

**DIN EN 62321-3-3
(VDE 0042-1-3-3)**
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 29.020

Einsprüche bis 2018-04-23

Entwurf
Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik –
Teil 3-3: Screening der polybromierten Biphenyle, polybromierten Diphenylether und Phthalate in Polymeren durch Pyrolyse (Py-GC-MS) oder Thermodesorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TD-GC-MS) (IEC 111/465/CD:2017)

Determination of certain substances in electrotechnical products –

Part 3-3: Screening of polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and phthalates in polymers by pyrolysis (Py-GC-MS) or thermal desorption (TD-GC-MS) gas chromatography-mass spectrometry (IEC 111/465/CD:2017)

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-02-23 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an dke@vde.com möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE, Stresemannallee 15, 60596 Frankfurt am Main.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 69 Seiten

DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE

Anwendungsbeginn

Anwendungsbeginn dieser Norm ist

Inhalt	Seite
Nationales Vorwort.....	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe und Abkürzungen	6
3.1 Begriffe	6
3.2 Abkürzungen	8
4 Prinzip.....	9
4.1 Überblick.....	9
4.2 Prüfprinzip	9
5 Reagenzien und Materialien.....	10
6 Geräte.....	10
7 Probenahme	11
8 Verfahren.....	11
8.1 Allgemeine Anweisungen zur Analyse	11
8.2 Probenherstellung	11
8.3 Geräteparameter	12
8.4 Kalibrierung	14
9 Berechnung der Konzentrationen von PBBs, PBDEs und Phthalaten.....	15
9.1 Allgemeines	15
9.2 Bestimmung des RF von DEHP	15
9.3 Berechnung	16
10 Präzision.....	17
10.1 Allgemeines	17
10.2 Messunsicherheit.....	17
10.3 Homogenität der Proben	17
10.4 Wiegen der Proben.....	17
10.5 Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit.....	17
11 Qualitätssicherung und -kontrolle.....	17
11.1 Allgemeines	17
11.2 Qualitätskontrolle	18
11.3 Verfahrensnachweisgrenzen (MDL) oder Bestimmungsgrenzen (LOQ)	19
12 Prüfbericht	20
13 Literaturhinweise	21
Anhang A (informativ) Flussdiagramm des Prüfverfahrens.....	22

Anhang B (informativ) Kurzbeschreibung der Py/TD-GC-MS-Geräte.....	24
Anhang C (Informativ) Handelsübliche Referenzlösung und Material	25
C.1 Referenzlösung	25
C.2 Polymer-Referenzmaterial	26
Anhang D (informativ) Probennahmeverfahren.....	28
D.1 Probenherstellung mithilfe von Schneidwerkzeugen	28
D.2 Homogenisierung von Proben.....	28
D.3 Genaues Wiegen der Probe.....	28
D.4 Verfahren der Probeninjektion	28
Anhang E (informativ) Verifizierung der thermischen Desorptionszone des EGA.....	29
Anhang F (informativ) Beispiele von Chromatogrammen mit empfohlenen Bedingungen	30
Anhang G (informativ) Beispiel des Erhalts von RRF-Ergebnissen.....	31
Anhang H (informativ) Abfolge der Probenanalyse	33

Bilder

Bild A.1: Flussdiagramm für die Ablaufschritte eines Screenings und eines Nachweises durch Prüfung von PBBs, PBDEs und Phthalaten	22
Bild B.1: Beispiel eines Py/TD-GC-MS-Geräts.....	24
Bild C.1: Probenherstellung aus Referenzmaterial	27
Bild E.1: Beispiel eines EGA-Thermogramms einer PVC-Probe, die Phthalate enthält	29
Bild E.2: Beispiel eines EGA-Thermogramms einer Polystyrenprobe, die PBDEs enthält.....	29
Bild F.1: Totalionenstrom-Chromatogramm von 200 µg/ml PBB-/PBDE-/Phthalatmischung mit Py/TD-GC-MS	30

Tabellen

Tabelle 1: Bedingungen für die Py/TD-GC-MS-Messung	12
Tabelle A.1: Screeningverfahren in IEC 62321	23
Tabelle C.1: Beispielliste von handelsüblichen Referenzlösungen von PBBs/PBDEs, die für GC-MS als geeignet betrachtet werden	25
Tabelle C.2: Beispielliste von handelsüblichen Referenzlösungen von Phthalaten, die für GC-MS als geeignet betrachtet werden.....	26
Tabelle C.3: Beispielliste von handelsüblichem Referenzmaterial von PBBs/PBDEs und PS, die für Py/TD-GC-MS als geeignet betrachtet werden.....	26
Tabelle C.4: Beispielliste von handelsüblichem Referenzmaterial von Phthalaten, die für Py/TD-GC-MS als geeignet betrachtet werden.....	27
Tabelle D.1: Abweichung gewogener Proben	28
Tabelle G.1: RRF von Analyten.....	31
Tabelle H.1: Abfolge der Probenanalyse für die Py/TD-GC-MS-Analyse	33

Nationales Vorwort

Das internationale Dokument IEC 111/465/CD:2017 „Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 3-3: Screening of polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and phthalates in polymers by pyrolysis (Py-GC-MS) or thermal desorption (TD-GC-MS) gas chromatography-mass spectrometry“ (CD, en: Committee Draft) ist unverändert in diesen Norm-Entwurf übernommen worden. Dieser Norm-Entwurf enthält eine noch nicht autorisierte deutsche Übersetzung.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung des CD entsprechend der diesbezüglich durch die IEC erteilten Erlaubnis beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen IEC-Text.

Das internationale Dokument wurde vom TC 111 „Environmental Standardization for Electrical and Electronic Products and Systems“ der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) erarbeitet und den nationalen Komitees zur Stellungnahme vorgelegt.

Die IEC und das Europäische Komitee für Elektrotechnische Normung (CENELEC) haben vereinbart, dass ein auf IEC-Ebene erarbeiteter Entwurf für eine Internationale Norm zeitgleich (parallel) bei IEC und CENELEC zur Umfrage (CDV-Stadium) und Abstimmung als FDIS (en: Final Draft International Standard) bzw. Schluss-Entwurf für eine Europäische Norm gestellt wird, um eine Beschleunigung und Straffung der Normungsarbeit zu erreichen. Dokumente, die bei CENELEC als Europäische Norm angenommen und ratifiziert werden, sind unverändert als Deutsche Normen zu übernehmen.

Da der Abstimmungszeitraum für einen FDIS bzw. Schluss-Entwurf prEN nur 2 Monate beträgt, und dann keine sachlichen Stellungnahmen mehr abgegeben werden können, sondern nur noch eine „JA/NEIN“-Entscheidung möglich ist, wobei eine „NEIN“-Entscheidung fundiert begründet werden muss, wird bereits der CD als DIN-Norm-Entwurf veröffentlicht, um die Stellungnahmen aus der Öffentlichkeit frühzeitig berücksichtigen zu können.

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 erste Edition der **IEC 62321:2008** war eine „alleinstehende“ Norm, die eine Einleitung, eine Übersicht der Prüfmethode und die mechanische Probenpräparation und darüber hinaus verschiedene Bestimmungen für Prüfmethode beinhaltet hat.

Diese erste Edition der IEC 62321-3-3 führt eine neue Bestimmung in die Reihe IEC 62321 ein.

Zukünftige Teile der Reihe IEC 62321 werden schrittweise die entsprechenden Abschnitte in IEC IEC 62321:2008 ersetzen. Bis alle Teile veröffentlicht sind, gilt **IEC 62321:2008** weiterhin, für die Abschnitte die noch nicht als eigenständige Teile veröffentlicht sind.

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.

Der Zusammenhang der zitierten Dokumente mit den entsprechenden deutschen Dokumenten ergibt sich, soweit ein Zusammenhang besteht, grundsätzlich über die Nummer der entsprechenden IEC-Publikation. Beispiel: IEC 60068 ist als EN 60068 als Europäische Norm durch CENELEC übernommen und als DIN EN 60068 ins Deutsche Normenwerk aufgenommen.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. IEC [und/oder ISO] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Die deutsche Fassung wurde in [Abschnitt 2](#) an die aktuellen Standardtexte angepasst.

**Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der
Elektrotechnik –
Teil 3-3: Screening der polybromierten Biphenyle, polybromierten Diphenylether
und Phthalate in Polymeren durch Pyrolyse (Py-GC-MS) oder Thermodesorption-
Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TD-GC-MS)**

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 von polybromierten Biphenylen (PBBs), polybromierten Diphenylethern (PBDEs) und allen Phthalaten in elektrotechnischen Produkten gibt in vielen Regionen der Welt Anlass zur Sorge.

Zweck dieser Norm ist daher die Bereitstellung von Prüfverfahren, die es der elektrotechnischen Industrie erlauben, die Gehalte an polybromierten Biphenylen (PBBs), polybromierten Diphenylethern (PBDEs) sowie von Diisobutylphthalat (DIBP), Dibutylphthalat (DBP), Benzylbutylphthalat (BBP), Diethylhexylphthalat (DEHP), Di-n-octylphthalat (DNOP), Diisononylphthalat (DINP) und Diisodecylphthalat (DIDP) in elektrotechnischen Produkten weltweit konsistent zu bestimmen.

WARNUNG: Personen, die diese Internationale Norm anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm 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

Teil 3-3 von IEC 62321 legt das Screening und die semiquantitative Analyse von polybromierten Biphenylen (PBBs), polybromierten Diphenylethern (PBDEs) sowie von Diisobutylphthalat (DIBP), Dibutylphthalat (DBP), Benzylbutylphthalat (BBP), Diethylhexylphthalat (DEHP), Di-n-octylphthalat (DNOP), Diisononylphthalat (DINP) und Diisodecylphthalat (DIDP) in den Polymeren elektrotechnischer Produkte mithilfe des Analyseverfahrens der Gaschromatographie-Massenspektrometrie mit einem Pyrolysator/Zubehör für thermische Desorption (Py/TD-GC-MS) fest.

Dieses Prüfverfahren wurde durch die Prüfung von ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol), EMC (Epoxidgießharz-Formmasse) und PE (Polyethylen)-Werkstoffen mit einem Gehalt des Analyts von 50 mg/kg bis 2 000 mg/kg bewertet. Die Verwendung der in diesem Dokument beschriebenen Verfahren bei anderen als den oben genannten Polymertypen, PBBs (Mono- bis Deca-) PBDEs (Mono- bis Deca-) und Phthalaten oder Gehalten wurde nicht eigens bewertet.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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*

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

IEC 62321-3-1:2013, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 3-1: Screening – Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine in electrotechnical products using X-ray fluorescence spectrometry*

IEC 62321-3-2:2013, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 3-2: Screening – Total bromine in polymers and electronics by combustion-ion chromatography*

IEC 62321-6:2015, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)*

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

ISO 17052:2007, *Rubber, raw – Determination of residual monomers and other volatile low-molecular-mass compounds by capillary gas chromatography – Thermal desorption (dynamic headspace) method*

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

Referenzmaterial

ausreichend homogenisiertes und im Hinblick auf die angegebenen Eigenschaften stabiles Material, dessen Eignung für den vorgesehenen Zweck bei der Messung oder Untersuchung nominaler Eigenschaften festgestellt wurde

[QUELLE: IEC 62321-1:2013, 3.1.7]

3.1.2

Screening

analytisches Verfahren, um das Vorhandensein oder Fehlen von Substanzen in dem repräsentativen Teil oder Bereich eines Produkts zu bestimmen, bezogen auf den Wert oder die Werte, der/die als Kriterium für diese Entscheidung ausgewählt wurde(n)

ANMERKUNG 1 zum Begriff: Falls die Screeningverfahren keine schlüssigen Werte liefern, können zusätzliche Analysen oder andere Folgemaßnahmen erforderlich werden, um eine endgültige Entscheidung zum Vorhandensein oder Fehlen herbeizuführen.

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

3.1.3

Kalibriersubstanz (Kalibrierstandard)

Kalibriersubstanz (Kalibrierstandard) in fester oder flüssiger Form mit bekannten und stabilen Konzentrationen der jeweiligen Analyte, mit denen die Gerätereaktion als Funktion der Analytkonzentration(en) oder -masse(n) ermittelt wird

3.1.4

semiquantitativ

Maß der Genauigkeit bei einem Messbetrag, bei dem die relative Messabweichung des Ergebnisses bei einem definierten Vertrauensniveau von 68 % üblicherweise bei 30 % oder besser liegt

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

3.1.5

Responsefaktor (RF)

Verhältnis der Masse des zu analysierenden Stoffs zur Peakfläche dieses Stoffs in Gleichung (1)

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

Dabei ist

RF der Responsefaktor
 A die Peakfläche des Stoffs
 m die Masse des Stoffs

3.1.6

Relativer Responsefaktor (RRF)

wird berechnet als Verhältnis der RFs der Stoffe A und B (siehe Gleichung (2))

$$RRF_{A/B} = RF_A / RF_B \quad (2)$$

Dabei ist

$RRF_{A/B}$ der relative Responsefaktor von Stoff A zu Stoff B
 RF_A der Responsefaktor von Stoff A
 RF_B der Responsefaktor von Stoff B

3.1.7

Ersatzstoff

wird zur Berechnung der RRFs jedes Analyts verwendet. Der RRF eines Analyts ist das Verhältnis des RFs dieses Analyts zum RF dieses Stoffs. In Gleichung (3) ist dies Stoff B. Der Zweck ist der gleiche wie bei internen Standards und dient zur Korrektur des Responsefaktors. Allerdings wird dieser Wert nicht in den Prüfproben berücksichtigt sondern vor der Analyse der Prüfproben analysiert. Aus den RFs des Ersatzstoffs und dem RRF des Analyts wird der RF jedes Analyts berechnet.

$$RF_A = RRF_{A/B} \cdot RF_B \quad (3)$$

Dabei ist

RF_A der Responsefaktor von Stoff A

RF_B der Responsefaktor von Stoff B (Ersatzstoff)

3.2 Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
BB-003	4-Bromobiphenyl
BB-015	4,4'-Dibromobiphenyl
BB-029	2,4,5-Tribromobiphenyl
BB-049	2,2',4,5'-Tetrabromobiphenyl
BB-103	2,2',4,5',6-Pentabromobiphenyl
BB-153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl
BB-189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptabromobiphenyl
BB-203	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octabromobiphenyl
BB-206	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octabromobiphenyl
BB-209	Decabromobiphenyl
BBP	Benzylbutylphthalat
BDE-3	4-Bromodiphenylether
BDE-15	4,4'-Dibromodiphenylether
BDE-28	2,4,4'-Tribromodiphenylether
BDE-47	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenylether
BDE-99	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenylether
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Pentabromodiphenylether
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenylether
BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6-Octabromodiphenylether
BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenylether
BDE-209	Decabromodiphenylether
CRM	zertifiziertes Referenzmaterial (en: certified reference material)
DBP	Dibutylphthalat
DEHP	Diethylhexylphthalate
DIBP	Diisobutylphthalate
DIDP	Diisodecylphthalate
DINP	Diisononylphthalat
DNOP	Di-n-octylphthalat
EGA	Emissionsgasanalyse

EI	Elektronenstoß-Ionisation
EMC	Epoxidgießharz-Formmasse (en: epoxy molding compound)
LOD	Nachweisgrenze (en: limit of detection)
LOQ	Bestimmungsgrenze (en: limit of quantification)
MDL	Verfahrensnachweisgrenze (en: method detection limit)
PBB	Polybromiertes Biphenyl
PBDE	Polybromierter Diphenylether
PE	Polyethylen
PS	Polystyren
Py/TD-GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie in Verbindung mit einem Pyrolysator/Zubehör für thermische Desorption
QC	Qualitätskontrolle (en: quality control)
RF	Responsefaktor
RRF	Relativer Responsefaktor
SIM	Einzelionennachweis (en: single / selected ion monitoring)
THF	Tetrahydrofuran

4 Prinzip

4.1 Überblick

Das Konzept des Screenings wurde zum Vermindern des Prüfumfangs entwickelt. Als vorgeschaltetes Verfahren zu anderen Prüfverfahren besteht das Hauptziel des Screenings in der schnellen Bestimmung, ob der untersuchte Bestandteil oder das Stück eines Produkts:

- bestimmte Stoffe in einer Konzentration enthält, die deutlich oberhalb des/der als Kriterium gewählten Werts/Werte liegt, und dadurch als nicht annehmbar erachtet werden kann;
- bestimmte Stoffe in einer Konzentration enthält, die deutlich unterhalb des/der als Kriterium gewählten Werts/Werte liegt, und dadurch als annehmbar erachtet werden kann;
- bestimmte Stoffe in einer Konzentration enthält, die so nahe dem/den als Kriterium gewählten Wert/Werten liegt, dass, wenn alle möglichen Messfehler und Sicherheitsfaktoren berücksichtigt werden, keine eindeutige Aussage über das annehmbare Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines bestimmten Stoffs getroffen werden kann und daher möglicherweise weitere Schritte, einschließlich einer weiteren Analyse mit Verifizierungsprüfverfahren, notwendig sind.

Dieses Verfahren ist speziell dafür ausgelegt, mithilfe des Analyseverfahrens Py/TD-GC-MS nach PBBs, PBDEs, DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP in Polymeren von elektrotechnischen Produkten zu suchen. [Anhang A](#) enthält ein Ablaufdiagramm als Beispiel, wie dieses Verfahren für ein Screening verwendet werden kann.

4.2 Prüfprinzip

Bei der Py/TD-GC-MS-Methode wird die Gaschromatographie-Massenspektrometrie in Verbindung mit einem Pyrolysator/Zubehör für thermische Desorption verwendet (siehe [Anhang A](#)), um das Vorhandensein von PBBs, PBDEs, DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP in den Polymeren von elektrotechnischen Produkten zu prüfen. Da bei Py-GC-MS kein umfangreicher Lösungsextraktionsprozess erforderlich ist, steht ein schnelles Screening von PBBs, PBDEs und den Phthalaten zur Verfügung. Die Polymerprobe wird dabei unmittelbar in den Pyrolysator gegeben. Dann werden die PBBs, die PBDEs und die Phthalate unter einer spezifischen Wärmezone aus dem Polymer extrahiert. Die thermisch desorbierten PBBs, PBDEs und Phthalate werden anschließend in den Gaschromatographen überführt, mittels einer Kapillarsäule getrennt und durch Massenspektrometrie nachgewiesen. Die entsprechenden PBBs, PBDEs und Phthalate werden basierend auf den Retentionszeiten, den m/z -Verhältnissen (quantitativ und Bestätigung der Ionen) und den Ionenverhältnissen als Ergebnis einer Standardprobenanalyse ermittelt. Der SIM-Modus wird als MS-

Messmodus zur Verbesserung der Nachweisgrenzen eingesetzt. Die Quantifizierung der PBBs, PBDEs und Phthalate in der ursprünglichen Probe wird mithilfe der Responsefaktoren (RFs) und der relativen Responsefaktoren (RRFs) nach Normalisierung durch den RF des Ersatzstoffs erreicht. RRFs können durch Verifizierung der Genauigkeit fortlaufend genutzt werden. Außerdem können bei ausreichender Genauigkeit die RRFs angewendet werden, die anhand eines anderen Py/TD-GC-MS-Systems bestimmt wurden.

ANMERKUNG Darüber hinaus eignet sich eine MS-Scanmessung zur Prüfung von Störungen durch negative Matrizen anderer Additive im Polymer. Ein negativer Matrixeinfluss verursacht Ionenunterdrückung und liefert niedrigere Ergebnisse der Konzentrationen. Eine Scan-/SIM-Messung (simultane Messungen) ist ebenfalls anwendbar.

5 Reagenzien und Materialien

Vor der Verwendung müssen alle Reagenzchemikalien auf Verunreinigungen und Blindwerte geprüft werden. Dabei ist zu beachten:

- PS aus einer reinen Quelle, sodass keine Analyten und keine anderen Stoffe enthalten sind, die unter Umständen die Analyse stören; siehe [Anhang C](#).
- Zur Vorbereitung der PBB-, PBDE- und Phthalat-Standardlösungen (GC-Reinheitsgrad oder besser) muss Toluol verwendet werden.
- Zur Vorbereitung der PS-Lösung (GC-Reinheitsgrad oder besser) muss THF verwendet werden.
- Helium (Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99,999 %).
- Kalibriersubstanzen: siehe [Anhang C](#).
- Polymer-Referenzmaterial: Eines enthält etwa 100 mg/kg Analyte (PBBs, PBDEs und/oder Phthalate), das andere 1 000 mg/kg. Deca-BDE ist für seine hohe Löslichkeit in einigen Polymertypen bekannt. Stoffe mit niedriger Löslichkeit, wie beispielsweise PP und PS, müssen als Standardproben für die Bestimmung der Responsefaktoren herangezogen werden. Siehe [Anhang C](#).

6 Geräte

Die folgenden Gegenstände müssen bei der Analyse zur Anwendung kommen:

- Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,000 01 g (0,01 mg).
- Mühle zur Tieftemperaturzerkleinerung mit Kühlung durch flüssigen N₂.
- Werkzeuge zur Herstellung bzw. Zerkleinerung der Polymerproben, wie z. B. Kneifzange, Mikrospatel, Pinzetten, Schneidwerkzeuge, Feilen und Mikrostanzer.
- Deaktivierte Glaswolle.
- Mikrospritze oder automatische Pipetten;
- Deaktivierter Probenbehälter: wenn ein Probenbehälter wiederverwendet wird, muss der Analytübertrag durch Analyse ohne Probe bestätigt werden.

ANMERKUNG Vor der erneuten Nutzung eines Probenbehälters muss dieser ausgeheizt werden, um eine Kreuzkontaminationen zu vermeiden. Andererseits ergibt sich aus der Aktivierung des Probenbehälters eine gewisse Aufschlüsselung der PBBs und PBDEs. Daher wird eine erneute Nutzung nicht empfohlen.

- Gaschromatograph mit Massenspektrometer, ausgestattet mit einem Pyrolysator/Zubehör für thermische Desorption, einem Split/Splitless-Einlass und einem programmierbaren temperaturgesteuerten Ofen. Das Massenspektrometer muss in der Lage sein, einen Einzelionennachweis (SIM) und eine Gesamtionenüberwachung durchzuführen (vollständiger Scan). Die Ionisierungsbox muss auf chemische Stabilität behandelt und auf 230 °C geregelt sein. Es ist eine Energie von 70 eV im Elektronenstoßionisierungsmodus (EI-Modus) anzulegen.

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

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

- h) Der Pyrolysator/das Zubehör für thermische Desorption muss in der Lage sein, einen Temperaturanstieg von 1 °C auf 100 °C je Minute im gesamten 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.
- i) Kapillarsäule.

ANMERKUNG Als Flüssigphase wird 100 % Dimethylpolysiloxan für geeignet befunden. Die bevorzugten Dimensionen der Säule sind 15 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und eine Filmdicke von 0,05 µm.

7 Probenahme

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.

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

8 Verfahren

8.1 Allgemeine Anweisungen zur Analyse

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

Folgende allgemeine Anweisungen sind zu befolgen:

- a) Nach der Analyse von Testproben mit einer hohen Analytkonzentration sollten so lange Blindproben analysiert werden, bis das Hintergrundniveau der PBBs, PBDEs und Phthalate auf einen Wert von 30 mg/kg abgesunken 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 Probenherstellung verwendeter Werkzeuge sicherzustellen.

8.2 Probenherstellung

Die Probenherstellung erfordert saubere Glasgeräte (z. B. Schneidwerkzeuge, Pinzetten), um Kreuzkontaminationen zu vermeiden.

8.2.1 Polymerprobe

- a) Es werden ungefähr 0,5 mg der geschnittenen oder gemahlenen Probe mit einem Mikrospatel oder einer Pinzette in einen vorverwogenen Probenbehälter gegeben.
- b) Das Gesamtgewicht des Behälters mit der darin befindlichen Probe wird auf die nächsten 0,01 mg protokolliert. Anschließend wird das Gewicht der Probe protokolliert, indem das Gewicht des Probenbehälters vom Gesamtgewicht abgezogen wird.
- c) Eine geeignete Menge deaktivierter Glaswolle ist in den Probenbehälter zu geben, um sicherzustellen, dass die gemahlene Probe sicher im Behälter verbleibt.

8.2.2 Stammlösung oder Polymer-Referenzmaterial

Für die Kalibrierung und die Empfindlichkeitsprüfung werden eine PS-Lösung und eine Standard-Mischlösung empfohlen. Sofern Polymer-Referenzmaterial zur Verfügung steht, muss es für die Kalibrierung und die

Empfindlichkeitsprüfung verwendet werden. Eine dünne Folie oder ein dünner Film des Referenzpolymers wäre besonders geeignet (siehe [Anhang C](#)).

- a) PS-Lösung: 50 mg/ml in einer geeigneten Lösung, wie z. B. THF.
- b) PBB-Lösung: 50 µg/ml Mono- bis Nona-BB und 100 µg/ml Deca-BB in Toluol oder 50 µg/ml Mono- bis Deca-BB in Toluol.
- c) PBDE-Lösung: 50 µg/ml Mono- bis Nona-BDE und 100 µg/ml Deca-BDE in Toluol oder 50 µg/ml Mono- bis Deca-BDE in Toluol.

Alle bromierten Spezies aller Congenere – von mono- bis decabromiertem Biphenyl (PBB) und mono- bis decabromiertem Diphenylether (PBDE) müssen in der PBB- und PBDE-Stammlösung enthalten sein.

- d) Phthalatlösung: 100 µg/ml in organischer Lösung. DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP und DIDP müssen enthalten sein.
- e) DEHP-Stammlösung (Ersatzstoff, mit dem der RRF jedes Analyts bestimmt wird): 100 µg/ml in organischer Lösung.

8.3 Geräteparameter

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 (QC) und die Verfahrensnachweisgrenzen (MDL) zu erfüllen. Die folgenden Parameter haben sich als geeignet erwiesen und werden beispielhaft aufgelistet (siehe Tabelle 1). Das Totalionenstrom-Chromatogramm und das Massenchromatogramm werden in [Anhang F](#) dargestellt.

Tabelle 1: Bedingungen für die Py/TD-GC-MS-Messung (1 von 2)

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
Temperatur am Injektoreinlass	320 °C
Temperatur des Säulenofens	80 °C → (20 °C /min) → 300 °C (5 min)
Injektionsmodus	Split (Split-Verhältnis: 1:50)
Trärgas	Helium, 1,5 ml/min, konstante lineare Geschwindigkeit
MS	
Temperatur der Ionenquelle	230 °C
Ionisationsmethode	Elektronenstoßionisation (EI), 70 eV

Tabelle 1 (2 von 2)

	Name des Stoffs	Ion für die Quantifizierung	Bestätigungs-Ion 1	Bestätigungs-Ion 2
	BB-003	231,9	233,9	–
Ion der Kontrollmasse (m/z)	BB-015	311,8	309,8	313,8
	BB-029	389,8	387,8	391,8
	BB-049	309,8	307,8	467,7
	BB-103	387,7	385,7	545,6
	BB-153	467,6	465,6	545,6
	BB-189	545,6	543,6	705,4
	BB-203	625,5	623,5	627,5
	BB-206	703,4	701,4	705,4 (863,4)
	BB-209	783,3	781,3	785,3 (943,1; 215,8; 382,6; 384,5)
	BDE-003	247,9	249,9	
	BDE-015	327,8	325,8	329,8
	BDE-028	405,8	403,8	407,8
	BDE-047	325,8	323,8	483,7
	BDE-099	403,7	401,7	561,6
	BDE-153	483,6	481,6	643,5
	BDE-183	561,6	559,6	721,4
	BDE-203	641,5	639,5	643,5 (801,3)
	BDE-206	719,4	717,4	721,4 (879,2)
	BDE-209	799,3	797,3	959,1
	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	m/z 50 bis 1 000			

ANMERKUNG 1 Darüber hinaus eignet sich eine MS-Scanmessung zur Prüfung von Störungen durch negative Matrizen anderer Additive im Polymer. Ein negativer Matrixeinfluss verursacht Ionenunterdrückung und liefert ein falsches Quantifizierungsergebnis. Eine gleichzeitige Scan-/SIM-Messung ist ebenfalls anwendbar.

ANMERKUNG 2 Scanmessungen eignen sich zur Erkennung anderer Additive.

ANMERKUNG 3 DIDP und DINP verfügen über mehrere Chromatogramm-Peaks. Die Flächen dieser Peaks über der Grundlinie sollten integriert sein.

ANMERKUNG 4 Siehe [Anhang E](#) zur Optimierung der Ofentemperatur.

8.4 Kalibrierung

8.4.1 Allgemeines

Aus den RFs der Analyte und dem des Ersatzstoffs werden die RRFs der einzelnen Analyte berechnet. Die Auswahl des Ersatzstoffs ist bei diesem Verfahren von entscheidender Bedeutung. DEHP ist hierfür ein optimaler Stoff da er insbesondere beim Prozess der Py/TD-GC-MS-Analyse thermisch und chemisch stabil ist.

8.4.2 Bestimmung der RRFs

Die RRFs werden für sechs Phthalate (DIBP, DBP, BBP, DNOP, DINP, DIDP), für mono- bis decabromiertes Biphenyl (PBB) sowie für mono- bis decabromierten Diphenylether (PBDE) bestimmt. Bei den PBBs und PBDEs werden die RRFs für jedes Congener bestimmt. Falls DEHP als Ersatzstoff verwendet wird, wird der RRF von DEHP zu einem solchen.

RRFs können durch Verifizierung der Genauigkeit fortlaufend verwendet werden. Außerdem können bei ausreichender Genauigkeit die RRFs angewendet werden, die anhand eines anderen Py/TD-GC-MS-Systems bestimmt wurden.

ANMERKUNG Die für RRFs erforderliche Genauigkeit wird in den [Abschnitten 11.2.3](#) und [4](#) beschrieben.

Zur Bestimmung der RRFs wird das folgende Verfahren angewendet:

- 10 µl PS-Lösung (50 mg/ml) werden in einen Probenbehälter injiziert.
- 10 µl PBB-Lösung (50 µg/ml), 10 µl PBDE-Lösung (50 µg/ml) und 5 µl Phthalat-Stammlösung (100 µg/ml) werden in den gleichen Probenbehälter injiziert.
- Die Lösung wird bei Raumtemperatur getrocknet.
- Anschließend werden die Proben analysiert.
- Dann werden die Peakflächen aufgezeichnet.
- Danach werden anhand der [Gleichungen \(4\)](#) und [\(5\)](#) die RFs vom DEHP und von jedem Analyt berechnet.
- Schließlich werden anhand von [Gleichung \(6\)](#) die RRFs von jedem Analyt berechnet.

ANMERKUNG Die Referenzlösung kann verwendet werden. Falls die Referenzlösungen der PBBs/PBDEs die doppelte Konzentration von Deca-BB und Deca-BDE wie andere Congenere (Mono- bis Nona-BB bzw. -BDE) enthalten, werden die RFs von Deca-BB und -BDE bei der doppelten Menge (1 000 ng) bestimmt.

Polymerreferenzmaterial, das diese Analyten in Konzentrationen von 1 000 mg/kg enthält, kann ebenso verwendet werden, wie das von DEHP bei einer Konzentration von 1 000 mg/kg als Ersatzstoffprobe verwendet werden kann.

- Das Polymer-Referenzmaterial ([8.2.1](#)) wird analysiert.
- Dann werden die Peakflächen aufgezeichnet.
- Danach werden anhand der [Gleichungen \(4\)](#) und [\(5\)](#) die RFs vom DEHP und von jedem Analyt berechnet.

d) Schließlich werden anhand von Gleichung (6) die RRFs von jedem Analyt berechnet.

$$RF_{\text{DEHP}} = A_{\text{DEHP}} / m_{\text{DEHP}} \quad (4)$$

$$RF_{\text{A}} = A_{\text{A}} / m_{\text{A}} \quad (5)$$

Dabei ist

RF_{DEHP} und RF_{A} der jeweilige Responsefaktor von DEHP bzw. des entsprechenden Analyts, in mg^{-1} ;

A_{DEHP} und A_{A} die jeweilige Peakfläche von DEHP bzw. des entsprechenden Analyts;

m_{DEHP} und m_{A} die jeweilige Masse von DEHP bzw. des entsprechenden Analyts, in mg.

$$RRF_{\text{A/DEHP}} = RF_{\text{A}} / RF_{\text{DEHP}} \quad (6)$$

Dabei ist

$RRF_{\text{A/DEHP}}$ der relative Responsefaktor des Analyts im Verhältnis zum DEHP

RF_{A} der Responsefaktor des Analyts, in mg^{-1}

RF_{DEHP} der Responsefaktor von DEHP, in mg^{-1}

ANMERKUNG 1 Zur Vermeidung der Zersetzung bzw. Debromierung von PBDEs durch UV-Licht während der Probenherstellung und -analyse werden Geräte aus Braunglas verwendet.

ANMERKUNG 2 Zur Vermeidung der Verflüchtigung von Stoffen mit geringem Siedepunkt (z. B. MonoBB bzw. MonoBDE) wird eine möglichst kurzzeitige Probenherstellung empfohlen.

ANMERKUNG 3 DIDP und DINP weisen mehrere chromatographische Peaks auf. Die Gesamtflächen dieser Peaks über der Grundlinie kann integriert werden.

ANMERKUNG 4 Siehe [Anhang G](#) für Beispiele zu RRFs.

9 Berechnung der Konzentrationen von PBBs, PBDEs und Phthalaten

9.1 Allgemeines

Wenn DEHP als Ersatzstoff verwendet wird, kann es der Prüfprobe nicht wie ein interner Standard hinzugefügt werden, da es einer der Analyte ist. Aus diesem Grund wird es vor der Prüfprobenanalyse analysiert. Aus den RFs des Ersatzstoffs und dem RRF des Analyts wird der RF jedes Analyts berechnet. Die Konzentration der Analyte wird aus der Peakfläche und dem RF des Analyts berechnet.

Die endgültigen Konzentrationen der einzelnen Phthalate muss bestimmt werden.

Sobald diese vorliegen, müssen die Summen der PBB- und PBDE-Stoffe hinzugefügt werden. Falls keines der PBDEs (oder PBBs) in der Probe festgestellt wird, wird jedes PBDE (oder PBB von Mono- bis Deca-) als „nicht bestimmbar“ bzw. „ND“ (en: not detectable) bewertet und die individuelle MDL angegeben. Falls eines der PBDEs (oder PBBs von Mono- bis Deca-) mit Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze (und oberhalb der Nachweisgrenze) festgestellt wird, so können diese Werte alternativ mit den individuellen Bestimmungsgrenzen angegeben werden. Wenn also beispielsweise Deca-BB zwar festgestellt wird aber Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze (in diesem Beispiel 100 mg/kg für Deca-BB) aufweist, dann muss für Deca-BB als Alternative < 100 mg/kg angegeben werden.

9.2 Bestimmung des RF von DEHP

Eine Ersatzstoffprobe wird vorbereitet und vor der Prüfprobenanalyse analysiert, um den RF jedes Analyts zu berechnen.

a) Polymer-Referenzmaterial mit einem Gehalt dieses Ersatzstoffs (DEHP) von 1 000 mg/kg wird empfohlen. Zunächst werden ungefähr 0,5 mg des geschnittenen oder gemahlenden Polymer-Referenzmaterials in einen Probenbehälter für Py/TD-GC-MS gegeben (siehe [Anhang C](#)).

b) Anschließend wird anhand von [Gleichung \(4\)](#) der Responsefaktor berechnet:

ANMERKUNG Falls kein Polymer-Referenzmaterial zur Verfügung steht, können alternative Ersatzstoffproben auch mithilfe des folgenden Verfahrens hergestellt werden.

10 µl PS-Lösung (50 mg/ml) und 5 µl DEHP-Standardlösung (100 µg/ml) werden in den Probenbehälter injiziert. Die Lösung wird bei Raumtemperatur getrocknet.

9.3 Berechnung

9.3.1 Berechnung der RFs

Wenn die Ersatzstoffprobe (DEHP, [9.2](#)) andere Analyte mit 1 000 mg/kg enthält, werden diese Analyte anhand von [Gleichung \(5\)](#) ohne Berücksichtigung der RRFs von DEHP bestimmt.

ANMERKUNG Dieses Verfahren ist das gleiche wie das Screeningverfahren aus [IEC 62321-8](#).

Wenn das Polymer-Referenzmaterial keine Analyte mit 1 000 mg/kg enthält, dann werden die RFs dieser Analyte anhand von [Gleichung \(7\)](#) bestimmt:

$$RF_A = RRF_{A/DEHP} \cdot RF_{DEHP} \quad (7)$$

Dabei ist

$RRF_{A/DEHP}$ der relative Responsefaktor des Analyts im Verhältnis zum DEHP

RF_A der Responsefaktor des Analyts, in mg^{-1}

RF_{DEHP} der Responsefaktor von DEHP, in mg^{-1}

9.3.2 Berechnung der Konzentration

Die endgültige Konzentration der einzelnen Phthalate und aller Congenere von PBB und PBDE in der Probe kann nach [Gleichung \(8\)](#) berechnet werden:

$$C_{\text{final}} = A_A \cdot \left(\frac{1}{RF_A} \right) \cdot \left(\frac{1}{m_A} \right) \quad (8)$$

Dabei ist

C_{final} die Konzentration der einzelnen Phthalate in der Probe, in mg/kg;

A_A die Peakfläche jedes Analyts

RF_A der Responsefaktor jedes Analyts, in mg^{-1}

m_A die Masse der Probe, in kg

ANMERKUNG RRF wird für jedes Congenere von PBB und PBDE bestimmt. Daher wird auch C_{final} für jedes Congenere von PBB und PBDE bestimmt.

10 Präzision

10.1 Allgemeines

<Dieser Abschnitt muss nach Abschluss des Internationalen Ringversuchs (IIS, en: International Interlaboratory Study) aktualisiert werden> Hinsichtlich der Präzision und der Genauigkeit der Verfahren sowie der Verfahrensnachweisgrenze und der Art und Weise der Durchführung muss sichergestellt werden, dass die Datenqualität und der Bestimmungsprozess aktualisiert werden müssen, sobald eine ausreichende Menge an Daten aus vom IEC TC111 WG3 ausgewählten freiwilligen Labors zur Verfügung stehen.

10.2 Messunsicherheit

Nach den oben aufgeführten Bewertungen und unter Berücksichtigung der Probenherstellung bestehen die folgenden Unsicherheitsquellen:

10.3 Homogenität der Proben

Ohne Lackierung oder Klebstoffe sind die Proben üblicherweise homogen. Sofern sie homogen sind, verringert das Schneiden mit einer Schere die Unsicherheit dieser Quelle um geschätzte 20 %.

10.4 Wiegen der Proben

Die Messunsicherheit beim Wiegen der Proben ist ebenso hoch wie die Ungenauigkeit der Waage und liegt bei 10 %. Daher wird eine Probe 5 mal gewogen und aus den Ergebnissen der Durchschnitt und die Standardabweichung berechnet. Falls sich die Standardabweichung um maximal 10 % vom Durchschnitt unterscheidet, kann der Durchschnitt als Messwert akzeptiert werden.

10.5 Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit

Wenn die Werte von drei unabhängigen Einzelprüfergebnissen, die mit demselben Verfahren an identischem Prüfmaterial im selben Laboratorium vom selben Analytiker mit derselben Ausrüstung innerhalb kurzer Zeit erhalten werden, innerhalb des in der nachfolgenden Tabelle 0 angegebenen Bereichs der Mittelwerte liegen, wird die absolute Differenz zwischen den beiden erhaltenen Prüfergebnissen die Wiederholgrenze r , die durch statistische Analyse der Ergebnisse des internationalen Ringversuchs (IIS) abgeleitet wurde, in nicht mehr als 5 % der Fälle überschreiten.

Wenn die Werte von drei Einzelprüfergebnissen, die mit demselben Verfahren an identischem Prüfmaterial in verschiedenen Laboratorien von verschiedenen Analytikern mit anderer Ausrüstung erhalten werden, innerhalb des in der nachfolgenden Tabelle 0 angegebenen Bereichs der Werte liegen, wird die absolute Differenz zwischen den beiden erhaltenen Ergebnissen die Vergleichsgrenze R , die durch statistische Analyse der Ergebnisse des internationalen Ringversuchs (IIS) abgeleitet wurde, in nicht mehr als 5 % der Fälle überschreiten.

11 Qualitätssicherung und -kontrolle

11.1 Allgemeines

Wo anwendbar, müssen die Qualitätssicherung und Kontrollbestimmungen der individuellen Testmethoden-Standards Anforderungen an die Kontrollproben enthalten, bezüglich der Häufigkeit von Tests und Akzeptanzkriterien.

11.2 Qualitätskontrolle

11.2.1 Empfindlichkeitsprüfung

Die Geräteempfindlichkeit muss durch das Signal-Rausch-Verhältnis von 50 ng Analyt mit jeder Abfolge von Proben bestätigt werden. Das bestätigte Signal-Rausch-Verhältnis muss größer als 30 sein. Bei dieser Prüfung können optimale Analyte ausgewählt werden, aber DEHP muss enthalten sein.

Als Kontrollprobe für die Empfindlichkeitsprüfung wird Polymer-Referenzmaterial (100 mg/kg) verwendet. Ungefähr 0,5 mg des ausgestanzten, geschnittenen oder gemahlenden Polymer-Referenzmaterials werden in den Probenbehälter gegeben ([Bild C.1](#)).

ANMERKUNG 1 Die folgende Vorgehensweise wird ebenfalls zur Vorbereitung der Probe für die Empfindlichkeitsprüfung genutzt.

- a) 10 µl der PS-Lösung (50 mg/ml) und 0,5 µl Lösung der Standardmischlösung (100 µg/ml) werden mit einer Mikroliterspritze in den Probenbehälter injiziert.
- b) Die Lösung wird bei Raumtemperatur getrocknet.

ANMERKUNG 2 Ein Beispiel für eine Folge von Proben ist in [Anhang H](#) enthalten.

11.2.2 Blindprüfung

Zu Beginn jeder Probenreihe muss ein Blindwertdurchlauf durchgeführt werden, um zu bestätigen, dass keine Analytverschleppung von einer Probe zur nächsten stattfindet. Dies ist dann besonders wichtig, wenn Proben analysiert werden, die hohe Gehalte an PBBs, PBDEs und Phthalaten enthalten. Falls das Messgerät durch Analyte kontaminiert ist, führt dies zu falschen erhöhten Werten. Nach der Analyse einer hochkonzentrierten Probe (mit einem Gehalt von mehr als 1 %), müssen solange Blindproben analysiert werden, bis der Untergrundpegel der PBBs, der PBDEs und der Phthalate auf einen Wert abgefallen ist, der 30 mg/kg oder weniger entspricht. Nach einer starken Kontamination müssen analysierte Proben erneut analysiert werden, wenn eine Verschleppung erkannt wird.

ANMERKUNG 1 Für die Blindprobenanalyse wird ein Blindproben-Polymermaterial oder ein Blindprobenbehälter verwendet.

ANMERKUNG 2 Ein Beispiel für eine Folge von Proben ist in [Anhang H](#) enthalten.

11.2.3 Stabilitätsprüfung

Nach jeweils zwanzig Probendurchläufen wird Polymer-Referenzmaterial von DEHP bei 1 000 mg/kg als Stabilitätsprüfung analysiert. Die prozentuale Wiederfindungsrate von DEHP muss zwischen 70 % und 130 % liegen. Falls die prozentuale Wiederfindungsrate außerhalb dieses Bereichs fällt, wird die Analyse beendet. Sämtliche vor der letzten erfolgreichen Stabilitätsprüfung injizierten Proben dürfen protokolliert werden. Aber alle Proben nach einer fehlerhaften Stabilitätsprüfung müssen mit einer Blindwertprüfung, einer Empfindlichkeitsprüfung und einer Kalibrierung nochmals analysiert werden.

ANMERKUNG 1 Falls die Stabilitätsprüfung wiederholt fehlschlägt, wird eine Systemwartung empfohlen, um die optimalen Betriebsbedingungen wiederherzustellen.

ANMERKUNG 2 Falls kein Polymer-Referenzmaterial zur Verfügung steht, können alternative Ersatzstoffproben auch mithilfe des folgenden Verfahrens hergestellt werden.

10 µl PS-Lösung (50 mg/ml) und 5 µl DEHP-Standardlösung (100 µg/ml) werden in den Probenbehälter injiziert. Die Lösung wird bei Raumtemperatur getrocknet.

11.2.3 ^{N1)} Degradationsprüfung

Die Kontamination und die Degradation der Kapillarsäule und des Pyrolysator-Probeeinlasses regen unter Umständen die Degradation der Deca-BDE an, eines thermisch relativ instabilen Stoffes. Es wird ein Polymer-Referenzmaterial analysiert, das zwar Deca-BDE aber kein Nona-BDE enthält. Aus den Konzentrationen des Deca-BDE und des abgebauten Produkts (Nona-BDE, 9.3.2) wird anhand von Gleichung (9) der Prozentsatz des Abbaus bestimmt:

$$D = \frac{C_{\text{nona-BDE}}}{(C_{\text{deca-BDE}} + C_{\text{nona-BDE}})} \cdot 100 \quad (9)$$

Dabei ist

$C_{\text{deca-BDE}}$ die Masse des Deca-BDE, in mg;

$C_{\text{nona-BDE}}$ die Masse des Nona-BDE, in mg;

D der Prozentsatz des Abbaus, in %.

Es muss bestätigt werden, dass der Prozentsatz des Abbaus bei maximal 30 % liegt. Liegt er über 30 %, muss das System gewartet werden, um den Prozentsatz des Abbaus auf maximal 30 % zu senken.

ANMERKUNG 1 Deca-BDE ist für seine sehr hohe Degradationsfähigkeit in einigen Polymerarten wie beispielsweise PE bekannt. PP und PS sind geeignete Matrixpolymere, die bei der thermalen Degradationsprüfung gut als Standardproben verwendet werden können.

ANMERKUNG 2 Eine thermale Degradationsprüfung wird nach jeweils 500 Probenanalysen empfohlen.

11.2.4 RRF-Prüfung

Diese RRF-Prüfung muss vor einer Probenprüfung in einem Labor und jedes Mal dann durchgeführt werden, wenn eine wesentliche Änderung an der Methode oder dem Gerätetyp oder eine Wartung des Py-GC-MS-Systems vorgenommen wird. Vor der RRF-Prüfung muss stets eine Degradationsprüfung durchgeführt werden, um die chemische Inaktivität des Py-GC-MS-Systems zu bestätigen. Das Polymer-Referenzmaterial von DEHP wird als Ersatzstoff und das von Deca-BDE bei 1 000 mg/kg analysiert. Die endgültige Konzentration wird bestimmt (9.3), anschließend wird die Abweichung der quantitativen Ergebnissen bei jedem Analyt mit weniger als 30 % bestätigt. Bei mehr als 30 % müssen die RRFs frisch bestimmt werden.

ANMERKUNG Deca-BDE ist für seine sehr hohe Degradationsfähigkeit in einigen Polymerarten wie beispielsweise PE bekannt. PP und PS usw. sind geeignete Matrixpolymere, die bei der thermalen Degradationsprüfung gut als Standardproben verwendet werden können.

11.3 Verfahrensnachweisgrenzen (MDL) oder Bestimmungsgrenzen (LOQ)

Vor dieser Prüfung und jedes Mal, wenn eine wesentliche Änderung an der Methode oder dem Gerätetyp vorgenommen wird, muss eine Studie der Verfahrensnachweisgrenzen (MDL) durchgeführt werden. Die MDL wird experimentell bestimmt, indem wiederholte Messungen bei Probenmatrizen (z. B. Kunststoff) mit niedriger Konzentration der Zielsubstanz vorgenommen werden. Die MDL von Deca-BDE wird als repräsentative MDL aller Congenere von PBDEs und PBBs bestimmt, da Deca-BDE die höchste Nachweisgrenze in PBDEs und PBBs aufweist. Die MDL aller Phthalate müssen bestimmt werden, dies gilt auch für DEHP. Dabei müssen mindestens sechs Wiederholungsmessungen durchgeführt werden, um eine berechenbare MDL bestimmen zu können. Die gesamte MDL wird durch Multiplizieren der Standardabweichung der Wiederholungen mit einem geeigneten Erweiterungsfaktor bestimmt. Die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) empfiehlt einen Faktor von 3 für mindestens sechs Wiederholungen, während die Environmental Protection Agency (EPA) einen einseitig abgegrenzten Vertrauensbereich verwendet, bei dem der Multiplikator dem Student-Faktor t entspricht, der für die Anzahl an Wiederholungen und den Vertrauensgrad ausgewählt wird (z. B. $t = 3,36$ für sechs Wiederholungen bei einem Vertrauensgrad von 99 %). Sämtliche Analysen für die Berechnung der MDL müssen aufeinander folgen.

^{N1)} Nationale Fußnote: Fehlerhafte Benummerung entsprechend dem IEC-Original. Änderung ist bei IEC beantragt

Für die Bestimmung der MDL wird Polymer-Referenzmaterial (100 mg/kg) empfohlen. Ungefähr 0,5 mg des ausgestanzten, geschnittenen oder gemahlenen Polymer-Referenzmaterials werden in den Probenbehälter gegeben ([Bild C.1](#)).

Das folgende Verfahren wird auch zur Herstellung der Probe für die Prüfung der Verfahrensnachweisgrenze genutzt.

- a) 10 µl der PS-Lösung (50 mg/ml) und 0,5 µl Lösung der Standardmischung (100 µg/ml) werden mit einer Mikroliterspritze in den Probenbehälter injiziert.
- b) Die Lösung ist bei Raumtemperatur zu trocknen und dann sind die Wiederholproben zu analysieren.

Jede Substanz muss eine berechnete MDL von 100 mg/kg oder weniger haben. Falls die berechnete MDL für eine der Substanzen über dieser Grenze liegt, sind das Verfahren und die Analyse zu wiederholen.

Die Bestimmungsgrenze (LOQ) der einzelnen Substanzen muss mindestens das Dreifache der entsprechenden MDL sein. Im Gegensatz zur MDL, die sich nur auf den Nachweis bezieht, ist die Bestimmungsgrenze (LOQ) die Konzentration, bei der ein bestimmter Stoff präzise quantifiziert werden kann.

12 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss Informationen zu den folgenden Gesichtspunkten der Prüfung enthalten:

- die Probe;
- die verwendete internationale Norm (einschließlich des Jahres ihrer Veröffentlichung);
- das verwendete Verfahren (sofern die Norm mehrere Verfahren beinhaltet);
- die Ergebnisse, einschließlich einer Verweisung auf [Abschnitt 9](#);
- jede Abweichung vom Verfahren;
- jegliche ungewöhnlichen Beobachtungen;
- das Datum der Prüfung.

13 Literaturhinweise

- [1] IEC 62321: 2008, Electrotechnical products—Determination of levels of six regulated substances(lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)
- [2] EN 14372, Artikel für Säuglinge und Kleinkinder - Besteck und Geschirr - Sicherheitstechnische Anforderungen und Prüfungen; August 2004.
- [3] ASTM D 7083 – 04, Standard Practice for Determination of Monomeric Plasticizers in Poly (Vinyl Chloride) (PVC) by Gas Chromatography, 2004.
- [4] ASTM D 2124 – 99 (Reapproved 2004), Standard Test Method for Analysis of Component in Poly(Vinyl Chloride) Compounds Using an Infrared Spectrophotometric Technique.
- [5] IEC 62321-6:2015, Determination of certain substances in electrotechnical products. Part 6. Determination of polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers and electronics by GC-MS, IAMS and HPLC-UV
- [6] 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)
- [7] Canadian Test Method C-34, DETERMINATION OF PHTHALATES IN POLYVINYL CHLORIDE CONSUMER PRODUCTS, December 2006.
- [8] Certification of the mass fractions of various polybrominated dipheyl ethers(PBDEs), decabrominated biphenyl and total Br and total Sb in two polymer reference materials, http://www.erm-crm.org/ERM_products/search/reports/EC590-591.pdf
- [9] CPSC-CH-C1001-09.1, Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates, March 3, 2009.
- [10] EPA method 1614, Brominated Diphenyl Ethers in Water Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS, August 2007.
- [11] EPA method 8270D, Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS), February 2007.
- [12] Maruyama, F., Fujimaki, S., Sakamoto, Y., Kudo, Y., Miyagawa, H., Screening of phthalates in polymer materials by pyrolysis GC/MS, Anal. Sci ,2015, 31, 3.
- [13] ISO/IEC Guide 98, ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM).
- [14] ISO 3696, Water for analytical laboratory use – Specification and test methods.
- [15] ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- [16] KIM, J. W., KIM, Y.M., Moon, H. M., LEE, M.J., HOSAKA. A., WATANABE, A., TERAMAE, N., PARK, Y. K., MYUNG.S,W., Rapid Quantification of N-Methyl-2-pyrrolidone in Polymer Matrices by Thermal Desorption-GC/MS, Anal. Sci ,2017, 33.
- [17] KIM, J. W., KIM, Y.M., Moon, H. M., HOSAKA. A., WATANABE, C., TERAMAE, N., Choe, E. K., MYUNG.S,W., Comparative study of thermal desorption and solvent extraction-gaschromatography–mass spectrometric analysis for the quantificationof phthalates in polymers, Journal of Chromatography A, 2016, 1451.