

	DIN EN 62321-9 (VDE 0042-1-9)	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 2016-06-15

Entwurf

**Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik –
Teil 9: Hexabromcyclododecan in Polymeren mit
Hochdruckflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (HPLC-MS)
(IEC 111/409/CD:2015)**

Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 9: Hexabromcyclododecane in polymers by high pressure liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS)
(IEC 111/409/CD:2015)

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-04-15 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 des DIN unter www.entwuerfe.din.de 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/stellungnahme 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 48 Seiten

DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE

Anwendungsbeginn

Anwendungsbeginn dieser Norm ist

Inhalt	Seite
Nationales Vorwort.....	4
Nationaler Anhang NA (informativ) Zusammenhang mit Europäischen und Internationalen Dokumenten	4
Nationaler Anhang NB (informativ) Literaturhinweise.....	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe und Abkürzungen	7
3.1 Begriffe	7
3.2 Abkürzungen	7
4 Kurzbeschreibung.....	8
5 Reagenzien und Materialien.....	8
6 Ausrüstung	8
7 Probenahme	9
8 Durchführung.....	9
8.1 Allgemeine Anleitung für die Analyse.....	9
8.2 Probenvorbereitung	9
8.3 Geräteparameter	10
8.4 Kalibriersubstanzen	11
8.5 Kalibrierung	11
9 Berechnung der HBCDD-Konzentration.....	12
9.1 Allgemeines	12
9.2 Berechnung	12
10 Präzision	13
11 Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle.....	13
11.1 Leistungsverhalten	13
11.2 Nachweisgrenze (LOD) oder Nachweisgrenze des Verfahrens (MDL) und Bestimmungsgrenze (LOQ).....	14
12 Prüfbericht	14
Anhang A (informativ) Bestimmung von HBCDD in Polymeren mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS).....	15
A.1 Kurzbeschreibung.....	15
A.2 Reagenzien und Materialien.....	15
A.3 Ausrüstung	15
A.4 Probenahme	16
A.5 Durchführung.....	16
A.6 Berechnung der HBCDD-Konzentration.....	19

A.7	Präzision.....	21
A.8	Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle	21
A.9	Prüfbericht.....	22
Anhang B (informativ) Beispiele von Chromatogrammen bei vorgeschlagenen Bedingungen		23
Literaturhinweise		24
Tabellen		
Tabelle NA.1		5
Tabelle 1 – Flüssige Phase für HPLC-MS.....		10
Tabelle 2 – Handelsübliche HBCDD-Referenzmaterialien, die für diese Analyse als geeignet betrachtet werden		11
Tabelle 3 – Kalibrierlösungen von HBCDD		12
Tabelle A.1 – Referenzmassen für die quantitative Bestimmung von HBCDD.....		18
Tabelle A.2 – Handelsübliche HBCDD-Referenzmaterialien, die für diese Analyse als geeignet betrachtet werden		18
Tabelle A.3 – Kalibrierlösungen von HBCDD		19
Bilder		
Bild B.1 – Totalionenchromatogramm von HBCDD-Isomeren (α -, β -, γ -HBCDD), erhalten durch HPLC-MS-Analyse		23
Bild B.2 – Totalionenchromatogramm von HBCDD, erhalten durch GC-MS-Analyse		23

Nationales Vorwort

Das internationale Dokument IEC 111/409/CD:2015 „Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 9: Hexabromocyclododecane in polymers by high pressure liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS)“ (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.

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

Das Original-Dokument enthält Bilder in Farbe, die in der Papierversion in einer Graustufen-Darstellung wiedergegeben werden. Elektronische Versionen dieses Dokuments enthalten die Bilder in der originalen Farbdarstellung.

Die Deutsche Fassung wurde im Abschnitt 2 an die aktuellen Standardsätze angepasst.

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 62321-1:2013	IEC 62321-1:2013	DIN EN 62321-1 (VDE 0042-1-1):2014-02	VDE 0042-1-1
EN 62321-2	IEC 62321-2	DIN EN 62321-2 (VDE 0042-1-2)	VDE 0042-1-2
EN ISO/IEC 17025	ISO/IEC 17025	DIN EN ISO/IEC 17025	—

Nationaler Anhang NB (informativ)

Literaturhinweise

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), *Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik – Teil 2: Demontage, Zerlegung und mechanische Probenvorbereitung*

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

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 Hexabromcyclododecan (HBCDD) in elektrotechnischen Produkten ist Anlass zur Berücksichtigung in geltenden und künftigen regionalen Vorschriften.

Der Zweck dieser Norm besteht daher in der Bereitstellung von Prüfverfahren, die der elektrotechnischen Industrie die Bestimmung der Gehalte von HBDCC in elektrotechnischen Produkten auf einer weltweit einheitlichen Grundlage ermöglichen.

Warnung — Personen, die diese Internationale Norm anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm behandelt nicht alle mit der Normanwendung verbundenen Sicherheitsaspekte, sofern vorhanden. 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.

**Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der
Elektrotechnik –
Teil 9: Hexabromcyclododecan in Polymeren mit
Hochdruckflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (HPLC-MS)**

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt zwei Techniken zur Bestimmung von Hexabromcyclododecan (HBCDD) in Polymeren von elektrotechnischen Produkten fest.

Das Prüfverfahren mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (HPLC-MS) wird im normativen Teil dieser Norm beschrieben. Das HPLC-MS-Verfahren ist für die Bestimmung von Hexabromcyclododecan (HBCDD) geeignet.

Der informative Anhang A dieser Norm enthält ein Verfahren unter Anwendung von Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS).

Diese Prüfverfahren wurden unter Verwendung von PS-Schaumstoff (Polystyrenschaumstoff) und ABS (Acrylnitril-Butadien-Styren) bewertet, die einzelne HBCDD zwischen 20 mg/kg und 20 000 mg/kg und Gesamt-HBCDD zwischen 5 000 mg/kg und 30 000 mg/kg enthielten. Die Anwendung dieser Verfahren auf andere Polymerarten, HBCDD-Isomere oder Konzentrationsbereiche als die vorstehend festgelegten wurde nicht speziell 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, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 1: Introduction and overview*

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

3 Begriffe und Abkürzungen

3.1 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach IEC 62321-1.

3.2 Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styren-Kunststoff
BFR	bromiertes Flammschutzmittel
HPLC-MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie
SIM	Einzel- (oder „selektiver“) Ionennachweis
RSD	relative Standardabweichung

PE Polyethylen

PS Polystyren

4 Kurzbeschreibung

HBCDD wird unter der Anwendung einer Soxhlet-Extraktion oder Ultraschallauflösung der Polymere und Auftrennung durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (HPLC-MS) qualitativ oder quantitativ durch Einzel- (oder „selektiven“) Ionennachweis (SIM) bestimmt.

5 Reagenzien und Materialien

Vor dem Gebrauch müssen alle chemischen Reagenzien auf Kontamination und Blindwerte analysiert werden.

- a) Toluol (garantiertes Reagens, Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99 %);
- b) Tetrahydrofuran (THF) (garantiertes Reagens, Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99 %);
- c) Methanol (HPLC-Reinheitsgrad oder besser);
- d) Ammoniumacetat (garantiertes Reagens, Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99 %)
- e) 20 mmol/l Ammoniumacetat-Pufferlösung
 - 1,542 g Ammoniumacetat werden in ein 1-l-Becherglas gegeben, mit einer geringen Menge an gereinigtem Wasser gelöst, anschließend werden 900 ml gereinigtes Wasser hinzugefügt. 10 ml Acetonitril werden hinzugefügt und es wird mit gereinigtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird durch ein Membranfilter gegeben, in ein 1-l-Gefäß überführt und dieses wird mit einem Deckel verschlossen.
- f) gemischte Lösemittellösung (Tetrahydrofuran und Acetonitril oder Methanol)
 - 500 ml Tetrahydrofuran und 1 000 ml Acetonitril oder Methanol werden in ein 2-l-Becherglas gegeben und gemischt.
- g) Kalibriersubstanzen, Hexabromcyclododecan (garantiertes Reagens, Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99 %): siehe 8.4.

6 Ausrüstung

Die folgenden Gegenstände müssen bei der Analyse eingesetzt werden:

- a) Analysenwaage, mit der auf 0,000 1 g gemessen werden kann;
- b) Messkolben mit einem Fassungsvermögen von 10 ml, 100 ml, 500 ml, 1 l;
- c) Soxhlet-Apparatur, Soxhlet-Extraktor von 100 ml bis 150 ml und Rundkolben von 200 ml oder mehr;
- d) Extraktionshülse;
- e) Heizmäntel;
- f) Trichter;
- g) Aluminiumfolie;
- h) Ultraschallbad;
- i) Pasteurpipette;
- j) Glaswolle;
- k) 1,5-ml-Probenfläschchen mit 100- μ l-Einsatz aus Glas und einer Schraubkappe mit einer Dichtung aus Polytetrafluorethylen (PTFE) oder, in Abhängigkeit vom Analysensystem, ein vergleichbares Probengefäß;
- l) System für Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), ausgestattet mit einem massenspektrometrischen Detektor;

- m) stationäre Phase: C₁₈, 150 mm × 4,6 mm Innendurchmesser, 5 µm oder eine gleichwertige Phase;
- n) 0,45-µm-Filtermembran aus PTFE.

7 Probenahme

Wie in IEC 62321-2 beschrieben, werden die folgenden Verfahren empfohlen, es sei denn, es ist anders angegeben.

- a) Die Proben werden auf eine Größe von etwa 2 mm × 2 mm geschnitten und gut gemischt.

ANMERKUNG 1 Bei der Anwendung des alternativen Auflösungsverfahrens mit Ultraschall für lösliche Polymere, die schwer aufzulösen sind, wird eine kryogene Zerkleinerung bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff empfohlen. Die Proben müssen soweit zerkleinert werden, dass sie durch ein 500-µm-Sieb hindurchgehen.

ANMERKUNG 2 Während der vorbereitenden Probenahme muss ein Kontakt mit Polymermaterial vermieden werden.

8 Durchführung

8.1 Allgemeine Anleitung für die Analyse

Die folgenden allgemeinen Anleitungen müssen eingehalten werden:

- a) Die qualitative Bestimmung von HBCDD-Isomeren erfolgt durch Vergleich von Retentionszeiten der Peaks und Massenspektren im Chromatogramm mit Datenbankeinträgen von Referenzstandards.
- b) Die quantitative Bestimmung erfolgt aus der Summe aller Peakflächen unter Verwendung der Einheiten mg/kg.
- c) Für die Probenvorbereitung sind saubere Glasgeräte (z. B. Einwegartikel) erforderlich, um eine Kreuzkontamination zu vermeiden.
- d) Die Validierung der Messgeräte muss die Verwendung von Verfahrensblindproben zwischen den Probeninjektionen für ein Chromatogramm einschließen.

8.2 Probenvorbereitung

8.2.1 Vorextraktion der Soxhlet-Extraktoren

Zur Reinigung der Soxhlet-Extraktoren (6 c)) wird eine zweistündige Vorextraktion mit 70 ml Toluol durchgeführt. Das zum Waschen verwendete Lösemittel wird verworfen.

8.2.2 Soxhlet-Extraktion

Bei der Probenextraktion müssen die folgenden Schritte eingehalten werden:

- a) 0,5 g der zerkleinerten Probe werden auf 0,000 1 g eingewogen. Die Probe wird über einen Trichter in die Extraktionshülse überführt. Als Extraktionslösemittel ist Toluol zu verwenden.
- b) Zur Sicherstellung einer quantitativen Überführung wird der Trichter mit etwa 10 ml Extraktionslösemittel gespült.
- c) Um das Aufschwimmen der Probe zu verhindern, wird die Extraktionshülse mit Glaswolle (6 j)) verschlossen. Etwa 80 ml Lösemittel werden in den 100-ml-Rundkolben gegeben, die Einrichtung wird zum Ausschluss von Licht mit Aluminiumfolie abgedeckt und die Probe wird bei 60 °C bis 80 °C für mindestens 6 h in Zyklen von jeweils etwa 2 min bis 3 min extrahiert.
- d) Nach der Soxhlet-Extraktion wird auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.
- e) Die extrahierte Lösung wird in einen 100-ml-Messkolben überführt und dieser wird mit Methanol aufgefüllt.
- f) Die Probenlösung wird durch ein 0,45-µm-Spritzenfilter filtriert und in ein geeignetes Fläschchen für die HPLC-MS-Analyse überführt.

8.2.3 Alternatives Extraktionsverfahren für lösliche Polymere

Als eine Alternative zur Soxhlet-Extraktion ist bei Polymeren, die in Tetrahydrofuran löslich sind, ein Auflösungsverfahren mit Ultraschall anwendbar, wie in den folgenden Schritten beschrieben:

- 0,5 g der Probe werden auf 0,000 1 g in ein geeignetes Glasgefäß eingewogen.
- 30 ml Tetrahydrofuran werden quantitativ hinzugefügt und die Probe wird für etwa eine Stunde, oder bis sie aufgelöst ist, in ein Ultraschallbad bei 40 °C gegeben.
- 70 ml Methanol werden tropfenweise und quantitativ hinzugefügt, um den Polymerharzanteil des Polymers aus der Lösung auszufällen.
- Die Lösung/Probenmischung wird 30 min bei Raumtemperatur stehen gelassen (das ausgefällte Polymerharz setzt sich in der Lösung ab).
- Die Probenlösung wird durch ein 0,45-µm-Spritzenfilter filtriert und in ein geeignetes Fläschchen für die HPLC-MS-Analyse überführt.

8.3 Geräteparameter

Verschiedene Bedingungen können notwendig sein, um ein bestimmtes HPLC-MS-System für eine effektive Bestimmung von HBCDD zu optimieren und die Anforderungen an die Qualitätskontrolle und die Nachweisgrenze des Verfahrens zu erfüllen. Die folgenden Parameter haben sich als geeignet erwiesen und werden beispielhaft aufgelistet.

8.3.1 Flüssige Phase

Als flüssige Phase wird eine 20 mM Ammoniumacetat-Lösung verwendet. Methanol wird als Lösemittel zum Auflösen von reinen Standards und zum Auflösen oder Extrahieren von Proben verwendet (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 – Flüssige Phase für HPLC-MS

Lösemittel A (%)	Lösemittel B (%)
90	10
Lösemittel A: 20 mM Ammoniumacetat Lösemittel B: Methanol	

8.3.2 Stationäre Phase

Säule Eclipse XDB C₁₈, 150 mm × 4,6 mm Innendurchmesser, 5 µm oder eine gleichwertige Säule.

8.3.3 Messbedingungen

Die folgenden Parameter haben sich als geeignet erwiesen und werden beispielhaft aufgelistet:

- 20 min Laufzeit bei einem Volumenstrom von 0,7 ml/min.
- Die Daten werden im Scan-Modus zwischen $m/z = 500$ und $m/z = 800$ und im SIM-Modus bei $m/z = 641$ erfasst.
- Stopzeit: 20 min
- Injektionsvolumen: 7,0 µl
- Säulentemperatur: $(30 \pm 0,8) ^\circ\text{C}$
- Lösemittelprogramm: isokratisches Lösemittelverfahren
- Massenspektrometer
 - Polarität: negative API-ES
 - Fragmentor: 90

- iii Kapillarspannung: 4 000 V (negativ)
- iv Schwellenwert: 100
- v Trockengastemperatur: 250 °C
- vi Zerstäuberdruck: 310 kPa (45 psi)
- vii Volumenstrom des Gases: 8 l/min

8.4 Kalibriersubstanzen

Als Kalibriersubstanzen zur Herstellung von Stammlösungen von jeweils 100 µg/ml in Toluol werden Referenzmaterialien verwendet. In Tabelle 2 sind die HBCDD-Referenzmaterialien angeführt, die für diese Analyse geeignet sind.

Tabelle 2 – Handelsübliche HBCDD-Referenzmaterialien, die für diese Analyse als geeignet betrachtet werden

Bezeichnung der Verbindung	CAS-Nummer
α -Hexabromcyclododecan	134237-50-6
β -Hexabromcyclododecan	134237-51-7
γ -Hexabromcyclododecan	134237-52-8

8.5 Kalibrierung

8.5.1 Allgemeines

Nach Möglichkeit muss das für die Proben- und Standardlösungen verwendete Lösemittel das gleiche sein, um mögliche Lösemitteleffekte zu vermeiden. Für die quantitative Analyse muss eine Kalibrierkurve erstellt werden. In äquidistanten Konzentrationsschritten sind mindestens fünf Kalibrierlösungen herzustellen. Die quantitative Bestimmung erfolgt auf der Grundlage der Messung der Peakflächen. Die Anpassung jeder Kalibrierkurve mit dem Verfahren der linearen Regression erfordert eine relative Standardabweichung (RSD) von weniger als oder gleich 15 % der linearen Kalibrierfunktion.

ANMERKUNG Eine Kalibrierung mit linearer Regression ist am erstrebenswertesten. Falls die Anforderungen an die Anpassung unter Anwendung der linearen Regression (eine relative Standardabweichung (RSD) von weniger als oder gleich 15 %) nicht erfüllt werden können, ist die Anwendung einer Polynom-Kalibrierung geeignet, wenn eine andere statistische Behandlung (z. B. ein Korrelationskoeffizient oder eine Kurvenanpassung von 0,995 oder besser) die Annehmbarkeit nachweisen kann.

8.5.2 Standardlösungen

Die in Tabelle 2 aufgeführten Stammlösungen von jedem HBCDD werden zur Herstellung der in Tabelle 3 aufgeführten Konzentrationen der Kalibrierlösungen verwendet, wobei die gemischte Lösemittellösung (5 f)) als Verdünnungsmittel verwendet wird.

Tabelle 3 – Kalibrierlösungen von HBCDD

Standardlösung Nr.	Endgültige Konzentration von jeder HBCDD-Verbindung (mg/l)
1	0,1
2	0,5
3	1,0
4	2,5
5	5,0

Eine lineare Regression wird nach Gleichung (1) durchgeführt:

$$y = ax + b \quad (1)$$

Dabei ist

- y die Peakfläche der Kalibriersubstanz;
- x die absolute Menge der Kalibriersubstanz, in Milligramm;
- a die Steigung der Kalibrierkurve;
- b der Schnittpunkt auf der y -Achse der Kalibrierkurve.

9 Berechnung der HBCDD-Konzentration

9.1 Allgemeines

In eine Gesamtsumme dürfen nur die nachgewiesenen HBCDD-Verbindungen einbezogen werden.

Falls in der Probe keine HBCDD-Verbindungen nachgewiesen werden, muss das Gesamt-HBCDD als eine Funktion der Verbindungen mit den höchsten Nachweisgrenzen des Verfahrens angegeben werden. Wenn beispielsweise die Nachweisgrenze des Verfahrens für α -HBCDD 50 mg/kg und für β -HBCDD und γ -HBCDD 50 mg/kg beträgt und keine HBCDD-Verbindungen in der Probe festgestellt werden, ist der Gehalt an Gesamt-HBCDD mit < 50 mg/kg anzugeben. Analyte, die unterhalb der Bestimmungsgrenze (und oberhalb der Nachweisgrenze) nachgewiesen werden, müssen unter Anwendung der Bestimmungsgrenze für den nachgewiesenen Analyten summiert werden. Wenn beispielsweise α -HBCDD oberhalb der Nachweisgrenze, jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt wird, die Bestimmungsgrenze für α -HBCDD 150 mg/kg beträgt und keine weiteren HBCDD oberhalb der Nachweisgrenze in der Probe festgestellt wurden, ist der Gehalt an Gesamt-HBCDD als 150 mg/kg anzugeben.

9.2 Berechnung

Die endgültige Konzentration von jedem HBCDD in der Probe kann nach folgender Gleichung berechnet werden.

Bei einer linearen Anpassung nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$y = ax + b \quad (1)$$

Dabei ist

- y die Peakfläche von jedem HBCDD in der Kalibriersubstanz;
- a die Steigung der Kalibrierkurve;
- x die absolute Peakfläche von HBCDD;

b der Schnittpunkt auf der y -Achse der Kalibrierkurve.

Bei einer quadratischen Anpassung nimmt die Gleichung folgende Form an:

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

Dabei ist

y die Peakfläche des Analyten in der Probe;

a und b Konstanten, die der Kurve entsprechen, die am besten zur Kalibrierung passt;

x die kalibrierte Konzentration, in $\mu\text{g/ml}$;

c der Schnittpunkt auf der y -Achse oder die Konzentration, wenn der Responsefaktor gleich null ist.

Wenn die Konzentration von jedem HBCDD in einer Probe nicht in den Bereich der jeweiligen Kalibrier-substanz fällt, muss eine Reihenverdünnung der Probe vorgenommen werden, die die Konzentration der HBCDD in den Mittelpunkt der Kalibriergeraden verschiebt. Die Verdünnung wird analysiert und der Verdünnungsfaktor wird verwendet, um die Konzentration jener Phthalate quantitativ zu bestimmen, die sich bei der ursprünglichen Analyse nicht innerhalb des Kalibrierbereichs befanden. Der Verdünnungsfaktor (D) kann durch Dividieren des Endvolumens der Verdünnung mit dem Volumen des aliquoten Anteils berechnet werden.

$$D = \frac{V_f}{V_a}$$

Dabei ist

D der Verdünnungsfaktor;

V_f das Endvolumen, in ml;

V_a das Volumen des aliquoten Anteils, in ml.

Der Gehalt von Hexabromcyclododecanen (HBCDD) in der Probe wird wie folgt berechnet:

Der Gesamtgehalt an HBCDD wird als Summe der drei Isomere berechnet.

10 Präzision

(Dieser Abschnitt ist nach Abschluss des IIS zu überarbeiten) Die Präzision (Wiederhol- und Vergleichspräzision) der Verfahren werden hier aktualisiert, sobald von den von IEC/TC 111 WG 3 ausgewählten unabhängigen Laboratorien eine hinreichende Menge an Daten zur Verfügung steht.

11 Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle

11.1 Leistungsverhalten

a) Wiederfindung einer Standardaufstockung

Zur Bestimmung der Genauigkeit, Richtigkeit und Wiederfindung sollten zwei Versuchsreihen durchgeführt werden:

- 1) Aufstockung des Extrakts einer Probe mit Hexabromcyclododecan-Standards;
- 2) Bestimmung der Wiederfindungsraten für unabhängige Standards.

Für beide Versuchsreihen muss die Wiederfindung im Vergleich zum vorgegebenen Wert im Bereich 90 % bis 110 % liegen.

b) Interne Kontrollproben und Blindwerte

Um sicherzustellen, dass das Messgerät ordnungsgemäß funktioniert, werden häufig Neukalibrierungen durchgeführt, die Messungen von internen Kontrollproben und Blindwerten einschließen.

Die Qualität der Messung wird sichergestellt, indem die Gültigkeitsdauer der flüssigen Standardlösungen auf sechs Monate beschränkt wird.

Jeden Monat ist eine vollständige Neukalibrierung notwendig.

Unabhängige Qualitätskontrollstandards werden genutzt, um die Peakflächen aller HBCDD-Standards als Qualitätsregelkarte zu führen. Annehmbare Wiederfindungsraten für die unabhängigen Validierungsstandards liegen zwischen 70 % und 130 % für Proben bei qualitativen Analysen und zwischen 90 % und 110 % für Proben bei quantitativen Analysen.

11.2 Nachweisgrenze (LOD) oder Nachweisgrenze des Verfahrens (MDL) und Bestimmungsgrenze (LOQ)

Eine Untersuchung zur Nachweisgrenze des Verfahrens (MDL) muss vor der Durchführung einer Analyse abgeschlossen sein und jedes Mal, wenn eine wesentliche Änderung am Verfahren oder Gerätetyp vorgenommen wird, durchgeführt werden. MDLs sind definiert als die niedrigste Konzentration einer Substanz, die mit einem Vertrauensniveau von 99 % gemessen und angegeben werden kann, ab der in einer vorgegebenen Matrix bezüglich des Analyten ein qualitativer Nachweis einer Probe zulässig ist. Die MDL wird durch Berechnung der Standardabweichung von mindestens sieben Wiederholungsanalysen erhalten. Die Standardabweichung wird dann mit dem Studentischen t -Wert für die Gesamtanzahl an Wiederholungen (n) bei $(n - 1)$ Freiheitsgraden multipliziert.

ANMERKUNG Sämtliche für die Berechnung einer MDL verwendeten Analysen sollten aufeinanderfolgend sein.

- Etwa 2 g eines geeigneten Polymers aus einer reinen Quelle, von der bekannt ist, dass sie kein HBCDD oder andere Komponenten enthält, die möglicherweise die Analyse stören, werden gemahlen.
- 500 mg des gemahlten Polymers werden eingewogen und in eine neue Extraktionshülse gegeben. Dieser Schritt wird sechsmal wiederholt.
- Die Extraktionshülse wird im Soxhlet-Aufsatz der Extraktions-Apparatur angeordnet.
- Der Inhalt der Extraktionshülse wird mit 0,25 ml von jedem HBCDD (100 µg/ml), der annähernd der Konzentration des niedrigsten Kalibrierstandards entspricht, aufgestockt.
- Das Verfahren (Extraktion nach 8.2.2 oder 8.2.3) wird durchgeführt, um alle Proben zu extrahieren. Die Analyse wird dementsprechend durchgeführt.
- Die prozentuale Wiederfindungsrate jedes HBCDD muss zwischen 70 % und 130 % liegen. Wenn die Wiederfindungsrate ober- oder unterhalb dieser Grenzwerte liegt, muss die Analyse wiederholt werden. Falls die Wiederfindungsrate ein zweites Mal außerhalb dieser Grenzwerte liegt, muss das gesamte Extraktions- und Analysenverfahren wiederholt werden.
- Die berechnete MDL von HBCDD muss kleiner als oder gleich 50 mg/kg sein. Wenn die berechnete MDL für ein beliebiges HBCDD oberhalb dieser Grenzwerte liegt, müssen Verfahren, Extraktion und Analyse für dieses HBCDD wiederholt werden.
- Die Berichterstattungsgrenze für jedes HBCDD muss mindestens das Dreifache der MDL betragen. Im Gegensatz zur MDL, die sich nur auf den Nachweis bezieht, ist die Berichterstattungsgrenze eine Konzentration, die für eine bestimmte Verbindung genau quantifiziert werden kann.

ANMERKUNG Wenn die geforderte MDL nicht eingehalten werden kann, kann sich dem Extraktionsverfahren ein Anreicherungsschritt anschließen. Da sich bei dem Anreicherungsschritt auch die Polymerkonzentration im Extrakt erhöht, wird für jede Probe auch ein Reinigungsschritt empfohlen. Damit verlängert sich die Lebensdauer der Säule und verringert sich die Häufigkeit der Gerätewartung. Wenn die Anreicherungs- und Reinigungsschritte bei der Analyse angewendet werden, sollten sie auch bei den MDL-Proben angewendet werden.

12 Prüfbericht

Für die Anwendung dieses Teils von IEC 62321 gilt IEC 62321-1:2013, 4.8 (Prüfbericht).

Anhang A (informativ)

Bestimmung von HBCDD in Polymeren mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

A.1 Kurzbeschreibung

Beim GC-MS-Verfahren wird Hexabromcyclododecan (HBCDD) unter der Anwendung einer Ultraschall- oder Soxhlet-Extraktion mit anschließender Auftrennung durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie bestimmt. Diese Technik ist für die Bestimmung von Gesamt-HBCDD anstelle der einzelnen HBCDD-Isomere geeignet.

A.2 Reagenzien und Materialien

Vor dem Gebrauch müssen alle chemischen Reagenzien auf Kontamination und Blindwerte analysiert werden.

- a) Toluol (garantiertes Reagens, Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99 %);
- b) Tetrahydrofuran (THF) (garantiertes Reagens, Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99 %);
- c) gemischte Lösemittellösung (Tetrahydrofuran und Acetonitril oder Methanol)
 - 500 ml Tetrahydrofuran und 1 000 ml Acetonitril oder Methanol werden in ein 2-l-Becherglas gegeben und gemischt.
- d) Kalibriersubstanzen, Hexabromcyclododecan (garantiertes Reagens, Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99 %): siehe A.5.4.
- h) Helium (Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99 %);
- i) interner Standard, verwendet zur Korrektur von Einspritzfehlern (CB209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl))

A.3 Ausrüstung

Die folgenden Gegenstände müssen bei der Analyse eingesetzt werden:

- a) Analysenwaage, mit der auf 0,000 1 g gemessen werden kann;
- b) Messkolben mit einem Fassungsvermögen von 10 ml, 100 ml, 500 ml, 1 l;
- c) Soxhlet-Apparatur, Soxhlet-Extraktor von 100 ml bis 150 ml und Rundkolben von 200 ml oder mehr;
- d) Extraktionshülse;
- e) Heizmäntel;
- f) Trichter;
- g) Aluminiumfolie;
- h) Ultraschallbad;
- i) Pasteurpipette;
- j) Glaswolle;
- k) 1,5-ml-Probenfläschchen mit 100 µl-Einsatz aus Glas und einer Schraubkappe mit einer Dichtung aus Polytetrafluorethylen (PTFE) oder, in Abhängigkeit vom Analysensystem, ein vergleichbares Probengefäß;
- l) Für die Analyse wird ein Gaschromatograph mit einer Kapillarsäule eingesetzt, der mit einem massenspektrometrischen Detektor (Elektronenstoßionisierung, EI) gekoppelt ist. Der massenspektrometrische Detektor muss in der Lage sein, einen Einzelionennachweis durchzuführen. Zur Sicherstellung der Wiederholpräzision wird dringend die Anwendung eines automatischen Probengebers empfohlen.