Wert überschritten ist.

8.5.1.2 Stammlösungen für alle Phthalate (100 µg/ml) und Ersatzstandard (100 µg/ml)

Von jedem Phthalat (8.2.1.1 c)) sind 1,0 ml Stammlösung (1 000 µg/ml) und 1,0 ml des Ersatzstandards (8.2.1.1 a)) (1 000 µg/ml) in einen 10-ml-Messkolben zu geben und bis zur Markierung mit Lösemittel aufzufüllen.

8.5.1.3 Lösung des internen Standards (100 µg/ml Anthracen-d₁₀ oder Benzylbenzoat)

1,0 ml der Lösung des internen Standards (8.2.1.1 b)) (1 000 µg/ml) werden in einen 10-ml-Messkolben überführt und bis zur Marke mit einem Lösemittel aufgefüllt.

8.5.1.4 Standardlösungen

Die folgenden Kalibrierstandardlösungen werden aus den Stammlösungen für jedes Phthalat (100 µg/ml) und dem Ersatzstandard (100 µg/ml) (8.5.1.2) hergestellt. Die in Tabelle 4 angegebenen Volumina werden mit der Pipette in 10-ml-Messkolben gegeben. 100 µl der 100-µg/ml-Lösung des internen Standards (8.5.1.3) sind in die entsprechenden Messkolben zu geben und dann ist dieser bis zur Markierung mit Lösemittel aufzufüllen.

Tabelle 4 – Kalibrierstandardlösung für die Phthalate

Nr.	Volumen Phthalat + Ersatz µl	Volumen interner Standard µl	c (jedes Phthalat) µg/ml	c (Ersatz) µg/ml
1	50	100	0,5	0,5
2	100	100	1,0	1,0
3	250	100	2,5	2,5
4	500	100	5,0	5,0
5	1 000	100	10	10

Der interne Standard wird zur Korrektur des Einspritzfehlers verwendet. Deshalb erfolgt die Bewertung des Responsefaktors oder des Verhältnisses durch A/A_{IS} .

Zur Erstellung einer Kalibriergeraden ist der Responsefaktor oder -verhältnis A/A_{IS} gegen das Konzentrationsverhältnis c/c_{IS} aufgetragen.

Eine lineare Regression erfolgt unter Anwendung der Gleichung (1):

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

Dabei ist

A die Peakfläche des Phthalats oder Ersatzstandards in der Probe;

A_{IS} die Peakfläche des internen Standards in der Probe;

c die Konzentration der einzelnen Phthalate oder des Ersatzstandards in der Probe (µg/ml);

c_{IS} die Konzentration des internen Standards in der Probe (µg/ml);