

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL PUBLICATION
PUBLICATION HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 9: Hexabromocyclododecane in polymers by gas chromatography-mass
spectrometry (GC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 9: Hexabromocyclododécane dans les polymères par chromatographie
en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2021 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester. If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'IEC ou du Comité national de l'IEC du pays du demandeur. Si vous avez des questions sur le copyright de l'IEC ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de l'IEC de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

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

About the IEC

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

About IEC publications

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

IEC publications search - webstore.iec.ch/advsearchform

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 It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

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

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

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

IEC online collection - oc.iec.ch

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

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary on electrotechnology, containing more than 22 000 terminological entries in English and French, with equivalent terms in 18 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

A propos de l'IEC

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

A propos des publications IEC

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

Recherche de publications IEC -

webstore.iec.ch/advsearchform

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

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

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

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

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

IEC online collection - oc.iec.ch

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

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire d'électrotechnologie en ligne au monde, avec plus de 22 000 articles terminologiques en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 16 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

HORIZONTAL PUBLICATION
PUBLICATION HORIZONTALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 9: Hexabromocyclododecane in polymers by gas chromatography-mass
spectrometry (GC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 9: Hexabromocyclododécane dans les polymères par chromatographie
en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 13.020.01; 43.040.10

ISBN 978-2-8322-9960-9

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

CONTENTS

FOREWORD.....	4
INTRODUCTION.....	6
1 Scope.....	7
2 Normative references	7
3 Terms, definitions and abbreviated terms	7
3.1 Terms and definitions.....	7
3.2 Abbreviated terms.....	8
4 Principle	8
5 Reagents and materials.....	8
6 Apparatus.....	9
7 Sampling	9
8 Procedure.....	10
8.1 General instructions for the analysis	10
8.2 Sample preparation.....	10
8.2.1 Stock solution.....	10
8.2.2 Pre-extraction of the Soxhlet extractors	10
8.2.3 Soxhlet extraction.....	10
8.2.4 Alternative extraction procedure for soluble polymers	11
8.2.5 Addition of the internal standard (IS).....	11
8.3 Instrumental parameters	11
8.4 Calibrants	12
8.5 Calibration	12
8.5.1 General	12
8.5.2 Standard solutions.....	12
9 Calculation of HBCDD concentration	13
9.1 General.....	13
9.2 Calculation.....	13
10 Precision	15
11 Quality assurance and quality control	16
11.1 Performance	16
11.2 Internal control samples and blanks	17
11.3 Method detection limit (MDL) and reporting limit	17
12 Test report.....	18
Annex A (informative) Determination of HBCDD in polymers by high-pressure liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS)	19
A.1 Principle	19
A.2 Reagents and materials	19
A.3 Apparatus	19
A.4 Sampling.....	20
A.5 Procedure.....	20
A.5.1 General instructions for the analysis	20
A.5.2 Sample preparation	20
A.5.3 Instrumental parameters	21
A.5.4 Calibrants	22
A.5.5 Calibration	22

A.6	Calculation of HBCDD concentration.....	23
A.6.1	General	23
A.6.2	Calculation	23
A.7	Precision.....	24
A.8	Quality assurance and quality control.....	25
A.8.1	Performance	25
A.8.2	Method detection limit (MDL) and reporting limit	25
A.9	Test report	26
Annex B (informative)	Examples of chromatograms at suggested conditions.....	27
Annex C (informative)	Results of international interlaboratory study (IIS 9)	29
Bibliography		31
Figure B.1	– Total ion chromatogram of HBCDD by GC-MS analysis.....	27
Figure B.2	– Mass spectrum of HBCDD by GC-MS analysis.....	27
Figure B.3	– Total ion chromatogram of HBCDD isomers (α -, β -, γ -HBCDD) by HPLC-MS analysis	28
Table 1	– Tested concentration ranges for HBCDD by GC-MS in various materials.....	7
Table 2	– Reference masses for the quantification of HBCDD	12
Table 3	– Commercially available HBCDD reference materials considered suitable for GC-MS analysis	12
Table 4	– Calibration solutions of HBCDD	13
Table 5	– IIS 9 repeatability and reproducibility.....	16
Table A.1	– HPLC-MS liquid phase	21
Table A.2	– Commercially available HBCDD reference materials considered suitable for HPLC-MS analysis	22
Table A.3	– Calibration solutions of HBCDD	23
Table A.4	– IIS 9 repeatability and reproducibility	25
Table C.1	– Mean results and recovery rates for HBCDD using GC-MS.....	29
Table C.2	– Statistical data for GC-MS	29
Table C.3	– Mean results and recovery rates for HBCDD using HPLC-MS	29
Table C.4	– Statistical data for HPLC-MS	30

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 9: Hexabromocyclododecane in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

FOREWORD

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

IEC 62321-9 has been prepared by IEC technical committee 111: Environmental standardization for electrical and electronic products and systems. It is an International Standard.

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

FDIS	Report on voting
111/620/FDIS	111/631/RVD

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

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

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

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

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

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-9:2021

INTRODUCTION

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

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

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

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-9:2021

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 9: Hexabromocyclododecane in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

1 Scope

This part of IEC 62321 specifies two techniques for the determination of hexabromocyclododecane (HBCDD) in polymers of electrotechnical products.

The gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) test method is described in the normative part of this document. The GC-MS method is suitable for the determination of hexabromocyclododecane (HBCDD).

A method using high-pressure liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS) is given in informative Annex A.

These test methods have been evaluated for use with EPS (expanded polystyrene foam), XPS (extruded polystyrene foam) and ABS (acrylonitrile butadiene styrene) within the concentration ranges as specified in Table 1. The use of this method for other types of materials or concentration ranges outside those specified below has not been evaluated.

Table 1 – Tested concentration ranges for HBCDD by GC-MS in various materials

Substance or element	HBCDD		
Parameter	Unit of measurement mg/kg	Medium or material tested	
		EPS/XPS	ABS
Concentration range tested		6 080 to 11 940	1 000 to 10 000

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

2 Normative references

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

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

3 Terms, definitions and abbreviated terms

3.1 Terms and definitions

For the purposes of this document, the terms and definitions given in IEC 62321-1 apply.

ISO and IEC maintain terminological databases for use in standardization at the following addresses:

- IEC Electropedia: available at <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: available at <http://www.iso.org/obp>

3.2 Abbreviated terms

ABS	acrylonitrile butadiene styrene
API-ES	atmospheric pressure-electrospray
BFR	brominated flame retardant
BSA	N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamide
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
CCC	continuing calibration check
C-IC	combustion-ion chromatography
EI	electron ionization
EPS	expanded polystyrene foam
HBCDD	hexabromocyclododecane
HPLC-MS	high-pressure liquid chromatography-mass spectrometry
ID	internal diameter
IS	internal standard
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry
LOD	limit of detection
LOQ	limit of quantification
MDL	method detection limit
PTFE	polytetrafluoroethylene
QC	quality control
RSD	relative standard deviation
SIM	single (or "selected") ion monitoring
THF	tetrahydrofuran
TIF	tentatively identified compound
XPS	extruded polystyrene foam
XRF	X-ray fluorescence
UV	ultraviolet

4 Principle

HBCDD is determined using ultrasonic or Soxhlet extraction followed by gas chromatography separation and mass spectrometry determination. This technique is suitable to determinate total HBCDD instead of separated HBCDD isomers.

NOTE The thermal stability of HBCDD is poor. The results can be influenced by the temperature testing conditions.

5 Reagents and materials

All reagent chemicals shall be tested for contamination and blank values prior to application.

- a) toluene (guaranteed reagent, purity of greater than a volume fraction of 99 %);
- b) tetrahydrofuran (THF) (guaranteed reagent, purity of greater than a volume fraction of 99 %);
- c) acetonitrile (guaranteed reagent, purity of greater than a volume fraction of 99 %);
- d) methanol (guaranteed reagent, purity of greater than a volume fraction of 99 %);

- e) mixed solvent solution (tetrahydrofuran and acetonitrile or methanol),
 - add 500 ml tetrahydrofuran and 1 000 ml acetonitrile or methanol to a 2 000 ml beaker and mix;
- f) calibrants hexabromocyclododecane (guaranteed reagent, purity of greater than a volume fraction of 99 %): see 8.4;
- g) helium (purity of greater than a volume fraction of 99,999 %);
- h) internal standard used to correct for injection errors (e.g. CB 209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decachlorobiphenyl)).

6 Apparatus

The following items shall be used for the analysis:

- a) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 1 g;
- b) 10 ml, 20 ml, 500 ml, 1 000 ml volumetric flasks;
- c) Soxhlet device, Soxhlet extractor of 200 ml or suitable volume;
- d) extraction thimble;
- e) heating jackets;
- f) funnel (non plastic);
- g) aluminium foil;
- h) ultrasonic bath;
- i) Pasteur pipette;
- j) glass wool;
- k) 1,5 ml sample vials with 100 µl glass insert and a screw cap with polytetrafluoroethylene (PTFE) gasket or, depending on the analytical system, a comparable sample receptacle;
- l) a gas chromatograph with a capillary column coupled to a mass spectrometric detector (electron ionization, EI). The mass spectrometric detector shall be able to perform selective ion monitoring. The use of an autosampler is strongly recommended to ensure repeatability. A column length of approximately 30 m is suitable for sufficient separation efficiency for HBCDD;
- m) rotary evaporator with water bath;
- n) milling equipment;
- o) 0,45 µm PTFE filter membrane.
- p) No. 5A filter paper.

7 Sampling

As described in IEC 62321-2, unless indicated otherwise, the following procedure a) is recommended.

- a) Cut samples approximately to a size of 2 mm × 2 mm, and mix them well.

NOTE 1 When using the alternative ultrasonic dissolution procedure for polymers that are difficult to dissolve, cryogenic grinding with liquid nitrogen cooling is necessary. The samples are ground to pass through a 500 µm sieve.

NOTE 2 Contact with polymer material are avoided during sampling.

8 Procedure

8.1 General instructions for the analysis

The following general instructions shall be followed:

In order to reduce blank values, ensure the cleanliness of all glass equipment (excluding volumetric flasks) and deactivate the glass wool by subjecting it to 450 °C for at least 30 min. To avoid decomposition and/or debromination of HBCDD by UV light during extraction and analysis, glass equipment made from brown or amber glass shall be used.

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

If the amount of Br in the sample (determined by XRF, C-IC or other means) is considerably above the 0,1 % range, it will be necessary to carry out the analysis using an adjusted sample size or by repeating the analysis using an extract that has been appropriately diluted prior to internal standard addition.

8.2 Sample preparation

8.2.1 Stock solution

- Standard mixture solution: Prepare a standard mixture solution containing α , β , γ -HBCDD in an organic solvent at a concentration of 10 $\mu\text{g/ml}$ made from each 100 $\mu\text{g/ml}$ standard solution.
- Internal standard (to correct for injection error): 50 $\mu\text{g/ml}$ in toluene or an organic solvent (e.g. CB 209).

8.2.2 Pre-extraction of the Soxhlet extractors

To clean the Soxhlet extractors (Clause 6, c)), a 2 h pre-extraction is carried out with 70 ml of toluene. The washing solvent is discarded.

8.2.3 Soxhlet extraction

The following steps shall be followed for sample extraction:

- Weigh 0,5 g of the crushed sample to the nearest 0,000 1 g. The sample is transferred through a funnel into the extraction thimble. Put the extraction thimble into the Soxhlet extractor. Toluene shall be used as the extraction solvent.
- In order to ensure a quantitative transfer, the funnel is rinsed with approximately 10 ml of extraction solvent.
- In order to prevent the sample from floating, the extraction thimble is closed with glass wool (Clause 6, j)). Approximately 80 ml of solvent is placed in the 200 ml round-bottomed flask, the equipment is covered with aluminium foil to exclude light and the sample is extracted for at least 2 h with each cycle being approximately 2 min to 3 min.

NOTE Sample amount and volume of extraction can be reduced in the same ratio to keep the same cycle rate.

- After Soxhlet extraction, allow it to cool down at room temperature.
- Evaporate the extracted solution in the round-bottomed flask on a rotary evaporator until approximately 10 ml remains.
- Transfer the contents into a 20 ml volumetric flask and then bring to volume using solvent.
- Filter the sample solution through a 0,45 μm syringe filter (Clause 6, o)) and transfer into a vial for GC-MS analysis.

8.2.4 Alternative extraction procedure for soluble polymers

As an alternative to Soxhlet extraction, an ultrasonic dissolution procedure is applicable for polymers soluble in tetrahydrofuran as described in the following steps:

- a) Weigh 0,5 g of the sample to the nearest 0,000 1 g into a suitable glass vessel.
- b) Quantitatively add 30 ml of tetrahydrofuran, and put the sample in an ultrasonic bath at 40 °C for approximately one hour or until dissolved.
- c) Slowly add 70 ml of methanol dropwise to precipitate the polymer resin portion of the polymer from the solution.
- d) Allow the solution and sample mixture to stand for 30 min at room temperature (the precipitated polymer resin will settle in the solution). Filter with No. 5A filter paper.
- e) Evaporate the extracted solution in the round-bottomed flask on a rotary evaporator until approximately 10 ml remains.
- f) Transfer the contents into a 20 ml volumetric flask and then bring to volume using solvent.
- g) Filter the sample solution through a 0,45 µm syringe filter (Clause 6, a)) and transfer into a vial for GC-MS analysis.

8.2.5 Addition of the internal standard (IS)

Prepare a 1 ml aliquot of each sample and standard to be analysed and place it in an appropriate sample vial. Add 20 µl of internal standard solution (8.2.1, b)) to the vial and cap the vial. Invert the vial twice to mix.

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

8.3 Instrumental parameters

Different conditions might be necessary to optimize a specific GC-MS system to achieve effective separation of all calibration congeners and meet the QC and MDL requirements. The following parameters have been found suitable and are provided as an example:

- a) GC column: non-polar (phenyl-arylene-polymer equivalent to 5 % phenyl-methyl-polysiloxane), length 30 m; internal diameter 0,25 mm; film thickness 0,25 µm;
- b) injector liner: 4 mm single taper glass liner with glass wool (deactivated);
- c) carrier: helium (5 g), 1,0 ml/min, constant flow;
- d) oven temperature: 70 °C for 2 min, 20 °C/min to 300 °C for 5 min;
- e) injection temperature: 250 °C;
- f) transfer line: 300 °C;
- g) injection volume: 1 µl;
- h) injection mode: split (10:1);
- i) ionization method: electron ionization (EI);
- j) solvent delay time: 4 min;
- k) ion source temperature: 250 °C;
- l) scan range: m/z 50 ~ m/z 1 000 ;
- m) dwell time: 80 ms.

Table 2 shows reference masses for confirmation ions and a quantification ion of HBCDD.

Table 2 – Reference masses for the quantification of HBCDD

	Confirmation ions (m/z)	Quantification ion (m/z)
HBCDD	319, 401, 561	319

NOTE 1 α -, β -, γ -HBCDD isomers are not separated by GC and therefore appear as a single peak. This is sufficient for quantification.

NOTE 2 In GC analysis, degradation of HBCDD occurs with an oven temperature above 160 °C, resulting in the formation of the degradation products, pentabromocyclododecane and tetrabromocyclododecadiene. The three isomers, α -, β -, γ -HBCDD, were detected on the same retention time. Therefore, they cannot be clearly separated in the mixed HBCDD peak.

The chromatogram in Annex B (see Figure B.1 and Figure B.2) gives an example of GC-MS analysis.

8.4 Calibrants

Reference materials are used as calibrants to make stock solutions of 100 µg/ml each in toluene. Table 3 shows recommended HBCDD reference materials suitable for GC-MS analysis.

Table 3 – Commercially available HBCDD reference materials considered suitable for GC-MS analysis

Compound name	CAS Number
α -Hexabromocyclododecane	134237-50-6
β -Hexabromocyclododecane	134237-51-7
γ -Hexabromocyclododecane	134237-52-8
Mix standards of α -, β -, γ -Hexabromocyclododecane	25637-99-4 and 3194-55-6

8.5 Calibration

8.5.1 General

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

NOTE If the limiting value of the RSD of 15 % is exceeded, from the point of view of quality assurance, 2nd order curve fitting does not guarantee any significantly better adjustment. Only statistical tests such as the F-test fulfil these requirements by comparing linear or 2nd order. That means that although the RSD value is exceeded, the calibration is linear.

8.5.2 Standard solutions

Stock solutions of HBCDD listed in Table 3 are used to prepare the calibration solution concentrations shown in Table 4 using the mixed solvent solution (Clause 5, e)) as a diluent.

Table 4 – Calibration solutions of HBCDD

Standard solution No.	Final concentration of HBCDD (µg/ml)	Volume of internal standard (µl)
1	0,5	20
2	1,0	20
3	2,5	20
4	5,0	20
5	10	20

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

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

where

A is the peak area of HBCDD in the calibration solution;

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

C is the concentration of HBCDD (µg/ml);

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

a is the slope of the calibration curve;

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

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

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

9 Calculation of HBCDD concentration

9.1 General

In the event that there is no HBCDD compound detected in the sample, HBCDD shall be reported as a function of the compound with the highest method detection limits.

9.2 Calculation

The final concentration of HBCDD in the sample can be calculated by using Equation (2):

For a linear fit, the equation takes the form of:

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

where

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

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

- x is the instrumental result (C/C_{IS} where C_{IS} commonly equals 1) in $\mu\text{g/ml}$ (the concentration of the congener in the extract);
- b is the y intercept or the concentration when the response factor equals 0, obtained from Equation (1).

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

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

where

- y is the response factor or ratio (A/A_{IS}) for the HBCDD in the sample;
- a and b are constants that correspond to the curve that best fits the calibration;
- x is the instrument result in $\mu\text{g/ml}$ (the concentration of the HBCDD in the extract);
- c is the y intercept or the concentration when the response factor equals 0.

If the concentration of HBCDD in a sample does not fall within the range of its respective calibrants, a serial sample dilution shall be prepared that will bring the concentration of the HBCDDs to falling within the calibration. Analyse the dilution and use the dilution factor to quantify the concentration of those HBCDD that were not within the calibration range in the original analysis. The dilution factor (D) can be calculated by dividing the final volume of the dilution by volume of the aliquot, per Equation (4):

$$D = \frac{V_f}{V_a} \quad (4)$$

where

- D is the dilution factor;
- V_f is the final volume in ml;
- V_a is the volume of the aliquot in ml.

Equation (2), which is in the form of a linear equation, can be rewritten in the form of Equation (5):

$$C = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \times \left(\frac{C_{IS}}{a} \right) \quad (5)$$

where

- A is the peak area of HBCDD;
- A_{IS} is the peak area of the internal standard;
- C is the (intermediate) concentration of HBCDD in $\mu\text{g/ml}$;
- C_{IS} is the concentration of the internal standard in $\mu\text{g/ml}$.
- a is the slope of the line that best fits the calibration obtained in Equation (2);
- b is the y intercept or the concentration when the response factor equals 0, obtained from Equation (2).

Equation (5) does not give the final concentration; as the volume of the organic solvent, the mass of the sample and the volume of the extract and any dilution factor needs to be taken into account. A conversion factor (F) to convert the units from ng to μg is also needed. The final concentration of HBCDD in the sample can be calculated by using Equation (6):

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

where

C_{final} is the concentration of HBCDD in the sample in µg/g;

V is the final extraction volume (100 ml);

M is the mass of the sample in grams.

NOTE The calculation example shown above is for linear regression calibration only. A separate calculation can be required if polynomial regression calibration is utilized.

The HBCDD can be calculated by the measured concentrations of signals identified as an HBCDD. The HBCDD result shall include the signal with appropriate mass, retention time and ion ratios for HBCDD.

The calibration solutions can be used to establish an average response factor for each degree of bromination within the HBCDD. The average response factors can then be used in the calculation of the measured concentration in the sample that are not included in the calibration (e.g. tentatively identified compounds or "TICs"). Automatic integration of signals meeting the criteria for HBCDD is a common function of software used in GC-MS trace analysis.

The HBCDD isolated from the sample extraction (8.2.3) are quantified by adding the internal standard (CB 209) (8.2.1, b)) to an extract aliquot, injecting the solution into the GC-MS, measuring the area of the analyte peak(s) and the area of the CB 209 peak, and calculating the concentration of the analyte according to Equations (5) and (6).

10 Precision

When the values of two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table 5 below, the absolute difference between the two test results obtained shall not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international interlaboratory study (IIS 9) results in more than 5 % of cases.

When the values of two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited in Table 5 below, the absolute difference between the two results shall not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis of the international interlaboratory study (IIS 9) results in more than 5 % of cases.

Table 5 – IIS 9 repeatability and reproducibility

Parameter	<i>N</i>	<i>m</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
HBCDD	36	4 513,2	881,17	4 427,02
HBCDD	24	10 623,71	3 421,82	7 942,11
HBCDD	24	9 924,00	1 882,62	5 203,60
HBCDD	12	811,83	254,32	616,22
HBCDD	15	7 991,13	2 588,69	4 599,88
Key <i>N</i> number of test results taken into calculation <i>m</i> mean value in mg/kg <i>r</i> repeatability <i>R</i> reproducibility				

See Annex C (results of the international interlaboratory study (IIS 9)) for supporting data.

11 Quality assurance and quality control

11.1 Performance

The following steps are taken for the quality control:

- One reagent blank shall be extracted with each sequence of samples. The reagent blank is 60 ml of only solvent taken through the entire extraction procedure according to 8.2.3 or 8.2.4. The concentration of HBCDD compounds found in the method blank shall be less than the method detection limits for each compound.
- One sample per sequence or one every ten samples, depending on the sample load, shall be spiked with 10 µg of HBCDD in the matrix spiking solution (see 8.2.1). Equation (7) shall be used for the calculation:

$$HR = \frac{C_m - C}{C_s} \times 100 \quad (7)$$

where

HR is the recovery of HBCDD in %;

C_m is the concentration of HBCDD in the matrix spike in µg/ml;

C is the concentration of HBCDD in the original sample in µg/ml;

C_s is the concentration of HBCDD spike solution in µg/ml.

The percent recovery for HBCDD shall be between 50 % and 150 %. The percent recovery for each matrix spike shall be recorded and tracked in a spreadsheet to determine possible matrix effects in the analysis.

- After every tenth sample run and at the end of each sample set, analyse a continuing calibration check (CCC) standard. A CCC is an unextracted mid-range calibrant that is analysed as a sample. The percent recovery for HBCDD shall be between 70 % and 130 %. If the percent recovery for HBCDD in the CCC standard falls outside of this range, the CCC standard shall be reinjected within 12 h. If the recovery is still out of range after re-injection of the CCC standard, the analysis is stopped and maintenance shall be performed on the system to return it to optimal operating conditions. All samples injected before the last successful CCC standard may be reported, but all samples after the failing CCC standard shall be re-analysed with a new calibration.

- d) The surrogate recovery shall be monitored for each sample. Percent (%) surrogate recovery shall be calculated by Equation (8):

$$SR = \frac{M_s}{10 \mu\text{g}} \times 100 \quad (8)$$

where

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

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

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

- e) From the results of the five calibrants (according to Table 4), calculate the average response (peak area) for the internal standard. The internal standard (IS) response for each sample shall be monitored throughout the analysis and compared with the average. If, at any point in the analysis, the IS response fluctuates below 50 % or above 150 % of the average, the sample is deemed out of control and shall be re-analysed. If the IS response is still out of range, check the results of the duplicate extract. If both are out of range and biased in the same direction, report data as suspect due to matrix effects.
- f) A solvent blank run between each injection is recommended in order to be certain that there is no analyte carry-over from sample to sample. This is particularly important when samples containing high levels of HBCDD and/or potentially interfering brominated flame retardants are analysed. Failure to determine that the instrument is free of contaminating analytes may result in falsely elevated results. It is recommended that the solvent contains a small amount of silylating agent (BSA, BSTFA) to maintain the inertness of the injector liner.
- g) The retention time of analytes having an identification mass corresponding to HBCDD shall be within ± 20 s of standards used in the calibration solutions. The use of retention times as a confirmation criterion is a widely accepted practice.

11.2 Internal control samples and blanks

Frequent recalibration including measurements of internal control samples and blank values are measured to ensure the instrument is running properly.

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

Each month a full recalibration is required.

Independent quality control standards are used to maintain the peak areas of each HBCDD standard as a quality control card. Acceptable recovery rates for the independent validation standard are 70 % to 130 % for qualitative and 90 % to 110 % for quantitative samples.

11.3 Method detection limit (MDL) and reporting limit

A method detection limit (MDL) study shall be completed before conducting analysis and each time there is a significant change in the method or instrument type. MDLs are defined as the minimum concentration of a substance that can be measured and reported with 99 % confidence from which a qualitative detection of a sample is permissible in a given matrix concerning the analyte. The MDL is obtained by calculating the standard deviation for a minimum of seven replicate analyses. The standard deviation is then multiplied by the Student's t -value for the total number of replicates (n) for $n-1$ degrees of freedom.

NOTE 1 All analyses used to calculate an MDL are consecutive.

- a) Mill approximately 5 g of suitable polymer from a pure source known not to contain HBCDD or other compounds that may interfere with the analysis.
- b) Weigh out 500 mg of the milled polymer and place it in a new extraction thimble. Repeat this step six more times.
- c) Place the extraction thimble in the Soxhlet extraction apparatus.
- d) Spike the thimble with 0,1 ml of each HBCDD (100 µg/ml) approximating the concentration of the lowest concentration calibrant.
- e) Use the procedure (extraction according to 8.2.3 or 8.2.4) to extract each of the samples. Analyse accordingly.
- f) The percent recovery of each HBCDD shall be between 70 % and 130 %. If the recovery is above or below these limits, the analysis shall be repeated. If the recovery is outside of these limits a second time, the entire extraction and analysis procedure shall be repeated.
- g) HBCDD shall have a calculated MDL of less than or equal to 20 mg/kg. If the calculated MDL for any of the HBCDD is above these limits, the procedure, extraction and analysis shall be repeated for that HBCDD.
- h) The reporting limit for HBCDD shall be, at a minimum, three times the MDL which is 60 mg/kg. Unlike the MDL, which relates to detection only, the reporting limit is a concentration that can be accurately quantified for a given compound.

NOTE 2 If the required MDL cannot be met, a concentration step can be added to the extraction procedure. Since the concentration step will also increase the polymer concentration in the extract, a clean-up step is also used for each sample. This will extend the life of the column and reduce the frequency of instrument maintenance. If the concentration and clean-up steps are used in the analysis, they are also used for the MDL samples.

12 Test report

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

Annex A

(informative)

Determination of HBCDD in polymers by high-pressure liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS)

A.1 Principle

In the high-pressure liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS) method hexabromocyclododecane (HBCDD) is determined using Soxhlet extraction or ultrasonic dissolution of the polymers with separation by HPLC followed by qualitative and quantitative detection using single (or "selected") ion monitoring (SIM).

A.2 Reagents and materials

All reagent chemicals shall be tested for contamination and blank values prior to application.

- a) toluene (guaranteed reagent, purity of greater than a volume fraction of 99 %);
- b) tetrahydrofuran (THF) (guaranteed reagent, purity of greater than a volume fraction of 99 %);
- c) methanol (HPLC grade or higher);
- d) ammonium acetate (guaranteed reagent, purity of greater than a volume fraction of 99 %);
- e) acetonitrile;
- f) 20 mM/l ammonium acetate buffer solution:
 - add 1,542 g ammonium acetate in a 1 000 ml beaker, dissolve with a little purified water (grade 1 specified in ISO 3696), then add 900 ml purified water. Add 10 ml acetonitrile and dilute with purified water to the marked line. Pass the solution through a membrane filter, transfer to a 1 000 ml vessel and cover with a lid;
- g) mixed solvent solution (tetrahydrofuran and acetonitrile or methanol);
- h) 500 ml tetrahydrofuran and 1 000 ml acetonitrile or methanol added to a 2 000 ml beaker and mixed;
- i) calibrants, hexabromocyclododecane (guaranteed reagent, purity of greater than a volume fraction of 99 %). See 8.4.

A.3 Apparatus

The following items shall be used for the analysis:

- a) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 1 g;
- b) 10 ml, 20 ml, 500 ml, 1 000 ml volumetric flasks or other suitable flasks;
- c) Soxhlet device, Soxhlet extractor of 100 ml to 150 ml and round flask of 200 ml or more;
- d) extraction thimble;
- e) heating jackets;
- f) non-plastic funnel;
- g) aluminium foil;
- h) ultrasonic bath;
- i) Pasteur pipette;
- j) glass wool;
- k) 1,5 ml sample vials with 100 µl glass insert and a screw cap with polytetrafluoroethylene (PTFE) gasket or, depending on the analytical system, a comparable sample receptacle;

- l) high-pressure liquid chromatograph (HPLC) system equipped with a mass spectrometry detector;
- m) stationary phase: C18, 150 mm × 4,6 mm ID, 5 µm, or equivalent;
- n) 0,45 µm PTFE membrane filter;
- o) rotary evaporator with water bath;
- p) milling equipment;
- q) membrane filter;
- r) No. 5A filter paper.

A.4 Sampling

As described in IEC 62321-2, unless indicated otherwise, the following procedure a) is recommended.

- a) Cut samples approximately to a size of 2 mm × 2 mm, and mix them well.

NOTE 1 When using the alternative ultrasonic dissolution procedure for polymers that are difficult to dissolve, cryogenic grinding with liquid nitrogen cooling is necessary. The samples are ground to pass through a 500 µm sieve.

NOTE 2 Contact with polymer material are avoided during sampling.

A.5 Procedure

A.5.1 General instructions for the analysis

The following general instructions shall be followed:

- a) Qualitative determination of HBCDD isomers is performed by comparison of peak retention times and mass spectra in the chromatogram with database entries of reference standards.
- b) Quantitative determination is performed by sum of all peak areas using mg/kg units.
- c) Clean glassware (e.g. single use items) is required for sample preparation to avoid cross contamination.
- d) Instrument validation shall include the use of method blanks between sample chromatogram injections.
- e) To avoid decomposition and/or debromination of HBCDD by UV light during extraction and analysis, glass equipment made from brown or amber glass shall be used.

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

A.5.2 Sample preparation

A.5.2.1 Pre-extraction of the Soxhlet extractors

To clean the Soxhlet extractors (Clause A.3, c)), a 2 h pre-extraction is carried out with 70 ml of toluene. The washing solvent is discarded.

A.5.2.2 Soxhlet extraction

The following steps shall be followed for sample extraction:

- a) Weigh 0,5 g of the cut sample to the nearest 0,000 1 g. The sample is transferred through a funnel into the extraction thimble. Toluene shall be used as the extraction solvent.
- b) In order to ensure a quantitative transfer, the funnel is rinsed with approximately 10 ml of extraction solvent.

- c) In order to prevent the sample from floating, the extraction thimble is closed with glass wool (Clause A.3, j)). Approximately 80 ml of solvent is placed in the 100 ml round-bottomed flask, the equipment is covered with aluminium foil to exclude light and the sample is extracted for at least 2 h with each cycle being approximately 2 min to 3 min.
- d) After Soxhlet extraction, allow it to cool down at room temperature.
- e) Evaporate the extracted solution in the round-bottomed flask on a rotary evaporator until approximately 10 ml remains.
- f) Transfer the contents into a 20 ml volumetric flask and then bring to volume using solvent.
- g) Filter the sample solution through a 0,45 µm syringe filter (Clause A.3, n)) and transfer into a suitable vial for HPLC-MS analysis.

A.5.2.3 Alternative extraction procedure for soluble polymers

As an alternative to Soxhlet extraction, an ultrasonic dissolution procedure is applicable for polymers soluble in tetrahydrofuran as described in the following steps:

- a) Weigh 0,5 g of the cut sample to the nearest 0,000 1 g into a suitable glass vessel.
- b) Quantitatively add 30 ml of tetrahydrofuran, and put the sample in an ultrasonic bath at 40 °C for approximately one hour or until dissolved.
- c) Quantitatively add 70 ml of methanol dropwise to precipitate the polymer resin portion of the polymer from the solution.
- d) After Soxhlet extraction allow it to cool down at room temperature and then filter with NO. 5A filter paper.
- e) Evaporate the extracted solution in the round-bottomed flask on a rotary evaporator until approximately 10 ml remains.
- f) Transfer the contents into a 20 ml volumetric flask and then bring to volume using methanol.
- g) Filter the sample solution through a 0,45 µm syringe filter (Clause A.3, n)) and transfer into a suitable vial for HPLC-MS analysis.

A.5.3 Instrumental parameters

A.5.3.1 General

Different conditions might be necessary to optimize a specific HPLC-MS system to achieve effective determination of HBCDD and meet the QC and MDL requirements. The following parameters have been found suitable and are provided as an example.

A.5.3.2 Liquid phase

A 20 mM/l ammonium acetate solution is used as a liquid phase. Methanol is used as solvent for the dissolution of pure standards and for the dissolution of extraction samples (see Table A.1).

Table A.1 – HPLC-MS liquid phase

Solvent A (%)	Solvent B (%)
10	90
Solvent A: 20 mM/l aqueous ammonium acetate.	
Solvent B: methanol.	

A.5.3.3 Stationary phase

Eclipse XDB C18 column, 150 mm × 4,6 mm internal diameter, 5 µm or equivalent.

A.5.3.4 Measurement conditions

The following parameters have been found suitable and are provided as an example:

- a) 20 min run time at a flow rate of 0,7 ml/min;
- b) data is collected in scan mode between m/z 500 and m/z 800, and in SIM mode at m/z = 641;
- c) stop time: 20 min;
- d) injection volume: 7,0 µl;
- e) column temperature: 30 °C ± 0,8 °C;
- f) solvent programme: isocratic solvent method;
- g) mass spectrometer:
 - polarity: negative API-ES;
 - fragment: 90;
 - voltage of capillary: 4 000 V (negative);
 - threshold: 100;
 - nebulizer pressure: 310 kPa;
 - gas flow rate: 8 l/min.

The chromatogram in Annex B (see Figure B.3) gives an example of HPLC-MS analysis.

A.5.4 Calibrants

Reference materials are used as calibrants to make stock solutions of 100 µg/ml each in methanol. Table A.2 shows HBCDD reference materials suitable for HPLC-MS analysis.

Table A.2 – Commercially available HBCDD reference materials considered suitable for HPLC-MS analysis

Compound name	CAS number
α-Hexabromocyclododecane	134237-50-6
β-Hexabromocyclododecane	134237-51-7
γ-Hexabromocyclododecane	134237-52-8
Mix standards of α-, β-, γ-Hexabromocyclododecane	25637-99-4 and 3194-55-6

A.5.5 Calibration

A.5.5.1 General

Wherever possible, the solvent used for the sample and standard solutions shall be the same to avoid any potential solvent effects. A calibration curve shall be developed for quantitative analysis. At least five calibration solutions shall be prepared in equidistant concentration steps. Quantification is made on the basis of the measurement of the peak areas. The linear regression fit of each calibration point is required to have a relative standard deviation (RSD) of less than or equal to 15 % of the linear calibration function.

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

A.5.5.2 Standard solutions

Stock solutions of each HBCDD listed in Table A.2 are used to prepare the calibration solution concentrations shown in Table A.3 using the mixed solvent solution (Clause A.2, g)) as a diluent.

Table A.3 – Calibration solutions of HBCDD

Standard solution No.	Final concentration of each HBCDD compound (µg/mL)
1	0,5
2	1,0
3	2,5
4	5,0
5	10

NOTE The laboratory can prepare calibration solutions with different concentrations as needed.

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

$$y = ax + b \quad (\text{A.1})$$

where

y is the peak area of the calibrant;

x is the absolute amount of the calibrant in milligrams;

a is the slope of the calibration curve;

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

A.6 Calculation of HBCDD concentration

A.6.1 General

Only detected HBCDD compounds shall be included in a total summation.

In the event that there are no HBCDD compounds detected in the sample, the total HBCDD shall be reported as a function of the compounds with the highest method detection limits. For example, if the method detection limit is 20 mg/kg for α -HBCDD and 10 mg/kg for β - and γ -HBCDD, and no HBCDD compounds are found in the sample, the total HBCDD shall be reported as < 20 mg/kg. Analytes detected below the limit of quantification (and above the limit of detection) shall be summed using the limit of quantification for the analyte detected. For example, if α -HBCDD is found above the limit of detection but below the limit of quantification, and if the limit of quantification is 60 mg/kg for α -HBCDD and no other HBCDDs were found above the limit of detection in the sample, the total HBCDD shall be reported as 60 mg/kg.

A.6.2 Calculation

The final concentration of each HBCDD in the sample can be calculated by using Equations (A.2), (A.3) and (A.4):

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

$$y = ax + b \quad (\text{A.2})$$

where

- y is the peak area of each HBCDD in the sample;
- a is the slope of the calibration curve;
- x is the instrumental result of HBCDD in $\mu\text{g/ml}$;
- b is the y intercept on the y -axis of the calibration curve.

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

$$y = ax^2 + bx + c \quad (\text{A.3})$$

where

- y is the peak area for each HBCDD in the sample;
- a and b are constants that correspond to the curve that best fits the calibration;
- x is the instrumental result of HBCDD in $\mu\text{g/ml}$;
- c is the y intercept or the concentration when the response factor equals 0.

Dilutions are calculated in exactly the same way as for HPLC-MS.

The content of hexabromocyclodecanes (HBCDD) in the sample is calculated as Equation (A.4):

$$C_{\text{final}} = \frac{y-b}{a} \times \frac{V}{M} \quad (\text{A.4})$$

where

- C_{final} is the concentration of each HBCDD in the sample in $\mu\text{g/g}$;
- V is the final extraction volume (100 ml);
- M is the mass of the sample in grams.

The total HBCDD is calculated by summation of the three isomers.

A.7 Precision

When the values of two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited in Table A.4 below, the absolute difference between the two test results obtained shall not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the international laboratory study (IIS9) results in more than 5 % of cases.

When the values of two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, lie within the range of the values cited in Table A.4 below, the absolute difference between the two results shall not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis of the international laboratory study (IIS9) results in more than 5 % of cases.

Table A.4 – IIS 9 repeatability and reproducibility

Parameter	<i>N</i>	<i>m</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
HBCDD	9	5 435,56	351,82	495,57
HBCDD	6	11 073,33	969,43	977,85
HBCDD	6	8 843,00	676,68	1 129,09
HBCDD	5	677,60	42,48	1 157,38
HBCDD	5	5 795,00	295,59	9 944,96
Key <i>N</i> number of test results taken into calculation <i>m</i> mean value in mg/kg <i>r</i> repeatability <i>R</i> reproducibility				

See Annex C (results of the international laboratory study (IIS9)) for supporting data.

A.8 Quality assurance and quality control

A.8.1 Performance

a) Standard spike recovery

In order to determine the accuracy, trueness and recovery, two sets of experiments shall be carried out:

- 1) spiking the extract of a sample with hexabromocyclododecane standards;
- 2) determining the recoveries for independent standards.

For both sets of experiments the recovery to the given value shall be in the range of 90 % to 110 %.

b) Internal control samples and blanks

Frequent recalibration including measurements of internal control samples and blank values are measured to ensure the instrument is running properly.

The quality of the measurement is ensured by regular checking.

Each month or when necessary a full recalibration is required.

Independent quality control standards are used to maintain the peak areas of each HBCDD standard as a quality control card. Acceptable recovery rates for the independent validation standard are 70 % to 130 % for qualitative and 90 % to 110 % for quantitative samples.

A.8.2 Method detection limit (MDL) and reporting limit

A method detection limit (MDL) study shall be completed before conducting analysis and each time there is a significant change in the method or instrument type. MDLs are defined as the minimum concentration of a substance that can be measured and reported with 99 % confidence from which a qualitative detection of a sample is permissible in a given matrix concerning the analyte. The MDL is obtained by calculating the standard deviation for a minimum of seven replicate analyses. The standard deviation is then multiplied by the Student's *t*-value for the total number of replicates (*n*) for *n*-1 degrees of freedom.

NOTE 1 All analyses used to calculate an MDL can be consecutive.

- a) Mill approximately 5 g of suitable polymer from a pure source known not to contain HBCDD or other compounds that may interfere with the analysis.

- b) Weigh out 0,5 g of the milled polymer and place it in a new extraction thimble. Repeat this step six more times.
- c) Place the extraction thimble in the Soxhlet extraction apparatus.
- d) Spike the thimble with 0,1 ml of each HBCDD (100 µg/ml) approximating the concentration of the lowest concentration calibrant.
- e) Use the procedure (extraction according to A.5.2.2 or A.5.2.3) to extract each of the samples. Analyse accordingly.
- f) The percent recovery of each HBCDD shall be between 70 % and 130 %. If the recovery is above or below these limits, the analysis shall be repeated. If the recovery is outside of these limits a second time, the entire extraction and analysis procedure shall be repeated.
- g) HBCDD shall have a calculated MDL of less than or equal to 20 mg/kg. If the calculated MDL for any of the HBCDD is above these limits, the extraction and analysis procedure shall be repeated for that HBCDD.
- h) The reporting limit for HBCDD shall be, at a minimum, three times the MDL which is 60 mg/kg. Unlike the MDL, which relates to detection only, the reporting limit is a concentration that can be accurately quantified for a given compound.

NOTE 2 If the required MDL cannot be met, a concentration step can be added to the extraction procedure. Since the concentration step will also increase the polymer concentration in the extract, a clean-up step is also necessary for each sample. This will extend the life of the column and reduce the frequency of instrument maintenance. If the concentration and clean-up steps are used in the analysis, they are also used for the MDL samples.

A.9 Test report

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

Annex B (informative)

Examples of chromatograms at suggested conditions

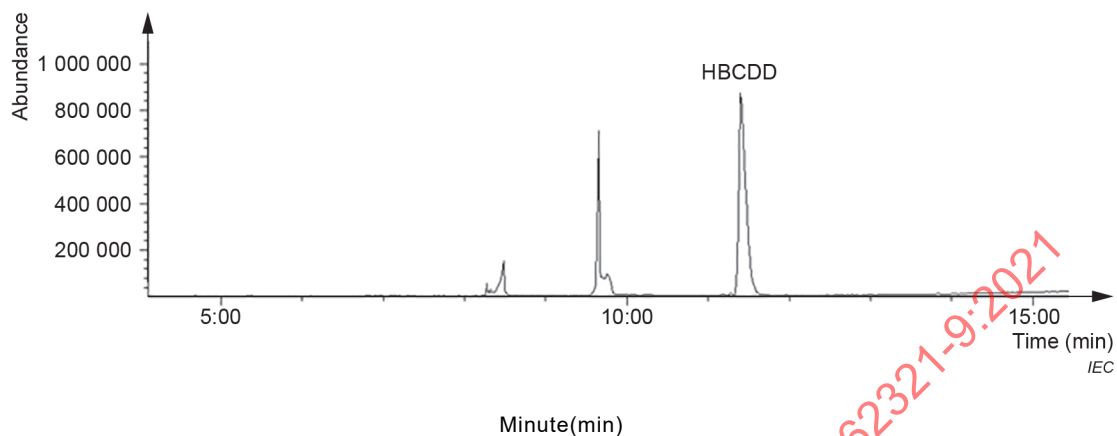


Figure B.1 – Total ion chromatogram of HBCDD by GC-MS analysis

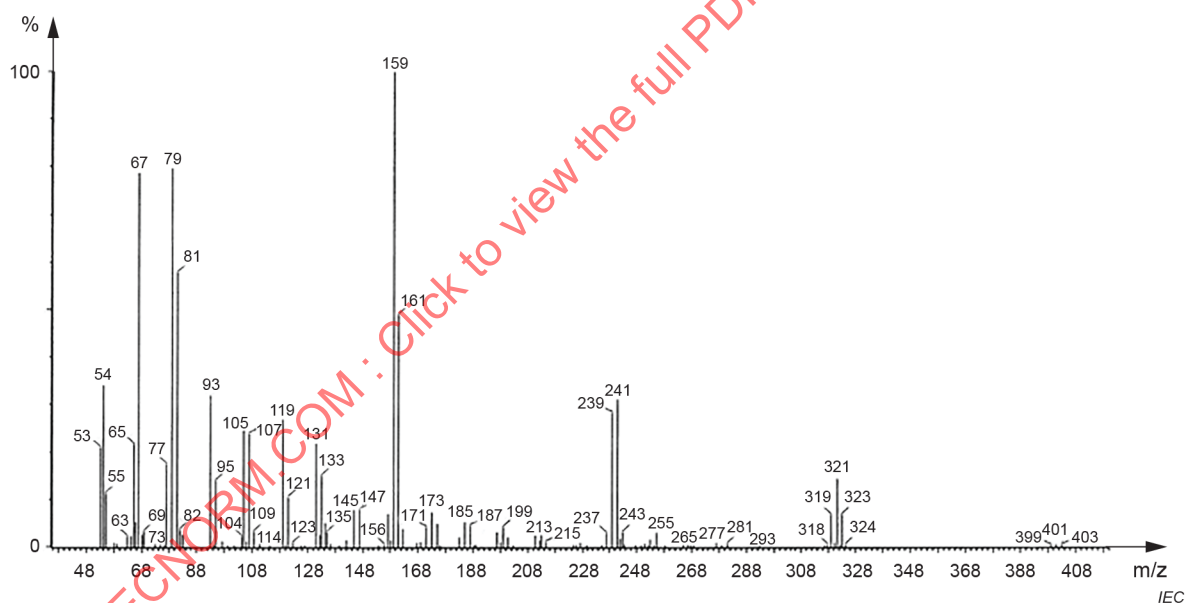
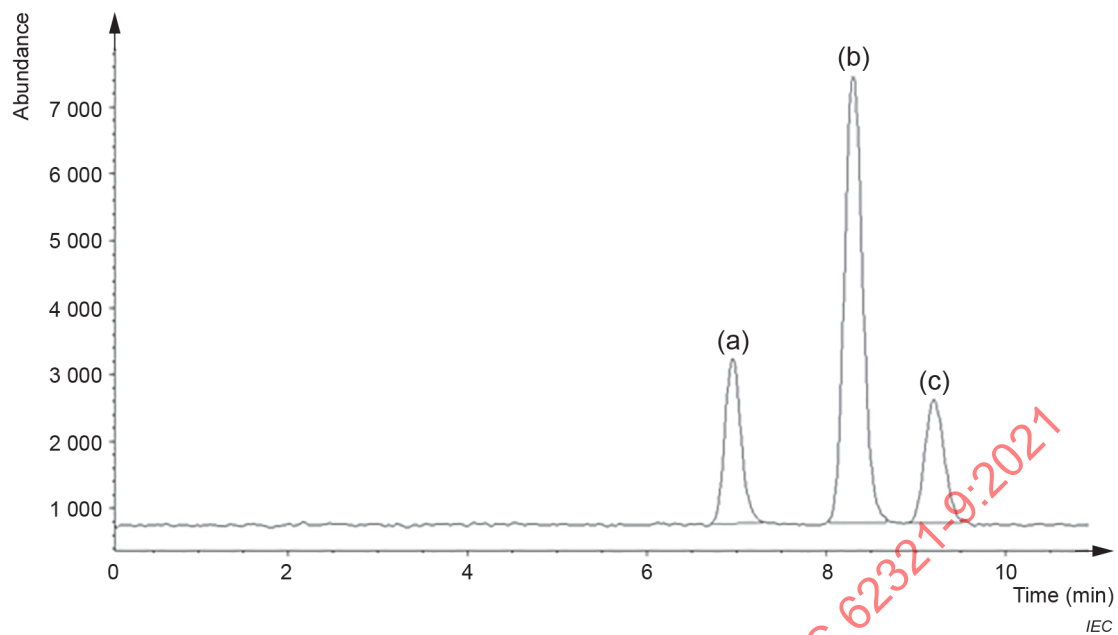


Figure B.2 – Mass spectrum of HBCDD by GC-MS analysis

**Key**

- (a): α -HBCDD
- (b): β -HBCDD
- (c): γ -HBCDD

Figure B.3 – Total ion chromatogram of HBCDD isomers (α -, β -, γ -HBCDD) by HPLC-MS analysis

Annex C (informative)

Results of international interlaboratory study (IIS 9)

See Table C.1, Table C.2, Table C.3 and Table C.4.

Table C.1 – Mean results and recovery rates for HBCDD using GC-MS

Sample number	Sample description	Mean result of HBCDD mg/kg	Standard deviation mg/kg	Expected value mg/kg
IIS9-A01	Custom made sample (EPS)	4 513,2	1 537,08	6 080
IIS9-B02	Custom made sample (EPS)	10 623,7	2 734,19	11 940
IIS9-C03	Custom made sample (XPS)	9 924,0	1 786,82	10 220
IIS9-D04	Custom made sample (ABS)	811,8	202,80	1 000
IIS9-E05	Custom made sample (ABS)	7 991,1	1 560,58	10 000

Table C.2 – Statistical data for GC-MS

Sample	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>N</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS9-A01	4 513,2	6 080	36	314,70	881,17	1 581,08	4 427,02
IIS9-B02	10 623,71	11 940	24	1 222,1	3 421,82	2 836,47	7 942,11
IIS9-C03	9 924,00	10 220	24	672,4	1 882,62	1 858,43	5 203,60
IIS9-D04	811,83	1 000	12	90,8	254,32	220,08	616,22
IIS9-E05	7 991,13	10 000	15	924,5	2 588,69	1 642,81	4 599,88

Key

m arithmetic mean of test results
v expected value
N number of accepted test results
s(r) repeatability standard deviation
r repeatability limit
s(R) reproducibility standard deviation
R reproducibility limit

Table C.3 – Mean results and recovery rates for HBCDD using HPLC-MS

Sample number	Sample description	Mean result of HBCDD mg/kg	Standard deviation mg/kg	Expected value mg/kg
IIS9-A01	Custom made sample (EPS)	5 435,6	165,65	6 080
IIS9-B02	Custom made sample (EPS)	11 073,3	348,03	11 940
IIS9-C03	Custom made sample (XPS)	8 843,0	347,74	10 220
IIS9-D04	Custom made sample (ABS)	677,6	320,32	1 000
IIS9-E05	Custom made sample (ABS)	5 795,0	2 752,00	10 000

Table C.4 – Statistical data for HPLC-MS

Sample	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>N</i>	<i>s(r)</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>s(R)</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS9-A01	5 435,56	6 080	9	125,7	351,82	176,99	495,57
IIS9-B02	11 073,33	11 940	6	346,2	969,43	349,23	977,85
IIS9-C03	8 843,00	10 220	6	241,7	676,68	403,24	1 129,09
IIS9-D04	677,60	1 000	5	15,2	42,48	413,35	1 157,38
IIS9-E05	5 795,00	10 000	5	105,6	295,59	3 551,77	9 944,96

Key

<i>m</i>	arithmetic mean of test results
<i>v</i>	expected value
<i>N</i>	number of accepted results
<i>s(r)</i>	repeatability standard deviation
<i>r</i>	repeatability limit
<i>s(R)</i>	reproducibility standard deviation
<i>R</i>	reproducibility limit

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-9:2021

Bibliography

- [1] IEC 62321-2, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation*
 - [2] IEC 62321-3-1, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 3-1: Screening – Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine by X-ray fluorescence spectrometry*
 - [3] IEC Guide 108, *Guidelines for ensuring the coherence of IEC publications – Horizontal functions, horizontal publications and their application*
 - [4] ISO 3696, *Water for analytical laboratory use – Specification and test methods*
 - [5] ISO 5667-1, *Water quality – Sampling – Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*
 - [6] ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*
 - [7] KS M 1072, *Determination of TBBPA (Tetrabromobisphenol-A) and HBCD (Hexabromocyclododecan) in polymer materials*
 - [8] Covaci, Adrian, et al. "Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds". *Journal of chromatography A* 1153.1 (2007): 145-171
 - [9] GB/T 32883-2016, *Determination of hexabromocyclododecanes in electrical and electronic products – High performance liquid chromatography-mass spectrometry*
 - [10] GB/T 29785-2013, *Determination of hexabromocyclododecane in electrical and electronic products – Gas chromatography-mass spectrometry*
 - [11] CHEN Qiong, HUANG Qiu-xin, JIANG Tao, et al. "Determination of Hexabromocyclododecanes in Polymers of Electrical and Electronic Products Using Ultrasonic Extraction Followed by LC – MS". *Journal of Instrumental Analysis* 36.7 (2017): 929-932
-

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	34
INTRODUCTION.....	36
1 Domaine d'application	37
2 Références normatives	37
3 Termes, définitions et termes abrégés	37
3.1 Termes et définitions	37
3.2 Termes abrégés	38
4 Principe	38
5 Réactifs et matériaux	39
6 Appareillage	39
7 Échantillonnage	40
8 Mode opératoire	40
8.1 Instructions générales pour l'analyse	40
8.2 Préparation des échantillons	40
8.2.1 Solution mère	40
8.2.2 Préextraction des extracteurs Soxhlet.....	40
8.2.3 Extraction Soxhlet	40
8.2.4 Autre procédure d'extraction pour les polymères solubles.....	41
8.2.5 Ajout de l'étalon interne (IS)	41
8.3 Paramètres de l'instrument	41
8.4 Étalons	42
8.5 Étalonnage	42
8.5.1 Généralités	42
8.5.2 Solutions étalons	43
9 Calcul de la concentration en HBCDD	43
9.1 Généralités	43
9.2 Calcul	43
10 Fidélité	45
11 Assurance qualité et contrôle qualité	46
11.1 Performances	46
11.2 Échantillons de contrôle interne et témoins	47
11.3 Limite de détection de la méthode (MDL) et limite de déclaration	48
12 Rapport d'essai	48
Annexe A (informative) Détermination de HBCDD dans les polymères par chromatographie en phase liquide sous haute pression-spectrométrie de masse (HPLC-MS).....	49
A.1 Principe	49
A.2 Réactifs et matériaux	49
A.3 Appareillage.....	49
A.4 Échantillonnage	50
A.5 Mode opératoire.....	50
A.5.1 Instructions générales pour l'analyse	50
A.5.2 Préparation des échantillons.....	50
A.5.3 Paramètres de l'instrument	51
A.5.4 Étalons	52
A.5.5 Étalonnage	53

A.6	Calcul de la concentration en HBCDD	53
A.6.1	Généralités	53
A.6.2	Calcul	54
A.7	Fidélité	54
A.8	Assurance qualité et contrôle qualité	55
A.8.1	Performances	55
A.8.2	Limite de détection de la méthode (MDL) et limite de déclaration	56
A.9	Rapport d'essai	56
Annexe B (informative)	Exemples de chromatogrammes dans les conditions suggérées	57
Annexe C (informative)	Résultats de l'étude internationale interlaboratoire (IIS 9)	59
Bibliographie		61
Figure B.1	Chromatogramme d'ionisation totale de HBCDD par analyse GC-MS	57
Figure B.2	Spectre de masse de HBCDD par analyse GC-MS	57
Figure B.3	Chromatogramme d'ionisation totale des isomères de HBCDD (α -, β -, γ - HBCDD) par analyse HPLC-MS	58
Tableau 1	Plages de concentrations en HBCDD soumises à l'essai par GC-MS dans différents matériaux	37
Tableau 2	Masses de référence pour la quantification de HBCDD	42
Tableau 3	Matériaux de référence HBCDD disponibles dans le commerce et jugés appropriés pour l'analyse par GC-MS	42
Tableau 4	Solutions d'étalonnage de HBCDD	43
Tableau 5	Répétabilité et reproductibilité issues de l'IIS 9	46
Tableau A.1	Phase liquide pour HPLC-MS	52
Tableau A.2	Matériaux de référence HBCDD disponibles dans le commerce et jugés appropriés pour l'analyse par HPLC-MS	52
Tableau A.3	Solutions d'étalonnage de HBCDD	53
Tableau A.4	Répétabilité et reproductibilité issues de l'IIS 9	55
Tableau C.1	Résultats moyens et taux de récupération pour HBCDD obtenus par GC-MS	59
Tableau C.2	Données statistiques pour GC-MS	59
Tableau C.3	Résultats moyens et taux de récupération pour HBCDD obtenus par HPLC-MS	59
Tableau C.4	Données statistiques pour HPLC-MS	60

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 9: Hexabromocyclododécane dans les polymères par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)

AVANT-PROPOS

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

L'IEC 62321-9 a été établie par le comité d'études 111 de l'IEC: Normalisation environnementale pour les produits et les systèmes électriques et électroniques. Il s'agit d'une Norme internationale.

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

FDIS	Rapport de vote
111/620/FDIS	111/631/RVD

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

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

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

Une liste de toutes les parties de la série IEC 62321, publiées sous le titre général *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques*, peut être consultée sur le site Web de l'IEC

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

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-9:2021

INTRODUCTION

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

L'utilisation de certaines substances (par exemple, le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et les éthers diphenyliques polybromés (PBDE) dans les produits électrotechniques est une source de préoccupation dans la législation régionale en vigueur et en cours d'élaboration.

Le but du présent document est donc de fournir, à une échelle mondiale et de manière cohérente, des méthodes d'essai qui permettent à l'industrie électrotechnique de déterminer les concentrations de certaines substances, sources de préoccupation, dans les produits électrotechniques.

AVERTISSEMENT – Il convient que l'utilisateur du présent document connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Le présent document n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et d'assurer la conformité à la réglementation nationale en vigueur.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-9:2021

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 9: Hexabromocyclododécane dans les polymères par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC 62321 spécifie deux techniques pour la détermination de l'hexabromocyclododécane (HBCDD) dans les polymères des produits électrotechniques.

La méthode d'essai par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) est décrite dans la partie normative du présent document. La méthode GC-MS convient à la détermination de l'hexabromocyclododécane (HBCDD).

L'Annexe A informative spécifie une méthode utilisant la chromatographie en phase liquide sous haute pression-spectrométrie de masse (HPLC-MS).

Ces méthodes d'essai ont été évaluées pour une utilisation avec une mousse EPS (polystyrène expansé), XPS (polystyrène extrudé) et de l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) dans les plages de concentrations spécifiées dans le Tableau 1. L'utilisation de ces méthodes pour d'autres types de matériaux ou des plages de concentrations en dehors de celles spécifiées ci-dessous n'a pas été évaluée.

**Tableau 1 – Plages de concentrations en HBCDD soumises à l'essai
par GC-MS dans différents matériaux**

Substance ou élément	HBCDD		
	Unité de mesure mg/kg	Milieu ou matériau soumis à l'essai	
		EPS/XPS	ABS
Plage de concentrations soumise à l'essai		6 080 à 11 940	1 000 à 10 000

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

2 Références normatives

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

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

3 Termes, définitions et termes abrégés

3.1 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions de l'IEC 62321-1 s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <http://www.iso.org/obp>

3.2 Termes abrégés

ABS	acrylonitrile-butadiène-styrène
API-ES	atmospheric pressure-electrospray (ionisation à la pression atmosphérique (électronébulisation))
BFR	brominated flame retardant (retardateur de flamme bromé)
BSA	N,O-Bis(triméthylsilyl)acetamide (N,O-Bis(triméthylsilyl)acétamide)
BSTFA	N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacetamide (N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide)
CCC	continuing calibration check (vérification continue de l'étalonnage)
C-IC	combustion-ion chromatography (combustion - chromatographie d'ionisation)
EPS	expanded polystyrene foam (polystyrène expansé)
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry (chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse)
HBCDD	hexabromocyclododécane
HPLC-MS	high-pressure liquid chromatography-mass spectrometry (chromatographie en phase liquide sous haute pression-spectrométrie de masse)
ID	internal diameter (diamètre intérieur)
IE	electron ionization (ionisation par impact électronique)
IS	internal standard (étalon interne)
LOD	limit of detection (limite de détection)
LOQ	limit of quantification (limite de quantification)
MDL	method detection limit (limite de détection de la méthode)
PTFE	polytétrafluoroéthylène
QC	quality control (contrôle qualité)
RSD	relative standard deviation (écart-type relatif)
SIM	single (or "selected") ion monitoring (surveillance d'un ion unique (ou "sélectionné"))
THF	tétrahydrofurane
TIC	tentatively identified compound (composé identifié provisoirement)
UV	ultraviolet
XPS	extruded polystyrene foam (mousse de polystyrène extrudé)
XRF	X-ray fluorescence (fluorescence X)

4 Principe

Le HBCDD est déterminé en réalisant une extraction aux ultrasons ou Soxhlet suivie d'une séparation par chromatographie en phase gazeuse et d'une détermination par spectrométrie de masse. Cette technique est adaptée à la détermination des HBCDD totaux au lieu des isomères de HBCDD séparés.

NOTE La stabilité thermique du HBCDD est faible. Les résultats peuvent être influencés par les conditions d'essai en température.

5 Réactifs et matériaux

Tous les produits chimiques réactifs doivent être soumis à l'essai avant utilisation afin de détecter une contamination et déterminer les valeurs à blanc.

- a) toluène (réactif garanti, pureté supérieure à une fraction volumique de 99 %);
- b) tétrahydrofurane (THF) (réactif garanti, pureté supérieure à une fraction volumique de 99 %);
- c) acétonitrile (réactif garanti, pureté supérieure à une fraction volumique de 99 %);
- d) méthanol (réactif garanti, pureté supérieure à une fraction volumique de 99 %);
- e) solution mixte de solvants (tétrahydrofurane et acétonitrile ou méthanol),
 - introduire 500 ml de tétrahydrofurane et 1 000 ml d'acétonitrile ou de méthanol dans un bécher de 2 000 ml et mélanger;
- f) étalons d'hexabromocyclododécane (réactif garanti, pureté supérieure à une fraction volumique de 99 %): voir 8.4;
- g) hélium (pureté supérieure à une fraction volumique de 99,999 %);
- h) étalon interne utilisé pour corriger les erreurs d'injection (par exemple, CB 209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-décachlorobiphényle)).

6 Appareillage

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) balance d'analyse d'une précision de mesure de 0,000 1 g;
- b) fioles jaugées de 10 ml, 20 ml, 500 ml, 1 000 ml;
- c) Appareil de Soxhlet, extracteur Soxhlet de 200 ml ou d'un volume approprié;
- d) cartouche d'extraction;
- e) enveloppes chauffantes;
- f) entonnoir (sans plastique);
- g) feuille d'aluminium;
- h) bain à ultrasons;
- i) pipette Pasteur;
- j) laine de verre;
- k) fioles à échantillons de 1,5 ml avec douille de verre de 100 µl et bouchon vissé à joint en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou récipient à échantillons comparable en fonction du système d'analyse;
- l) un chromatographe en phase gazeuse à colonne capillaire, couplé à un détecteur par spectrométrie de masse (ionisation par impact électronique, IE). Le détecteur par spectrométrie de masse doit être capable d'effectuer une surveillance sélective des ions. L'utilisation d'un échantillonneur automatique est fortement recommandée pour assurer la répétabilité. Une longueur de colonne d'environ 30 m est appropriée pour une séparation suffisamment efficace du HBCDD;
- m) évaporateur rotatif avec bain-marie;
- n) équipement de broyage;
- o) membrane filtrante en PTFE de 0,45 µm;
- p) papier filtre No.5A.

7 Échantillonnage

Comme décrit dans l'IEC 62321-2, sauf indication contraire, le mode opératoire a) suivant est recommandé.

- a) Découper des échantillons d'environ 2 mm × 2 mm, et bien les mélanger.

NOTE 1 Lorsque la méthode alternative de dissolution par ultrasons est utilisée pour des polymères difficiles à dissoudre, un broyage cryogénique avec refroidissement à l'azote liquide est nécessaire. Les échantillons sont broyés pour passer à travers un tamis de 500 µm.

NOTE 2 Les contacts avec le matériau polymère sont évités pendant l'échantillonnage.

8 Mode opératoire

8.1 Instructions générales pour l'analyse

Les instructions générales suivantes doivent être suivies:

Afin de réduire les valeurs à blanc, assurer la propreté de l'ensemble du matériel en verre (à l'exception des fioles jaugées) et désactiver la laine de verre en les chauffant à 450 °C pendant au moins 30 min. Pour éviter la décomposition et/ou la débromation du HBCDD par la lumière UV pendant l'extraction et l'analyse, un matériel en verre brun ou ambré doit être utilisé.

NOTE Si aucun verre brun ou ambré n'est disponible, une feuille d'aluminium peut être utilisée comme protection contre la lumière.

Si la quantité de Br dans l'échantillon (déterminée par XRF, C-IC ou un autre moyen) est nettement supérieure à la plage de 0,1 %, il est nécessaire d'effectuer l'analyse en utilisant une taille d'échantillon ajustée ou de recommencer l'analyse en utilisant un extrait correctement dilué avant ajout de l'étalon interne.

8.2 Préparation des échantillons

8.2.1 Solution mère

- a) Solution étalon mixte: Préparer une solution étalon mixte contenant du HBCDD α , β et γ dans un solvant organique à une concentration de 10 µg/ml, à partir de chaque solution étalon à 100 µg/ml.
- b) Étalon interne (pour corriger l'erreur d'injection): 50 µg/ml dans du toluène ou un solvant organique (par exemple, CB 209).

8.2.2 Préextraction des extracteurs Soxhlet

Pour nettoyer les extracteurs Soxhlet (Article 6, c)), une préextraction de 2 h est effectuée avec 70 ml de toluène. Le solvant de lavage est éliminé.

8.2.3 Extraction Soxhlet

Les étapes suivantes doivent être suivies pour l'extraction de l'échantillon:

- a) Peser 0,5 g de l'échantillon broyé, à 0,000 1 g près. L'échantillon est transféré dans la cartouche d'extraction à l'aide d'un entonnoir. Placer la cartouche d'extraction dans l'extracteur Soxhlet. Le toluène doit être utilisé comme solvant d'extraction.
- b) Pour obtenir un transfert quantitatif, l'entonnoir est rincé avec environ 10 ml de solvant d'extraction.
- c) Pour éviter tout flottement de l'échantillon, la cartouche d'extraction est fermée à l'aide de laine de verre (Article 6, j)). Environ 80 ml de solvant sont introduits dans le ballon à fond rond de 200 ml, l'équipement est recouvert d'une feuille d'aluminium pour occulter la lumière et l'échantillon est extrait pendant au moins 2 h, chaque cycle durant environ 2 min à 3 min.

NOTE La quantité d'échantillon et le volume d'extraction peuvent être réduits dans le même rapport pour conserver la même fréquence de cycle.

- d) Après l'extraction Soxhlet, laisser refroidir à température ambiante.
- e) Évaporer la solution extraite dans le ballon à fond rond sur un évaporateur rotatif jusqu'à ce qu'il reste environ 10 ml.
- f) Transférer le contenu dans une fiole jaugée de 20 ml, puis compléter au volume à l'aide de solvant.
- g) Filtrer la solution d'échantillon à travers un disque filtrant pour seringue de 0,45 µm (Article 6, o)) et transférer dans une fiole en vue de l'analyse par GC-MS.

8.2.4 Autre procédure d'extraction pour les polymères solubles

En variante à l'extraction Soxhlet, une procédure de dissolution par ultrasons est applicable pour les polymères solubles dans le tétrahydrofurane, comme décrit dans les étapes suivantes:

- a) Peser 0,5 g de l'échantillon, à 0,000 1 g près dans un récipient en verre approprié.
- b) Ajouter quantitativement 30 ml de tétrahydrofurane, et placer l'échantillon dans un bain à ultrasons à 40 °C pendant environ une heure ou jusqu'à dissolution.
- c) Ajouter lentement 70 ml de méthanol, goutte à goutte, pour précipiter la partie résine polymère de la solution.
- d) Laisser reposer le mélange solution et échantillon pendant 30 min à température ambiante (la résine polymère précipitée se dépose dans la solution). Filtrer avec un papier filtre No.5A
- e) Évaporer la solution extraite dans le ballon à fond rond sur un évaporateur rotatif jusqu'à ce qu'il reste environ 10 ml.
- f) Transférer le contenu dans une fiole jaugée de 20 ml, puis compléter au volume à l'aide de solvant.
- g) Filtrer la solution d'échantillon à travers un disque filtrant pour seringue de 0,45 µm (Article 6, o)) et transférer dans une fiole en vue de l'analyse par GC-MS.

8.2.5 Ajout de l'étalon interne (IS)

Préparer une aliquote de 1 ml de chaque échantillon et chaque étalon à analyser et la placer dans une fiole à échantillons appropriée. Introduire 20 µl de la solution étalon interne (8.2.1, b)) dans la fiole et boucher la fiole. Retourner la fiole deux fois pour mélanger.

Injecter 1 µl de la solution d'échantillon dans le GC-MS et l'analyser en fonction des paramètres décrits en 8.3.

8.3 Paramètres de l'instrument

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système GC-MS spécifique afin d'obtenir une séparation efficace de tous les congénères d'étalonnage et de satisfaire aux exigences de QC et de MDL. Les paramètres suivants se sont révélés appropriés et sont fournis à titre d'exemple:

- a) Colonne GC: non polaire (phényl-arylène-polymère équivalent à 5 % de phényl-méthyl-polysiloxane), longueur de 30 m; diamètre intérieur de 0,25 mm; épaisseur de pellicule égale à 0,25 µm;
- b) doublure de l'injecteur: doublure simple conique en verre de 4 mm avec laine de verre (désactivée);
- c) gaz vecteur: hélium (5 g), 1,0 ml/min, débit constant.;
- d) température du four: 70 °C pendant 2 min, 20 °C/min jusqu'à 300 °C pendant 5 min;
- e) température d'injection: 250 °C;
- f) ligne de transfert: 300 °C;
- g) volume d'injection: 1 µl;

- h) mode d'injection: avec division (split) (10:1);
- i) méthode d'ionisation: ionisation par impact électronique (IE);
- j) temps de retard du solvant: 4 min;
- k) température de la source d'ions: 250 °C;
- l) plage d'analyse: m/z 50 ~ m/z 1 000;
- m) temps de séjour: 80 ms.

Le Tableau 2 indique les masses de référence pour les ions de confirmation et un ion de quantification de HBCDD.

Tableau 2 – Masses de référence pour la quantification de HBCDD

	Ions de confirmation (m/z)	Ion de quantification (m/z)
HBCDD	319, 401, 561	319

NOTE 1 Les isomères α -, β -, γ - de HBCDD ne sont pas séparés par GC et apparaissent donc sous forme d'un pic unique. Cela suffit pour la quantification.

NOTE 2 Dans une analyse par GC, une dégradation du HBCDD se produit lorsque la température du four dépasse 160 °C, ce qui se traduit par la formation des produits de dégradation, pentabromocyclododécane et tétrabromocyclododécadiène. Les trois isomères, α -, β -, γ - de HBCDD, ont été détectés sur le même temps de rétention. Par conséquent, ils ne peuvent pas être clairement séparés dans le pic correspondant au mélange de HBCDD.

Le chromatogramme de l'Annexe B (voir la Figure B.1 et la Figure B.2) donne un exemple de l'analyse par GC-MS.

8.4 Étalons

Des matériaux de référence sont utilisés comme étalons pour préparer les solutions mères à 100 µg/ml chacune dans du toluène. Le Tableau 3 indique les matériaux de référence recommandés HBCDD appropriés pour l'analyse par GC-MS.

Tableau 3 – Matériaux de référence HBCDD disponibles dans le commerce et jugés appropriés pour l'analyse par GC-MS

Nom du composé	Numéro CAS
α -Hexabromocyclododécane	134237-50-6
β -Hexabromocyclododécane	134237-51-7
γ -Hexabromocyclododécane	134237-52-8
Étalons mixtes de α -, β -, γ -Hexabromocyclododécane	25637-99-4 et 3194-55-6

8.5 Étalonnage

8.5.1 Généralités

Dans la mesure du possible, le solvant utilisé pour les solutions d'échantillon et les solutions étalons doit être le même afin d'éviter tout effet potentiel du solvant. Une courbe d'étalonnage doit être établie pour l'analyse quantitative. Au moins cinq solutions d'étalonnage doivent être préparées par incréments équidistants de concentration. La quantification est effectuée sur la base du mesurage des surfaces de pics. Il est nécessaire d'effectuer un ajustement par régression linéaire de chaque courbe d'étalonnage pour obtenir un écart-type relatif (RSD) inférieur ou égal à 15 % de la fonction d'étalonnage linéaire.

NOTE Si la valeur limite du RSD de 15 % est dépassée, du point de vue de l'assurance qualité, un ajustement par une courbe du second ordre ne garantit pas un ajustement notablement meilleur. Seuls des essais statistiques, tels que l'essai F, satisfont à ces exigences en réalisant une comparaison entre ajustement linéaire ou ajustement du 2e ordre. Cela signifie que, bien que la valeur RSD soit dépassée, l'étalonnage est linéaire.

8.5.2 Solutions étalons

Des solutions mères de HBCDD énuméré dans le Tableau 3 sont utilisées pour obtenir les concentrations de solution d'étalonnage présentées dans le Tableau 4 en utilisant la solution mixte de solvants (Article 5, e)) comme diluant.

Tableau 4 – Solutions d'étalonnage de HBCDD

Solution étalon No.	Concentration finale de HBCDD (µg/ml)	Volume d'étalon interne (µl)
1	0,5	20
2	1,0	20
3	2,5	20
4	5,0	20
5	10	20

L'Équation (1) est utilisée pour effectuer une régression linéaire:

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

où

A est la surface du pic de HBCDD dans la solution d'étalonnage;

A_{IS} est la surface du pic de l'étalon interne;

C est la concentration en HBCDD (µg/ml);

C_{IS} est la concentration en étalon interne (µg/ml);

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

b est l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage.

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

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

9 Calcul de la concentration en HBCDD

9.1 Généralités

Dans l'éventualité où aucun composé HBCDD n'est détecté dans l'échantillon, le HBCDD doit être consigné dans le rapport en fonction du composé avec les limites de détection de la méthode les plus élevées.

9.2 Calcul

La concentration finale de HBCDD dans l'échantillon peut être calculée à l'aide de l'Équation (2):

Pour un ajustement linéaire, l'équation prend la forme suivante:

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

où

- y est le facteur ou rapport de réponse (A/A_{IS}) pour le HBCDD dans l'échantillon;
- a est la pente de la droite qui est la mieux ajustée à l'étalonnage obtenu dans l'Équation (1);
- x est le résultat instrumental (C/C_{IS} où C_{IS} est en général égale à 1), en µg/ml (la concentration du congénère dans l'extrait);
- b est l'ordonnée à l'origine ou la concentration lorsque le facteur de réponse est égal à 0, obtenu à l'aide de l'Équation (1).

Pour un ajustement quadratique, l'équation prend la forme de l'Équation (3):

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

où

- y est le facteur ou rapport de réponse (A/A_{IS}) pour le HBCDD dans l'échantillon;
- a et b sont des constantes qui correspondent à la courbe la mieux ajustée à l'étalonnage;
- x est le résultat de l'instrument en µg/ml (la concentration de HBCDD dans l'extrait);
- c est l'ordonnée à l'origine ou la concentration lorsque le facteur de réponse est égal à 0.

Si la concentration de HBCDD dans un échantillon ne s'inscrit pas dans la plage de ses étalons respectifs, une dilution d'échantillon en série doit être préparée qui place la concentration des HBCDD dans la plage d'étalonnage. Analyser la dilution et utiliser le facteur de dilution pour quantifier la concentration des HBCDD qui ne s'inscrivaient pas dans la plage d'étalonnage de l'analyse initiale. Le facteur de dilution (D) peut être calculé en divisant le volume final de la dilution par le volume de l'aliquote, selon l'équation (4):

$$D = \frac{V_f}{V_a} \quad (4)$$

où

- D est le facteur de dilution;
- V_f est le volume final en ml;
- V_a est le volume de l'aliquote en ml.

L'Équation (2), qui se présente sous la forme d'une équation linéaire, peut être réécrite sous la forme de l'Équation (5):

$$C = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \times \left(\frac{C_{IS}}{a} \right) \quad (5)$$

où

- A est la surface du pic de HBCDD;
- A_{IS} est la surface du pic de l'étalon interne;
- C est la concentration (intermédiaire) en HBCDD en µg/ml;

C_{IS} est la concentration en étalon interne en $\mu\text{g/ml}$.

a est la pente de la droite qui est la mieux ajustée à l'étalonnage obtenu dans l'Équation (2);

b est l'ordonnée à l'origine ou la concentration lorsque le facteur de réponse est égal à 0, obtenu à l'aide de l'Équation (2).

L'Équation (5) ne donne pas la concentration finale car il est nécessaire de prendre en compte le volume du solvant organique, la masse de l'échantillon et le volume de l'extrait et tout facteur de dilution. Il est également nécessaire d'utiliser un facteur de conversion (F) pour convertir les unités de ng en μg . La concentration finale de HBCDD dans l'échantillon peut être calculée à l'aide de l'Équation (6):

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

où

C_{final} est la concentration de HBCDD dans l'échantillon en $\mu\text{g/g}$;

V est le volume final d'extraction (100 ml);

M est la masse de l'échantillon en grammes.

NOTE L'exemple de calcul présenté ci-dessus s'applique uniquement à l'étalonnage par régression linéaire. Un calcul séparé peut être exigé dans le cas d'un étalonnage par régression polynomiale.

Le HBCDD peut être calculé par les concentrations mesurées des signaux identifiés comme un HBCDD. Le résultat du HBCDD doit comprendre le signal correspondant à une masse, un temps de rétention et des rapports ioniques appropriés pour le HBCDD.

Les solutions d'étalonnage peuvent être utilisées pour établir un facteur de réponse moyen pour chaque degré de bromation dans les HBCDD. Les facteurs de réponse moyens peuvent alors être utilisés dans le calcul de la concentration mesurée dans l'échantillon qui ne sont pas inclus dans l'étalonnage (par exemple, composés identifiés provisoirement ou "TIC"). L'intégration automatique des signaux qui satisfont aux critères pour HBCDD est une fonction ordinaire du logiciel utilisé en analyse des traces GC-MS.

Les HBCDD isolés de l'extraction d'échantillon (8.2.3) sont quantifiés en ajoutant l'étalon interne (CB 209) (8.2.1, b)) à une aliquote d'extrait, en injectant la solution dans le GC-MS, en mesurant la surface du ou des pics de l'analyte et la surface du pic du CB 209, et en calculant la concentration en analyte conformément aux Équations (5) et (6).

10 Fidélité

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai individuels indépendants, obtenues en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans le même laboratoire par le même opérateur utilisant le même équipement dans un court intervalle de temps, se situent dans la plage des valeurs moyennes indiquées dans le Tableau 5 ci-après, la différence absolue entre les deux résultats d'essai obtenus ne doit pas dépasser la limite de répétabilité r déduite de l'analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire (IIS 9) dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai individuels, obtenues en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans différents laboratoires par des opérateurs différents utilisant un équipement différent, se situent dans la plage des valeurs indiquées dans le Tableau 5 ci-après, la différence absolue entre les deux résultats ne doit pas dépasser la limite de reproductibilité R déduite de l'analyse statistique des résultats de l'étude internationale interlaboratoire (IIS 9) dans plus de 5 % des cas.

Tableau 5 – Répétabilité et reproductibilité issues de l'IIS 9

Paramètre	<i>N</i>	<i>m</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
HBCDD	36	4 513,2	881,17	4 427,02
HBCDD	24	10 623,71	3 421,82	7 942,11
HBCDD	24	9 924,00	1 882,62	5 203,60
HBCDD	12	811,83	254,32	616,22
HBCDD	15	7 991,13	2 588,69	4 599,88

Légende

N nombre de résultats d'essai pris en compte dans le calcul

m valeur moyenne en mg/kg

r répétabilité

R reproductibilité

Voir l'Annexe C (les résultats de l'étude internationale interlaboratoire (IIS 9)) pour les données justificatives.

11 Assurance qualité et contrôle qualité

11.1 Performances

Les étapes suivantes sont appliquées pour le contrôle qualité:

- Un réactif témoin doit être extrait avec chaque séquence d'échantillons. Le réactif témoin consiste en 60 ml de solvant uniquement prélevé tout au long de la procédure d'extraction conformément à 8.2.3 ou 8.2.4. La concentration en composés HBCDD détectée dans le témoin doit être inférieure aux limites de détection de la méthode pour chaque composé.
- Un échantillon par séquence ou un tous les dix échantillons, selon la charge de l'échantillon, doit être dopé avec 10 µg de HBCDD dans la solution de dopage de la matrice (voir 8.2.1). L'Équation (7) doit être utilisée pour le calcul:

$$HR = \frac{C_m - C}{C_s} \times 100 \quad (7)$$

où

HR est le taux de récupération de HBCDD en %;

C_m est la concentration de HBCDD dans la matrice dopée en µg/ml;

C est la concentration de HBCDD dans l'échantillon initial en µg/ml;

C_s est la concentration en HBCDD de la solution de dopage en µg/ml.

Le taux de récupération en pourcentage pour HBCDD doit être compris entre 50 % et 150 %. Le taux de récupération en pourcentage pour chaque matrice dopée doit être enregistré et suivi sur une feuille de calcul afin de déterminer les effets possibles de la matrice dans l'analyse.

- Après chaque dixième cycle d'analyse d'échantillons et à la fin de chaque jeu d'échantillons, analyser un étalon de vérification continue de l'étalon (CCC). Un CCC est un étalon à mi-gamme, non extrait, qui est analysé comme un échantillon. Le taux de récupération en pourcentage pour HBCDD doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le taux de récupération en pourcentage pour le HBCDD dans l'étalon CCC ne se situe pas dans cette plage, l'étalon CCC doit être réinjecté dans un délai de 12 h. Si, après la réinjection de l'étalon CCC, le taux de récupération se situe toujours en dehors de la plage, l'analyse est arrêtée et le système doit faire l'objet d'une maintenance pour le ramener dans les

conditions optimales de fonctionnement. Tous les échantillons injectés avant le dernier étalon CCC qui s'est révélé satisfaisant peuvent être consignés dans le rapport d'essai, mais tous les échantillons injectés après l'étalon CCC défectueux doivent faire l'objet d'une nouvelle analyse avec un nouvel étalonnage.

- d) Le taux de récupération du succédané doit être surveillé pour chaque échantillon. Le taux de récupération du succédané en pourcentage (%) doit être calculé à l'aide de l'Équation (8):

$$SR = \frac{M_s}{10 \mu g} \times 100 \quad (8)$$

où

SR est le taux de récupération du succédané, exprimé en pourcentage (%);

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

Le taux de récupération acceptable du succédané doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le taux de récupération du succédané, pour tout échantillon, se trouve en dehors de ces limites, l'échantillon doit faire l'objet d'une nouvelle analyse. Si, après cette nouvelle analyse, le taux de récupération du succédané ne s'inscrit pas dans ces limites, l'échantillon doit faire l'objet d'une nouvelle extraction et d'une nouvelle analyse.

- e) À partir des résultats des cinq étalons (conformément au Tableau 4), calculer la réponse moyenne (surface du pic) pour l'étalon interne. La réponse de l'étalon interne (IS) pour chaque échantillon doit être surveillée pendant toute la durée de l'analyse et comparée à la moyenne. Si, à un moment quelconque de l'analyse, la réponse IS fluctue au-dessous de 50 % ou au-dessus de 150 % de la moyenne, l'échantillon est considéré non maîtrisé et doit faire l'objet d'une nouvelle analyse. Si la réponse IS se situe toujours en dehors de la plage, vérifier les résultats de l'extrait dupliqué. Si les deux résultats se situent en dehors de la plage et sont faussés dans le même sens, consigner les données comme étant suspectes du fait des effets de la matrice.
- f) Un essai à blanc au solvant est recommandé entre chaque injection afin de vérifier qu'il n'y a pas de transfert d'analyte entre échantillons. Ceci est particulièrement important lorsqu'il s'agit d'analyser des échantillons comportant des niveaux élevés de HBCDD et/ou des retardateurs de flammes bromés susceptibles d'engendrer des interférences. S'il n'est pas possible de vérifier que l'instrument est exempt d'analytes contaminants, les résultats obtenus peuvent être faussement élevés. Il est recommandé que le solvant contienne une faible quantité d'agent de silylation (BSA, BSTFA) pour maintenir l'inertie de la doublure de l'injecteur.
- g) Le temps de rétention des analytes ayant une masse d'identification correspondant au HBCDD doit être de ± 20 s par rapport aux étalons utilisés dans les solutions d'étalonnage. L'utilisation des temps de rétention comme critère de confirmation est une pratique largement acceptée.

11.2 Échantillons de contrôle interne et témoins

De fréquents réétalonnages comprenant des mesurages des valeurs d'échantillons de contrôle interne et des valeurs à blanc sont effectués pour vérifier que l'instrument fonctionne convenablement.

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

Chaque mois, un réétalonnage complet est exigé.

Des étalons de contrôle qualité indépendants sont utilisés pour maintenir les surfaces des pics de chaque étalon HBCDD comme une carte de contrôle qualité. Les taux de récupération acceptables pour l'étalon de validation indépendant sont compris entre 70 % et 130 % pour les échantillons qualitatifs et entre 90 % et 110 % pour les échantillons quantitatifs.

11.3 Limite de détection de la méthode (MDL) et limite de déclaration

Une étude de la limite de détection de la méthode (MDL) doit être effectuée avant de réaliser l'analyse et chaque fois qu'un changement significatif intervient dans la méthode ou le type d'instrument. Les MDL sont définies comme la concentration minimale d'une substance qui peut être mesurée et consignée dans le rapport avec une limite de confiance à 99 %, à partir de laquelle il est admissible de procéder à une détection qualitative d'un échantillon dans une matrice donnée correspondant à l'analyte. La MDL est obtenue en calculant l'écart-type sur un minimum de sept analyses de réplicats. L'écart-type est ensuite multiplié par la valeur t -de Student pour le nombre total de réplicats (n) pour $n-1$ degrés de liberté.

NOTE 1 Toutes les analyses servant au calcul d'une MDL sont réalisées consécutivement.

- a) Broyer environ 5 g d'un polymère approprié provenant d'une source pure connue pour ne pas contenir de HBCDD ou d'autres composés susceptibles d'interférer avec l'analyse.
- b) Peser 500 mg du polymère broyé et les placer dans une cartouche d'extraction neuve. Répéter cette opération six autres fois.
- c) Placer la cartouche d'extraction dans l'appareil d'extraction Soxhlet.
- d) Doper la cartouche avec 0,1 ml de chaque HBCDD (100 µg/ml) en s'approchant de la concentration de l'étalon ayant la concentration la plus faible.
- e) Utiliser la procédure (extraction conformément à 8.2.3 ou 8.2.4) pour extraire chacun des échantillons. Effectuer l'analyse en conséquence.
- f) Le taux de récupération de chaque HBCDD doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le taux de récupération se situe au-dessus ou en dessous de ces limites, l'analyse doit être répétée. Si le taux de récupération se situe en dehors de ces limites une seconde fois, la procédure d'extraction et d'analyse doit être répétée dans son intégralité.
- g) Le HBCDD doit avoir une valeur MDL calculée inférieure ou égale à 20 mg/kg. Si la MDL calculée pour l'un des HBCDD se situe au-dessus de cette limite, la procédure d'extraction et d'analyse doit être répétée pour ce HBCDD.
- h) La limite de déclaration pour le HBCDD doit être, au minimum, égale à trois fois la MDL qui est de 60 mg/kg. Contrairement à la MDL, qui ne concerne que la détection, la limite de déclaration est une concentration qui peut être quantifiée avec exactitude pour un composé donné.

NOTE 2 Si la MDL exigée ne peut pas être obtenue, une étape de concentration peut être ajoutée à la procédure d'extraction. Dans la mesure où cette étape de concentration contribue également à l'augmentation de la concentration en polymère dans l'extrait, une étape de nettoyage est également utilisée pour chaque échantillon. Cette étape prolonge la durée de vie de la colonne et réduit la fréquence de maintenance des instruments. Si elles sont intégrées à l'analyse, les étapes de concentration et de nettoyage sont également utilisées pour les échantillons MDL.

12 Rapport d'essai

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

Annexe A (informative)

Détermination de HBCDD dans les polymères par chromatographie en phase liquide sous haute pression-spectrométrie de masse (HPLC-MS)

A.1 Principe

Dans la méthode de chromatographie liquide à haute pression-spectrométrie de masse (HPLC-MS), l'hexabromocyclododécane (HBCDD) est déterminé par extraction Soxhlet ou dissolution ultrasonique des polymères avec séparation par HPLC suivie d'une détection qualitative et quantitative par surveillance d'ions uniques (ou "sélectionnés") (SIM).

A.2 Réactifs et matériaux

Tous les produits chimiques réactifs doivent être soumis à l'essai avant utilisation afin de détecter une contamination et déterminer les valeurs à blanc.

- a) toluène (réactif garanti, pureté supérieure à une fraction volumique de 99 %);
- b) tétrahydrofurane (THF) (réactif garanti, pureté supérieure à une fraction volumique de 99 %);
- c) méthanol (qualité HPLC ou supérieure);
- d) acétate d'ammonium (réactif garanti, pureté supérieure à une fraction volumique de 99 %);
- e) acétonitrile;
- f) solution tampon d'acétate d'ammonium à 20 mM/l:
 - Introduire 1,542 g d'acétate d'ammonium dans un bécher de 1 000 ml, dissoudre avec un peu d'eau purifiée (qualité 1 spécifiée dans l'ISO 3696), puis ajouter 900 ml d'eau purifiée. Ajouter 10 ml d'acétonitrile et diluer jusqu'au trait avec de l'eau purifiée. Faire passer la solution à travers une membrane filtrante, transférer dans un récipient de 1 000 ml et recouvrir d'un couvercle;
- g) solution mixte de solvants (tétrahydrofurane et acétonitrile ou méthanol);
- h) introduire 500 ml de tétrahydrofurane et 1 000 ml d'acétonitrile ou de méthanol dans un bécher de 2 000 ml et mélanger;
- i) étalons d'hexabromocyclododécane (réactif garanti, pureté supérieure à une fraction volumique de 99 %). Voir 8.4.

A.3 Appareillage

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) balance d'analyse d'une précision de mesure de 0,000 1 g;
- b) fioles jaugées de 10 ml, 20 ml, 500 ml, 1 000 ml ou autres fioles appropriées;
- c) appareil de Soxhlet, extracteur Soxhlet de 100 ml à 150 ml et ballon de 200 ml ou plus;
- d) cartouche d'extraction;
- e) enveloppes chauffantes;
- f) entonnoir sans plastique;
- g) feuille d'aluminium;
- h) bain à ultrasons;
- i) pipette Pasteur;
- j) laine de verre;

- k) fioles à échantillons de 1,5 ml avec douille de verre de 100 µl et bouchon vissé à joint en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou récipient à échantillons comparable en fonction du système d'analyse;
- l) système de chromatographie en phase liquide sous haute pression (HPLC) équipé d'un détecteur par spectrométrie de masse;
- m) phase stationnaire: C18, 150 mm × 4,6 mm de diamètre intérieur, 5 µm, ou équivalent;
- n) membrane filtrante en PTFE de 0,45 µm;
- o) évaporateur rotatif avec bain-marie;
- p) équipement de broyage;
- q) membrane filtrante ;
- r) papier filtre No.5A.

A.4 Échantillonnage

Comme décrit dans l'IEC 62321-2, sauf indication contraire, le mode opératoire a) suivant est recommandé.

- a) Découper des échantillons d'environ 2 mm × 2 mm, et bien les mélanger.

NOTE 1 Lorsque la méthode alternative de dissolution par ultrasons est utilisée pour des polymères difficiles à dissoudre, un broyage cryogénique avec refroidissement à l'azote liquide est nécessaire. Les échantillons sont broyés pour passer à travers un tamis de 500 µm.

NOTE 2 Les contacts avec le matériau polymère sont évités pendant l'échantillonnage.

A.5 Mode opératoire

A.5.1 Instructions générales pour l'analyse

Les instructions générales suivantes doivent être suivies:

- a) La détermination qualitative des isomères de HBCDD est réalisée en comparant les temps de rétention des pics et les spectres de masse sur le chromatogramme avec les entrées de la base de données des étalons de référence.
- b) La détermination quantitative est réalisée en additionnant toutes les surfaces de pics en utilisant les unités mg/kg.
- c) Une verrerie propre (par exemple, éléments à usage unique) est exigée pour la préparation des échantillons afin d'éviter toute contamination croisée.
- d) La validation des instruments doit comprendre l'utilisation de témoins entre les injections d'échantillon pour établir le chromatogramme.
- e) Pour éviter la décomposition et/ou la débromation du HBCDD par la lumière UV pendant l'extraction et l'analyse, un matériel en verre brun ou ambré doit être utilisé.

NOTE Si aucun verre brun ou ambré n'est disponible, une feuille d'aluminium peut être utilisée comme protection contre la lumière.

A.5.2 Préparation des échantillons

A.5.2.1 Préextraction des extracteurs Soxhlet

Pour nettoyer les extracteurs Soxhlet (Article A.3, c)), une préextraction de 2 h est effectuée avec 70 ml de toluène. Le solvant de lavage est éliminé.