

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 11: Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in plastics by gas
chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and liquid chromatography-mass
spectrometry (LC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 11: Phosphate de tris(2-chloroéthyle) (TCEP) dans les plastiques par
chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) et
chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse (LC-MS)**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2023 IEC, Geneva, Switzerland

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

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

IEC Secretariat
3, rue de 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 Products & Services Portal - products.iec.ch

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

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary on electrotechnology, containing more than 22 300 terminological entries in English and French, with equivalent terms in 19 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

A propos de l'IEC

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

A propos des publications IEC

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

Recherche de publications IEC -

webstore.iec.ch/advsearchform

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

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 Products & Services Portal - products.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 22 300 articles terminologiques en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 19 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

**Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 11: Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in plastics by gas
chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and liquid chromatography-mass
spectrometry (LC-MS)**

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 11: Phosphate de tris(2-chloroéthyle) (TCEP) dans les plastiques par
chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) et
chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse (LC-MS)**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 13.020.01, 43.040.10

ISBN 978-2-8322-7777-50

**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	9
5 Reagents and materials.....	9
6 Apparatus.....	10
6.1 GC-MS method	10
6.2 LC-MS method.....	11
7 Sampling	11
8 Procedure.....	11
8.1 General instructions for the analysis	11
8.2 Sample preparation.....	11
8.2.1 General	11
8.2.2 GC-MS method.....	12
8.2.3 LC-MS method.....	13
8.3 Instrumental parameters	14
8.3.1 GC-MS method.....	14
8.3.2 LC-MS method.....	15
8.4 Calibrants	16
8.5 Calibration	17
8.5.1 General	17
8.5.2 TCEP and surrogate (100 µg/ml) stock solution	17
8.5.3 Internal standard solution (100 µg/ml of anthracene-d ₁₀)	17
8.5.4 Standard solutions.....	17
9 Calculation of TCEP concentration	19
10 Precision	21
10.1 GC-MS method	21
10.2 LC-MS method.....	21
11 Quality assurance and control	22
11.1 General.....	22
11.2 GC-MS method	22
11.2.1 Performance.....	22
11.2.2 Method detection limit and reporting limit.....	23
11.3 LC-MS method.....	24
11.3.1 Performance.....	24
11.3.2 Method detection limit and reporting limit.....	25
12 Test report.....	25
Annex A (informative) Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in plastics by gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyser/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS)	26
A.1 Principle	26

A.2	Reagents and materials	27
A.3	Apparatus	27
A.4	Sampling	28
A.5	Procedure	28
A.5.1	General instructions for the analysis	28
A.5.2	Sample preparation	28
A.5.3	Instrumental parameters	29
A.5.4	Calibration	30
A.6	Calculation of TCEP concentration	31
A.6.1	General	31
A.6.2	Determination of RF of DEHP	31
A.6.3	Calculation	32
Annex B (informative)	Examples of chromatograms and mass spectrum by GC-MS	33
Annex C (informative)	Examples of chromatograms and mass spectrum by LC-MS	34
Annex D (informative)	Examples of chromatograms and mass spectrum by Py-TD-GC-MS	35
Bibliography		36
Figure B.1	– Gas chromatogram of TCEP, TCEP-d ₁₂ , and anthracene-d ₁₀	33
Figure B.2	– Mass spectrum of TCEP by GC-MS	33
Figure B.3	– Mass spectrum of TCEP-d ₁₂ by GC-MS	33
Figure C.1	– Liquid chromatogram of TCEP and TCEP-d ₁₂	34
Figure C.2	– Mass spectrum of TCEP by LC-MS	34
Figure C.3	– Mass spectrum of TCEP-d ₁₂ by LC-MS	34
Figure D.1	– Total ion current chromatogram of TCEP by Py-TD-GC-MS	35
Figure D.2	– Mass spectrum of TCEP by Py-TD-GC-MS	35
Table 1	– Measurement condition of GC-MS	14
Table 2	– Reference masses for the quantification of TCEP	15
Table 3	– Measurement condition of LC-MS	16
Table 4	– Calibration standard solution of TCEP with internal standard – Estimated TCEP sample solution concentration 0,1 µg/ml and higher	18
Table 5	– Calibration standard solution of TCEP with internal standard – Estimated TCEP sample solution concentration lower than 0,1 µg/ml	18
Table 6	– IIS 11 repeatability and reproducibility (GC-MS)	21
Table 7	– IIS 11 repeatability and reproducibility (LC-MS)	22
Table A.1	– Measurement conditions of Py/TD-GC-MS	29

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES
IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –****Part 11: Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in plastics by gas
chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and liquid
chromatography-mass spectrometry (LC-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) IEC draws attention to the possibility that the implementation of this document may involve the use of (a) patent(s). IEC takes no position concerning the evidence, validity or applicability of any claimed patent rights in respect thereof. As of the date of publication of this document, IEC had not received notice of (a) patent(s), which may be required to implement this document. However, implementers are cautioned that this may not represent the latest information, which may be obtained from the patent database available at <https://patents.iec.ch>. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

IEC 62321-11 has been prepared by IEC technical committee 111: Environmental standardization for electrical and electronic products and systems, in collaboration with ISO subcommittee SC 5: Physical-chemical properties of ISO technical committee 61: Plastics. It is an International Standard.

It is published as a double logo standard.

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

Draft	Report on voting
111/723/FDIS	111/735A/RVD

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

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

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

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

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

- reconfirmed,
- withdrawn, or
- revised.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-11:2023

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

This first edition of IEC 62321-11 introduces a new subject covering tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in the IEC 62321 series.

TCEP is a halogenated phosphorus-based flame retardant that is disclosable as a substance of very high concern (SVHC) as it is classified as toxic to reproduction category 2 (R60) and was included in the candidate list for authorization on 13 January 2010, following ECHA's decision ED/68/2009 [1]¹ and in regulation (EC) No 1907/2006 ANNEX XVI [2].

TCEP is used as a flame retardant in plastics such as polyester and polyurethane foam and as a plasticizer in polyvinyl chloride. Additionally, TCEP is used as an alternative for brominated flame retardants that have been restricted. No applicable testing standard exists for TCEP analysis in plastics.

As a result, analysis criteria have been established by an IEC TC 111 and ISO/TC 61/SC 5 joint working group for the joint development of an IEC and ISO double logo International Standard, to provide a test method that will allow the industry to determine the concentrations of TCEP in plastics.

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.

¹ Numbers in square brackets refer to the Bibliography.

DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –

Part 11: Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in plastics by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS)

1 Scope

This part of IEC 62321 specifies two different techniques for the determination of tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in plastics, the GC-MS or LC-MS method; both of which are applicable to quantitative analysis.

These two techniques are applicable to use with polyurethane, polyvinylchloride, and polyethylene materials containing TCEP between 200 mg/kg to 2 000 mg/kg.

These test methods do not apply to plastic materials having a processing temperature higher than 230 °C.

GC-MS using a pyrolyser/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS) technique is described in Annex A and can be used for the screening of TCEP in plastics.

NOTE TCEP starts thermal decomposition at approximately 230 °C. Polymer types that have a processing temperature into shapes of plastics (e.g. pellets, moulded parts or sheets) not exceeding the decomposition temperature can contain TCEP.

2 Normative references

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

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

IEC 62321-2:2021, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation*

3 Terms, definitions and abbreviated terms

3.1 Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

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

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

3.1.1 screening

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

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

3.1.2 plastic

material that contains as an essential ingredient a high polymer and which, at some stage in its processing into finished products, can be shaped by flow

Note 1 to entry: Elastomeric materials, which are also shaped by flow, are not considered to be plastics.

Note 2 to entry: In some countries, particularly the United Kingdom, the term "plastics" is used as the singular form as well as the plural form.

[SOURCE: ISO 472:2013 [3], 2.702]

3.1.3 polymer

substance composed of molecules characterized by the multiple repetition of one or more species of atoms or groups of atoms (constitutional units) linked to each other in amounts sufficient to provide a set of properties that do not vary markedly with the addition or removal of one or a few of the constitutional units

[SOURCE: ISO 1382:2020 [4], 3.369]

3.1.4 blank

test that follows the same procedures and conditions as the sample test without a sample, which enables quantification of the contamination in the test

3.2 Abbreviated terms

ACN	acetonitrile
API-ES	atmospheric pressure ionization-electrostatic
BSA	N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide
BSTFA	N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
CCC	continuing calibration check standard
<i>D</i>	dilution factor
DEHP	di-(2-ethylhexyl) phthalate
DMDCS	dimethyldichlorosilane
EI	electron ionization
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry
HPLC	high-performance liquid chromatography
ID	internal diameter
IIS	international interlaboratory study
IS	internal standard
LC-MS	liquid chromatography-mass spectrometry
LOD	limit of detection
MDL	method detection limit

MS	mass spectrometry
PBB	polybrominated biphenyl
PBDE	polybrominated diphenyl ether
PE	polyethylene
PS	polystyrene
PTFE	polytetrafluoroethylene
PUR	polyurethane
PVC	polyvinyl chloride
Py/TD-GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyser/thermal desorption accessory
QC	quality control
RF	response factor
RRF	relative response factor
RSD	relative standard deviation
SIM	single (or "selected") ion monitoring
TCEP	tris(2-chloroethyl) phosphate
TD	thermal desorption
THF	tetrahydrofuran
TICS	tentatively identified compounds

4 Principle

The samples are dissolved in THF and the matrix polymer is separated by precipitation with methanol, TCEP is determined qualitatively and quantitatively using GC-MS or LC-MS.

5 Reagents and materials

Use chemicals of analytical grade, unless otherwise indicated.

- TCEP (tris(2-chloroethyl) phosphate): CAS No. 115-96-8 (purity of greater than a mass fraction of 98 %);
- THF (GC grade or higher, higher than 99,9 %);
- n-Hexane (GC grade or higher, higher than 98,5 %);
- methanol (GC grade or higher, higher than 99,9 %);
- mixed solvent (THF mixed with methanol, the volume ratio of THF/methanol is 1/4);
- helium (purity of greater than a volume fraction of 99,999 %);
- calibrants; reference materials of TCEP (purity of greater than a mass fraction of 98 %);
- surrogate and internal standards:
 - surrogate standard is used to monitor analytes recovery according to 8.2.2.1 and 8.2.3.1, for example TCEP-d₁₂;
 - internal standard is used to correct injection errors, according to 8.2.2.1 and 8.2.3.1, for example anthracene-d₁₀.

The standards are acceptable when using a quadruple-type mass spectrometer. A high-resolution mass spectrometer will require the use of other suitable standard substances having a mass and elution time similar to that of the analyte.

6 Apparatus

6.1 GC-MS method

The following items shall be used for the analysis:

- a) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 1 g;
- b) cryogenic grinding mill with liquid N₂ cooling;
- c) ultrasonic bath;
- d) 1 ml, 5 ml, 10 ml, 50 ml, and 100 ml volumetric flasks;
- e) Soxhlet extractors:
 - 30 ml Soxhlet extractors;
 - 250 ml round-bottomed flask;
 - ground-in stopper NS 29/32;
 - Dimroth condenser NS 29/32;
 - boiling stones (e.g. glass pearls or Raschig rings);
- f) 30 ml cellulose extraction thimble with ID 22 mm, height 80 mm;
- g) glass wool for extraction thimble;
- h) heating jackets for 250 ml round-bottomed flask;
- i) glass funnels;
- j) aluminium foil;
- k) cork rings;
- l) 0,45 µm PTFE syringe filter;
- m) microlitre syringe or automatic pipettes;
- n) Pasteur pipettes;
- o) 2 ml sample vials and a screw cap with a PTFE gasket or, depending on the analytical system, a comparable sample receptacle;
- p) mini-shaker known as vortexer or vortex mixer;
- q) deactivated injector liner for GC-MS;
- r) gas chromatograph-mass spectrometer, split/splitless inlet, and a programmable temperature-controlled oven. The mass spectrometer shall be able to perform selected ion monitoring (SIM) and total ion current ("full scan"). The ionization box shall be treated for chemical stability and controlled at 230 °C. The kinetic energy of 70 eV shall be applied in electron ionization (EI) mode;
- s) capillary column;
A liquid phase of 100 % dimethyl polysiloxane or 5 % diphenyl, 95 % dimethyl polysiloxane has been found suitable. The preferred column dimension length is 30 m, internal diameter is 0,25 mm, and the film thickness is 0,25 µm;
- t) 50 ml amber vial;
- u) vacuum rotary evaporator;
- v) auto-sampler.

The use of an auto-sampler is recommended to ensure repeatability.

6.2 LC-MS method

Items a) to p) in 6.1 and the following items shall be used for the analysis:

- a) high-performance liquid chromatography (HPLC) system equipped with a mass spectrometer detector;

The use of an auto-sampler is recommended to ensure repeatability.

- b) pump;
- c) column oven;
- d) stationary phase: C₁₈, 150 mm × 2,1 mm, 5 µm or equivalent film thickness.

7 Sampling

Manual cutting or cryogenic grinding or milling with liquid nitrogen cooling is recommended to be performed in accordance with IEC 62321-2:2021.

The sample shall be ground as small as 500 µm in diameter. Cryogenic grinding with liquid N₂ cooling is strongly recommended. Reference polymer materials shall also be ground in the same way.

If the grinder cannot be used, the sample shall be cut to around 2 mm × 2 mm.

NOTE For a composite plastic that is made from more than one material, but cannot be separated mechanically, the concentration of TCEP can be determined for the composite material, as it cannot be confirmed which of the constituent plastics is the source of the TCEP.

8 Procedure

8.1 General instructions for the analysis

The validation of the instrumentation should include testing of potential cross-contaminations between sequential samples. Additional blanks or an inverted sequence of testing will help to identify cross-contamination.

In order to reduce blank values, ensure the cleanliness of all glass equipment and deactivate glass wool (see 6.1 g)) by subjecting it to 450 °C for at least 30 min. To avoid the decomposition of TCEP by UV light during extraction and analysis, glass equipment made from brown or amber glass shall be used.

If the amount of TCEP in the sample 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.

After analysis of test samples with high analyte concentration, blank samples shall be analysed, until the background level is decreased to lower than 30 mg/kg. In order to reduce blank values, ensure the cleanliness of all tools used in sample preparation.

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

8.2 Sample preparation

8.2.1 General

The sample preparation requires clean glassware (e.g. single-use items) to avoid cross-contamination. The extraction method is chosen by the solubility of the sample polymer in THF.

8.2.2 GC-MS method

8.2.2.1 Stock solution

The following stock solution shall be prepared:

- a) surrogate standard to monitor analyte recovery (e.g. TCEP-d₁₂): 1 000 µg/ml in a solvent;

NOTE 1 The solvent is THF or n-hexane, which is decided by the extraction method.

- b) internal standard to correct for injection error (e.g. anthracene-d₁₀): 10 µg/ml or 100 µg/ml in a solvent.

NOTE 2 The solvent is methanol or n-hexane, which is decided by the extraction method.

8.2.2.2 Extraction by sonication for soluble polymer

For a soluble polymer sample like PUR or PVC, the following procedure shall be applied:

- a) Weigh 200 mg ± 10 mg of the sample and transfer it into a 50 ml vial (6.1 t)). Record the weight to the nearest 0,1 mg. Other sample amounts may be used for samples with potentially very low or very high TCEP concentrations but the maximum sample amount is 500 mg. Transfer 10 ml of THF and 10 µl of surrogate standard (8.2.2.1 a)) to the 50 ml vial (6.1 t)).
- b) Tightly cap the sample 50 ml vial (6.1 t)). A small piece of adhesive tape may be used to prevent the cap from loosening due to vibration.
- c) Place the 50 ml vial (6.1 t)) in an ultrasonic bath (6.1 c)) at 60 °C and sonicate for 60 min.
- d) Allow the 50 ml vial (6.1 t)) to cool to ambient temperature, (20 ± 5) °C.
- e) Add 40 ml of methanol (Clause 5 d)) dropwise into the 50 ml vial (6.1 t)) and mix well to precipitate the sample matrix. The resulting extracted solution should stand at room temperature for 30 min.
- f) Filter the solution through a 0,45 µm PTFE membrane filter.
- g) Transfer 1 ml of the filtrate into a 2 ml vial (6.1 o)) and add 10 µl of internal standard (8.2.2.1 b)) into the 2 ml vial (6.1 o)).
- h) Cap the 2 ml vial (6.1 o)) with a PTFE-coated seal and stir well.

8.2.2.3 Soxhlet extraction for insoluble polymer

The following steps shall be applied for samples other than PUR and PVC:

- a) To clean the Soxhlet extractors (6.1 e)), a 2 h pre-extraction is carried out with 100 ml of n-hexane (Clause 5 c)). The washing solvent is discarded after cleaning.
- b) Transfer 200 mg ± 10 mg of the sample into cellulose extraction thimbles (6.1 f)) for Soxhlet extraction. Record the mass to the nearest 0,1 mg. Other sample amounts may be used for samples with potentially very low or very high TCEP concentrations but the maximum sample amount is 500 mg.
- c) Allow the sample to be transferred through a funnel (6.1 i)) into the extraction thimble (6.1 f)). In order to ensure a quantitative transfer, the funnel (6.1 i)) should be rinsed with approximately 10 ml of n-hexane (Clause 5 c)).
- d) 10 µl of surrogate standard (8.2.2.1 a)) is added.
- e) Cover the thimble (6.1 f)) with glass wool (6.1 g)) to prevent the sample from floating.
- f) 100 ml of n-hexane (Clause 5 c)) is used for extraction under reflux. Allow the sample to be extracted for at least 6 h with 6 cycles/h to 8 cycles/h. Cover the flask with aluminium foil during extraction. The evaporation temperature is recommended to be controlled under 68 °C.
- g) After 6 h of reflux, concentrate the extract to less than 40 ml using a vacuum rotary evaporator (6.1 u)), or a similar process.

- h) Transfer the concentrated solution into a 50 ml volumetric flask (6.1 d)). Rinse the evaporator flask with a small amount of n-hexane (Clause 5 c)) and add to the 50 ml volumetric flask (6.1 d)). Dilute with n-hexane (Clause 5 c)) to 50 ml.
- i) Filter the solution through a 0,45 µm PTFE syringe filter (6.1 l)).
- j) Transfer 1 ml of the filtrate into a 2 ml vial (6.1 o)) and add 10 µl of internal standard (8.2.2.1 b)) into the vial (6.1 o)).
- k) Cap the vial (6.1 o)) with a PTFE-coated seal and stir well.

8.2.3 LC-MS method

8.2.3.1 Stock solution

The following stock solution shall be prepared:

- a) surrogate standard to monitor analyte recovery (e.g. TCEP-d₁₂): 1 000 µg/ml in a solvent.

NOTE The solvent is THF or n-hexane, which is decided by the extraction method.

8.2.3.2 Extraction by sonication for soluble polymer

For a soluble polymer sample like PUR or PVC, the following procedure shall be applied:

- a) Weigh 200 mg ± 10 mg of the sample and transfer it into a 50 ml vial (6.1 t)). Record the weight to the nearest 0,1 mg. Other sample amounts may be used for samples with potentially very low or very high TCEP concentrations but the maximum sample amount is 500 mg.
- b) Transfer 10 ml of THF and 10 µl of surrogate standard (8.2.2.1 a)) to the 50 ml vial (6.1 t)).
- c) Tightly cap the sample 50 ml vial (6.1 t)). A small piece of adhesive tape may be used to prevent the cap from loosening due to vibration.
- d) Place the 50 ml vial (6.1 t)) in a 60 °C ultrasonic bath and sonicate it for 60 min.
- e) Allow the 50 ml vial (6.1 t)) to cool to ambient temperature, (20 ± 5) °C.
- f) Add 40 ml of methanol (Clause 5 d)) dropwise into the 50 ml vial (6.1 t)) and mix well to precipitate the sample matrix. The resulting extracted solution stands at room temperature for 30 min.
- g) Filter the solution through a 0,45 µm PTFE membrane filter.
- h) Transfer 1 ml of the filtrate into a 2 ml vial (6.1 o)).
- i) Cap the 2 ml vial (6.1 o)) with a PTFE-coated seal and stir well.

8.2.3.3 Soxhlet extraction for insoluble polymer

The following steps shall be applied for samples other than PUR and PVC:

- a) To clean the Soxhlet extractors (6.1 e), a 2 h pre-extraction is carried out with 100 ml of n-hexane (Clause 5 c)). The washing solvent is discarded after cleaning.
- b) Transfer 200 mg ± 10 mg of the sample into cellulose extraction thimbles (6.1 f)) for Soxhlet extraction. Record the mass to the nearest 0,1 mg. Other sample amounts may be used for samples with potentially very low or very high TCEP concentrations but the maximum sample amount is 500 mg.
- c) Allow the sample to be transferred through a funnel (6.1 i)) into the extraction thimble (6.1 f)). In order to ensure a quantitative transfer, the funnel (6.1 i)) should be rinsed with approximately 10 ml of n-hexane (Clause 5 c)).
- d) 10 µl of surrogate standard (8.2.3.1 a) is added.
- e) Cover the thimble (6.1 f)) with glass wool (6.1 g)) to prevent the sample from floating.
- f) 100 ml of n-hexane (Clause 5 c)) is used for extraction under reflux. Allow the sample to be extracted for at least 6 h with 6 cycles/h to 8 cycles/h. Cover the flask with aluminium foil during extraction.

- g) After 6 h of reflux, concentrate the extract to less than 5 ml using a vacuum rotary evaporator (6.1 u)), or a similar process.
- h) Transfer the concentrated solution into a 50 ml volumetric flask (6.1 d)). Rinse the evaporator flask with a small amount of methanol (Clause 5 d)) and add to the 50 ml volumetric flask (6.1 d)). Dilute with methanol (Clause 5 d)) to 50 ml. The solvent shall be changed to methanol by dilution so that the solvent is the same as for the mobile phase of LC-MS.
- i) Filter the solution through a 0,45 µm PTFE membrane filter.
- j) Transfer 1 ml of the filtrate into a 2 ml vial (6.1 o)).
- k) Cap the vial (6.1 o)) with a PTFE-coated seal and stir well.

8.3 Instrumental parameters

8.3.1 GC-MS method

Different conditions can be necessary to optimize a specific GC-MS system to achieve effective separation of TCEP and meet the QC and LOD requirements.

The parameters given in Table 1 and Table 2 have been found suitable and are provided as an example.

Table 1 – Measurement condition of GC-MS

GC	
Injection volume	1,0 µl
Column	Non-polar (Phenyl-arylene polymer equivalent to 5 % diphenyl-dimethylpolysiloxane) Length 30 m; internal diameter 0,25 mm; film thickness 0,25 µm
Injector liner	4 mm single bottom taper glass liner with glass wool at bottom (deactivated)
Injection port temperature	270 °C
Column temperature	110 °C for 2 min, then increase at a rate of 15 K/min up to 150 °C, then increase at a rate of 30 K/min up to 320 °C and maintain for 5 min
Injection mode	Split (10:1)
Carrier gas	Helium (5 f)), 1 ml/min, constant flow
Transfer line	320 °C
MS	
Ion source temperature	230 °C
Electron ionization (EI)	70 eV
Quad	150 °C
Dwell time	50 ms
Scan range (m/z)	50 to 500

Additional deactivation of a purchased deactivated injector liner can be performed. An example of a chemical deactivation procedure is as follows: take a commercially available, factory-deactivated liner which is split/splitless single-taper with glass wool at the bottom and immerse it in 5 % dimethyldichlorosilane (DMDCS) in dichloromethane or toluene for 15 min. Pick it up with forceps and drain and immerse it three times in the DMDCS to make sure the glass wool has been thoroughly covered and flushed. Drain once more and blot the residue solution onto a clean wiper. Immerse the liner in methanol for 10 min to 15 min, and again drain and immerse three times. Rinse it inside and out with methanol from a squeeze bottle, followed by dichloromethane from a squeeze bottle. Transfer the liner to a vacuum oven purged with nitrogen and dry it at 110 °C for at least 15 min. Once dry it is ready for use.

Table 2 – Reference masses for the quantification of TCEP

Compound	Ions (m/z) monitored in the extract	
	Quantification ions	Confirmation ions-1
Anthracene-d ₁₀	188	94
TCEP	249	205
TCEP-d ₁₂	261	148

A full scan run using a total ion current MS method for each sample is also recommended for checking for the existence of TICS peaks or congeners not present in the calibration or not seen in the SIM window. If present, identify the peak and determine the class of compound by evaluation of the total ion spectra.

To achieve the required data quality for TCEP, it is recommended that three to four scans of the quantification ions selected be acquired per second. This will give the appropriate dwell time for each ion (m/z) to be monitored. The scan rate will result in a dwell time in the range of 50 ms per ion. It is recommended to be noted that by default some software sets the dwell time as a function of the scan rate. The analysis of TCEP is carried out in SIM mode with the mass traces given in Table 2. These have been found suitable and are provided as examples.

NOTE Refer to the examples of chromatograms and mass spectrum in Annex B (see Figure B.1, Figure B.2 and Figure B.3).

8.3.2 LC-MS method

Different conditions can be necessary to optimize a specific LC-MS system to achieve effective separation of TCEP and meet the QC and LOD requirements. The parameters given in Table 3 have been found suitable and are provided as an example.

The run time is 45 min at a flow rate of 0,4 ml/min. Data in Table 3 are collected in scan mode between m/z 100 and m/z 500.

Table 3 – Measurement condition of LC-MS

LC				
Stop time	30 min			
Post run time	3 min			
Injection volume	5 µl			
Solvent programme	Solvent gradient			
Liquid phase A ^a	10 mmol/l ammonium acetate			
Liquid phase B	Methanol			
Timetable	Time (min)	Liquid phase A (%)	Liquid phase B (%)	Column flow (ml/min)
	0	60	40	0,4
	7	40	60	0,4
	17	2	98	0,4
	35	2	98	0,4
	45	60	40	0,4
MS				
Polarity	Positive API-ES (Atmospheric pressure ionization-electrostatic)			
Fragmentor	160			
Voltage of capillary	4 000 V			
Dry gas temperature	340 °C			
Nebulizer pressure	200 kPa			
Dry gas flow	10 l/min			
Monitoring mass ions (m/z)	Substances	Target ions (m/z)		
	TCEP	285 or 287		
	TCEP-d ₁₂	297 or 299		
^a Dissolve 0,771 g ammonium acetate into 900 ml of deionized water in a 1 000 ml beaker, add 10 ml of ACN and fill up to the mark in a 1 000 ml volumetric flask. Filter the buffer solution with a suction filtration set-up and transfer it to a 1 000 ml screw bottle.				

A full scan run using a total ion current MS method for each sample is also recommended for checking for the existence of peaks or congeners not present in the calibration (tentatively identified compounds or "TICS") or not seen in the SIM window. If present, identify the peak and determine the class of compound by evaluation of the total ion spectra.

NOTE Refer to the examples of chromatograms and mass spectrum in Annex C (see Figure C.1, Figure C.2 and Figure C.3).

8.4 Calibrants

Reference materials are used as calibrants.

8.5 Calibration

8.5.1 General

Calibration is the same for both methods, GC-MS and LC-MS. Whenever possible, the solvent used for the sample and standard solutions are recommended to 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, second-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 second order. That means that although the RSD value is exceeded, the calibration is linear.

8.5.2 TCEP and surrogate (100 µg/ml) stock solution

- a) Place 10 mg of TCEP (Clause 5 a)) and surrogate (Clause 5 h)) in a 100 ml volumetric flask (6.1 d)). Dissolve in 25 ml of solvent with sonication and dilute with the solvent to 100 ml. The solvent is a mixture of THF and methanol (1:4) in the case of sonication. In the case of Soxhlet extraction, the solvent is n-hexane for GC-MS or methanol for LC-MS.
- b) If the concentration of TCEP to be determined is lower than 100 µg/l, prepare 10 µg/ml TCEP stock solution by transferring 1 ml of 100 µg/ml stock solution into a 10 ml volumetric flask (6.1 d)) and fill up with solvent. The solvent is a mixture of THF and methanol (1:4) in the case of sonication. In the case of Soxhlet extraction, the solvent is n-hexane for GC-MS or methanol for LC-MS.

8.5.3 Internal standard solution (100 µg/ml of anthracene-d₁₀)

- a) Transfer 1 000 µl of IS stock solution (1 000 µg/ml, see 8.2.2.1 b) and 8.2.3.1 b)) into a 10 ml volumetric flask (6.1 d)) and fill up with solvent. The solvent is the same as for the TCEP stock solution.
- b) If the concentration of TCEP to be determined is lower than 100 µg/l, prepare 1 000 µg/l of the internal standard by transferring 10 µl of IS stock solution (8.2.2.1 b) and 8.2.3.1 b)) into a 10 ml volumetric flask (6.1 d)) and filling up with solvent. The solvent is the same as for the TCEP stock solution.

8.5.4 Standard solutions

The calibration standard solutions given in Table 4 and Table 5 are prepared from the stock solution of TCEP (100 µg/ml) and the internal standard solution. The volumes indicated in Table 4 are pipetted in 10 ml volumetric flasks (6.1 d)). Add 100 µl of internal standard solution into the respective flasks, and then fill with solvent up to the mark. Five calibration solutions can be chosen in Table 4 by the estimated concentration of TCEP in the sample.

**Table 4 – Calibration standard solution of TCEP with internal standard –
Estimated TCEP sample solution concentration 0,1 µg/ml and higher**

Calibration standard solution number	Volume of TCEP/surrogate stock solution ^a	Volume of internal standard solution ^b	Concentration of TCEP calibration standard solution	Concentration of internal standard solution
	µl	µl	µg/ml	µg/ml
1	10	100	0,1	0,1
2	25	100	0,25	0,1
3	50	100	0,5	0,1
4	75	100	0,75	0,1
5	100	100	1,0	1,0
6	250	100	2,5	1,0 1
7	500	100	5,0	1,0
8	750	100	7,5	1,0
9	1 000	100	10	1,0
^a Concentration 100 µg/ml (8.5.2 a)).				
^b Concentration 100 µg/ml (8.5.3 a)).				

**Table 5 – Calibration standard solution of TCEP with internal standard –
Estimated TCEP sample solution concentration lower than 0,1 µg/ml**

Calibration standard solution number	Volume of TCEP stock solution ^a	Volume of internal standard solution ^b	Concentration of TCEP calibration standard solution	Concentration of internal standard solution
	µl	µl	µg/ml	µg/ml
1	10	100	0,010	0,01
2	25	100	0,025	0,01
3	50	100	0,050	0,01
4	75	100	0,075	0,01
5	100	100	0,100	0,01
^a Concentration 10 µg/ml (8.5.2 b)).				
^b Concentration 1 µg/ml (8.5.3 b)).				

The internal standard is used for the correction of the injection error. 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} .

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

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

where

A is the peak area of TCEP in the sample;

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

c is the concentration of TCEP in the sample (µg/ml);

c_{IS} is the concentration of the internal standard in the sample (µg/ml);

NOTE 1 It is a common practice to set the internal standard concentration to 1,0 µg/ml for the internal standard methods when the amount and concentration of internal standard added to the sample and calibrants prior to injection are the same.

a is the slope of the calibration curve;

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

NOTE 2 A polynomial (e.g. second-order) regression can be utilized in the event that the relative standard deviation curve requirements cannot be achieved using linear regression. All quality control requirements are still in effect when using polynomial regression.

9 Calculation of TCEP concentration

Typically, the calibration level of the internal standard for all five calibration levels is set to 1,0 in the instrument method, but it can also be done manually using the formula of the fit from the calibration.

For a linear fit, the equation takes the form of Formula (2):

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

where

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

a is the slope of the calibration curve;

x is the instrumental result in µg/ml (the concentration of TCEP in the extract);

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

Formula (2), which is in the form of a linear formula, can be rewritten in the form of Formula (3):

$$c = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \left(\frac{c_{IS}}{a} \right) \quad (3)$$

where

A is the peak area of TCEP;

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

c is the concentration of TCEP in µg/ml;

c_{IS} is the concentration of the internal standard in µg/ml.

NOTE 1 It is a common practice to set the internal standard concentration to 1,0 µg/ml for the internal standard methods when the amount and concentration of internal standard added to the sample and calibrants prior to injection are the same.

a is the slope of the calibration curve;

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

NOTE 2 A polynomial (e.g. second-order) regression can be utilized in the event that the relative standard deviation curve requirements cannot be achieved using linear regression. All quality control requirements are still in effect when using polynomial regression.

If the concentration of TCEP 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 TCEP to the midpoint of the calibration. Analyse the dilution and use the dilution factor to quantify the concentration of TCEP that was 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 the volume of the aliquot, as shown in Formula (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.

Formula (3) gives the concentration of TCEP in the organic solvent extract. For the final concentration of TCEP in the sample, the mass of the sample, the volume of the extract, and any dilution factor shall be taken into account. The final concentration of TCEP or the surrogate in the sample can be calculated by using Formula (5):

$$c_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{\text{IS}}} - b \right) \times \frac{c_{\text{IS}}}{a} \times \frac{V}{M} \quad (5)$$

where

c_{final} is the concentration of TCEP or surrogate in the sample in µg/g;

V is the final extraction volume (50 ml);

M is the mass of the sample in grams.

The calculation shown in Formula (5) is for linear regression calibration only. A separate calculation is recommended if polynomial regression calibration is utilized.

The TCEP isolated from the sample extraction as described in 8.2.2.2 or 8.2.2.3 is quantified by adding the internal standard anthracene-d₁₀ (Clause 5 h)) to an extract aliquot, injecting the solution into the GC-MS, measuring the area of the analyte peak(s) and the area of the anthracene-d₁₀ peak, and calculating the concentration of the analyte according to Formula (6). Data on the surrogate standard (8.2.2.1 a)) is not used in the formula and is not used in any way to calculate the analyte concentration(s).

10 Precision

10.1 GC-MS method

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 6 below, the absolute difference between the two test results obtained should not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the IIS 11 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 6 below, the absolute difference between the two results should not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis of the IIS 11 results in more than 5 % of cases.

Table 6 – IIS 11 repeatability and reproducibility (GC-MS)

Sample	N	m mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
IIS 11 – PUR	25	1 606	156,63	408,08
IIS 11 – PVC	23	1 645	310,86	495,18
IIS 11 – PE	23	215	22,13	146,02
Key N number of test results taken into calculation m mean value in mg/kg r repeatability R reproducibility				

10.2 LC-MS method

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 7 below, the absolute difference between the two test results obtained should not exceed the repeatability limit r deduced by statistical analysis of the IIS 11 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 7 below, the absolute difference between the two results should not be greater than the reproducibility limit R by statistical analysis of the IIS 11 results in more than 5 % of cases.

Table 7 – IIS 11 repeatability and reproducibility (LC-MS)

Sample	<i>N</i>	<i>m</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS 11 – PUR	11	1 665	160,90	594,81
IIS 11 – PVC	14	180	49,82	49,95
IIS 11 – PE	12	238	50,48	77,23
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				

11 Quality assurance and control

11.1 General

Where applicable, the quality assurance and control clauses of the individual test method standards shall include control sample requirements regarding testing frequency and acceptance criteria.

11.2 GC-MS method

11.2.1 Performance

The following steps are taken for quality control:

- At least one reagent blank shall be extracted with each sequence of samples. The reagent blank is 50 ml of solvent taken through the entire extraction procedure according to 8.2.2.2 or 8.2.2.3.
- One sample per sequence or one every ten samples, depending on the sample load, shall be spiked with 250 µl of TCEP in the matrix spiking solution (see 8.5.2 a)). The following Formula (6) shall be used for the calculation:

$$R = \frac{c_m - c}{c_s} \times 100 \quad (6)$$

where

R is the percent recovery of TCEP;

c_m is the concentration of TCEP in the matrix spike in µg/ml;

c is the concentration of TCEP in the original sample in µg/ml;

c_s is the concentration of TCEP spike solution in µg/ml.

The percent recovery for TCEP shall be between 70 % and 130 %. The percent recovery for each matrix spike shall be recorded and tracked in a spreadsheet to determine possible matrix effects in the analysis.

- c) After every tenth sample run and at the end of each sample set, analyse a continuing calibration check standard (CCC). A CCC is an unextracted mid-range calibrant that is analysed as a sample. The percent recovery for TCEP shall be between 70 % and 130 %. If the percent recovery for any TCEP in the CCC standard falls outside of this range, the CCC standard should be re-injected 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 can 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. The percent recovery can be calculated by Formula (7):

$$R = \frac{c_{sm} - c_s}{c_{ss}} \times 100 \quad (7)$$

where

R is the percent recovery of the surrogate;

c_{sm} is the concentration of surrogate in the matrix spike in µg/ml;

c_s is the concentration of surrogate in the original sample in µg/ml;

c_{ss} is the concentration of surrogate spike solution in µg/ml.

Acceptable 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 8.5.4, Table 4 and Table 5), calculate the average response (peak area) for the internal standard (IS). The IS response for each sample shall be monitored throughout the analysis and compared to 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 TCEP or potential interference, or both, are analysed. When no check has been carried out to examine that the instrument is free of contamination (contaminating analytes) it can lead to a false interpretation of the results. It is recommended that the solvent contain a small amount of silylating agent (for example, BSA or BSTFA) to maintain the inertness of the injector liner.
- g) The retention time of analytes having an identification mass corresponding to TCEP shall be within 1 % of the standards used in the calibration solutions. Use of retention times as a confirmation criterion is a widely accepted practice.

11.2.2 Method detection limit and reporting limit

A method detection limit (MDL) study shall be completed before conducting the determination of TCEP in samples 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. All analysis used to calculate an MDL are recommended to be consecutive.

- a) Mill (6.1 b)) approximately 2 g of suitable polymer from a pure source known not to contain TCEP or other compounds that can interfere with the analysis.

- b) Weigh out 200 mg of the milled polymer and place it in a new extraction thimble (6.1 f)). Repeat this step six more times.
- c) Place the extraction thimble (6.1 f)) in the Soxhlet extraction apparatus (6.1 e)).
- d) Spike the thimble (6.1 f)) with 100 µl of TCEP (100 µg/ml) stock solution (8.5.2 a)) approximating the concentration of the lowest concentration calibrant.
- e) Use the procedure (extraction according to 8.2.2.2 or 8.2.2.3) to extract each of the samples. Analyse accordingly.
- f) The percent recovery of TCEP shall be between 70 % and 130 %. The analysis shall be repeated if the recovery is above or below these limits. If the recovery is outside of these limits a second time, the entire extraction and analysis procedure shall be repeated.
- g) TCEP shall have a calculated MDL of less than or equal to 10 mg/kg. If the calculated MDL is above these limits, the procedure, extraction, and analysis shall be repeated.
- h) The reporting limit for TCEP shall be, at a minimum, three times the respective MDL. Unlike the MDL, which relates to detection only, the reporting limit is a concentration that can be accurately quantified for a given compound.

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 resin concentration in the extract, a clean-up step is also recommended 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 would be used for the MDL sample.

11.3 LC-MS method

11.3.1 Performance

11.3.1.1 Standard spike recovery

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

- a) spiking the extract of a sample with independent TCEP;
- b) determination of 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 %.

11.3.1.2 Internal control samples and blanks

Frequent recalibration including measurements of internal control samples and blank values are measured to make sure 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 TCEP standards 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.

11.3.2 Method detection limit 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. All analyses used to calculate an MDL are recommended to be consecutive. 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 recommended 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 would be used for the MDL samples.

- a) Mill (6.1 b)) approximately 2 g of suitable polymer from a pure source known not to contain TCEP or other compounds that can interfere with the analysis.
- b) Weigh out 200 mg of the milled polymer and place it in a new extraction thimble (6.1 f)). Repeat this step six more times.
- c) Place the extraction thimble (6.1 f)) in the Soxhlet extraction apparatus (6.1 e)).
- d) Spike the thimble (6.1 f)) with 100 μ l of TCEP (100 μ g/ml) stock solution (8.5.2 a)) approximating the concentration of the lowest concentration calibrant.
- e) Use the extraction procedure according to 8.2.2.2 or 8.2.2.3 to extract each of the samples. Analyse accordingly.
- f) The percent recovery of TCEP shall be between 70 % and 130 %. The analysis shall be repeated if the recovery is above or below these limits. If the recovery is outside of these limits a second time, the entire extraction and analysis procedure shall be repeated.
- g) TCEP shall have a calculated MDL of less than or equal to 50 mg/kg. If the calculated MDL is above these limits, the procedure, extraction and analysis shall be repeated.
- h) The reporting limit for TCEP shall be, at a minimum, three times the respective MDL. Unlike the MDL, which relates to detection only, the reporting limit is a concentration that can be accurately quantified for a given compound.

12 Test report

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

Annex A (informative)

Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in plastics by gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyser/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS)

A.1 Principle

Py/TD-GC-MS is a technique suitable for the screening of TCEP in plastics. Determination or screening of TCEP in plastic samples can be performed using Py/TC-GC-MS and quantitative analysis accompanied by the sample extraction can be followed using GC-MS or LC-MS. Py/TD-GC-MS uses gas chromatography-mass spectrometry coupled with a pyrolyser/thermal desorption accessory to screen for the presence of TCEP in plastics in electrotechnical products. The plastic sample is directly introduced into the pyrolyser, which thermally extracts TCEP from a plastic under a specific heat zone. Thermally desorbed TCEP is then transferred to the gas chromatograph. The TCEP is separated by a gas chromatographic capillary column and detected by a mass spectrometer. The TCEP is identified based on the retention time, m/z (quantitative and confirmation ions), and ion ratio as a result of standard specimen analysis. The selected ion monitoring (SIM) mode is used as the measuring mode of MS to improve the detection limit. There are two methods of calibration. The first method is a one-point calibration using a reference plastic material containing TCEP and is a suitable method for measuring only TCEP. Another method is to calculate the RRF for TCEP from the RF of TCEP and that of the substitute compound such as DEHP, which is suitable for simultaneous analysis of phthalates and brominated flame retardants (such as PBDE and PBB) with TCEP. The first method corresponds to using TCEP as the substituted compound in the latter method. Therefore, only the latter method will be described below. Calculation of the TCEP concentration in the original sample is achieved by using the RF and the RRF normalized by the RF of the substitute compound. The RRF can be continuously used by verifying the accuracy. Moreover, when the accuracy is satisfied, the RRF which is determined by a different Py/TD-GC-MS system can be applied.

NOTE In the case of PVC the concentration of TCEP can be overestimated due to the instrumental interference.

The response factor (RF) is defined as the ratio between the mass of the compound being analysed and the peak area of that compound in Formula (A.1).

$$f = A / M \quad (\text{A.1})$$

where

f is the response factor;

A is the peak area of a compound;

M is the mass of a compound.

The relative response factor (RRF) is calculated as the ratio between the RFs of two compounds – compound A and compound B – in Formula (A.2).

$$f_{A/B} = f_A / f_B \quad (\text{A.2})$$

where

$f_{A/B}$ is the relative response factor of compound A to compound B;

f_A is the response factor of compound A;

f_B is the response factor of compound B.

A substitute compound is used to calculate the RRF of each analyte. The RRF of the analyte is the ratio of the RF of the analyte to that of this compound (shown in Formula (A.3)) as compound B. Its role is the same as internal standards, to correct the response factor. However, it is not included in the test samples and is analysed before analysis of the test samples. The RF of each analyte is calculated from the RRF of the analyte and the RF of the substitute compound.

$$f_A = f_{A/B} \times f_B \quad (\text{A.3})$$

where

f_A is the response factor of compound A;

$f_{A/B}$ is the relative response factor of compound A to compound B;

f_B is the response factor of compound B, the substitute compound.

A.2 Reagents and materials

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

- a) blank polymer material from a pure source that does not contain the specific analytes and other compounds that can interfere with the analysis by peak overlapping or ion suppression;
- b) helium (purity greater than a volume fraction of 99,999 %);

NOTE High purity nitrogen (volume fraction of 99,999 % to 99,999 9 %) can be used as an alternative carrier gas in case helium is not available.

- c) calibrants;
- d) reference polymer materials: One contains approximately 100 mg/kg of analytes (TCEP) and the other 1 000 mg/kg;
- e) toluene for preparing the TCEP standard solution, GC grade or higher;
- f) THF for preparing the standard solution, GC grade or higher.

A.3 Apparatus

The following items shall be used for the analysis:

- a) analytical balance capable of measuring accurately to 0,000 01 g (0,01 mg);
- b) deactivated glass wool;
- c) deactivated sample cup; if a sample cup is re-used, analyte carry-over shall be confirmed by analysing without a sample;

NOTE Before a sample cup is re-used, it is baked out to prevent cross-contamination.

- d) a GC-MS equipped with a pyrolyser/thermal desorption accessory, a split/splitless inlet, and a programmable temperature-controlled oven. The mass spectrometer shall be able to perform selected ion monitoring (SIM) and total ion monitoring ("full scan"). The use of an auto-sampler is strongly recommended to ensure repeatability;
- e) a pyrolyser/thermal desorption unit that shall be capable of a temperature rise of 1 °C per minute to 100 °C per minute across a temperature range from 40 °C to 500 °C. The pyrolyser/thermal desorption sample cup shall be treated for chemical stability, be capable of accommodating both liquid and solid samples, and maintaining the interface between the pyrolyser/thermal desorption unit and the gas chromatograph inlet up to 400 °C;
- f) capillary column.

A liquid phase of 100 % dimethyl polysiloxane has been found suitable. The preferred column dimension length is 15 m, the internal diameter is 0,25 mm, and the film thickness is 0,05 µm.

A.4 Sampling

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

- a) cryogenic grinding or milling mill with liquid nitrogen (N₂) cooling;
- b) polymer sample preparation tools to cut or file polymers such as nipper, micro spatula, tweezers, cutter, file, and micro pincher;
- c) micro syringe or automated pipettes.

As described in IEC 62321-2, cryogenic grinding or milling with liquid nitrogen cooling shall be performed, unless otherwise indicated (e.g. "using a nipper") .

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

A.5 Procedure

A.5.1 General instructions for the analysis

The instrumentation validation should include testing potential cross-contaminations between sequential samples. Additional blanks or an inverted sequence of testing will help to identify cross-contamination.

The following general instructions shall be followed:

- After analysis of test samples with high analyte concentration, blank samples shall be analysed until the background level is decreased to a value equivalent to 30 mg/kg.

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

- In order to reduce blank values, ensure the cleanliness of all tools used in sample preparation.

A.5.2 Sample preparation

A.5.2.1 General

The sample preparation requires clean labware (e.g. cutter, tweezers) to avoid cross-contamination.

A.5.2.2 Polymer sample

- a) Place approximately 0,5 mg of the cut or powdered sample into a pre-weighed sample cup (Clause A.3 c)) using a micro spatula or tweezers (Clause A.3 h)).
- b) Record the total weight (Clause A.3 a)) of the cup (Clause A.3 c)) with the sample in it to the nearest 0,01 mg and record the sample weight by subtracting the weight of the sample cup (Clause A.3 c)) from the total weight.
- c) Place an appropriate amount of deactivated glass wool (Clause A.3 b)) into the sample cup (Clause A.3 c)) to ensure that the sample powder will not spill out.

A.5.2.3 Stock solution or reference polymer material

A reference polymer solution and standard mixture solution are recommended for calibration and sensitivity check. When the reference polymer materials are available, they shall be used for the calibration and sensitivity check. A thinly stretched reference polymer sheet or film would be particularly convenient.

- a) base polymer solution (such as PP and PS): 50 mg/ml in a suitable solvent such as THF or toluene;
- b) TCEP solution: 100 µg/ml in an organic solvent such as hexane or toluene;
- c) DEHP stock solution (substitute compound which is used to determine the RRF of each analyte): 100 µg/ml in organic solvents such as hexane or toluene;

A.5.3 Instrumental parameters

Different conditions can be necessary to optimize a specific Py/TD-GC-MS system to achieve effective separation of each substance and meet the quality control (QC) and method detection limit (MDL) requirements. The parameters given in Table A.1 have been found suitable and are provided as an example (see Table A.1). The total ion current chromatogram, mass chromatogram, and mass spectrum of TCEP are shown in Annex D. See Figure D.1 and Figure D.2.

Table A.1 – Measurement conditions of Py/TD-GC-MS

Pyrolyser				
Furnace temperature	200 °C, increase at a rate of 20 °C/min up to 300 °C, then increase at a rate of 5 °C/min up to 340 °C, and maintain for 1 min			
Interface temperature	300 °C (interface temperature control mode: manual)			
GC				
Column	100 % dimethyl polysiloxane, length 15 m; internal diameter 0,25 mm; film thickness 0,05 µm			
Injection port temperature	320 °C			
Column oven temperature	80 °C, increase at a rate of 20 °C/min up to 300 °C, and maintain for 5 min			
Injection mode	Split (split ratio: 1/50)			
Carrier gas	Helium, 1,5 ml/min, constant linear velocity			
MS				
Ion source temperature	230 °C			
Ionization method	Electron ionization (EI), 70 eV			
Monitoring mass ion (m/z)	Compound name	Quantification ion	Confirmation ion-1	Confirmation ion-2
	TCEP	249	205	
	DEHP	279	167	149
Scan range (m/z)	50 to 1 000			

A.5.4 Calibration

A.5.4.1 General

The RRF for TCEP shall be calculated from the RF of TCEP and that of the substitute compound. The selection of the substitute compound is critical in this method. DEHP is a preferred compound because it is thermally and chemically stable, especially in the Py/TD-GC-MS analysis process. If TCEP is used as the substitute compound, the calibration corresponds to a one-point calibration.

A.5.4.2 Determination of RRF

The RRF is determined for TCEP. If TCEP is used as a substitute compound, the RRF of TCEP becomes one.

The RRF can be continuously used by verifying the accuracy, moreover, when the accuracy is satisfied, the RRF which is determined by a different Py/TD-GC-MS system can be applied.

The procedure for the determination of the RRF using the solution is as follows:

- a) Prepare approximately 0,5 mg of sample (e.g. that of PS base polymer) which contains approximately 1 000 mg/kg of the analyte.
 - Inject 10 µl of PS solution (50 mg/ml) (A.5.2.2 a)) into the sample cup (Clause A.3 c)).
 - Inject 5 µl of TCEP stock solution (100 µg/ml) (A.5.2.2 b)) into the same sample cup (Clause A.3 c)).
 - Add and follow the sample drying procedure.
- b) Analyse the samples.
- c) Record the peak area.
- d) Calculate the RF of DEHP and RF of TCEP using Formula (A.4) and Formula (A.5), respectively.
- e) Calculate the RRF of TCEP using Formula (A.6).

A polymer reference material containing these analytes at a concentration of 1 000 mg/kg can be used as well as DEHP at a concentration of 1 000 mg/kg as a substitute compound sample.

- f) Analyse the reference polymer materials (A.5.2.1).
- g) Record the peak area.
- h) Calculate the RF of DEHP and RF of TCEP using Formula (A.4) and Formula (A.5), respectively.
- i) Calculate the RRF of TCEP using Formula (A.6).

$$f_{\text{DEHP}} = A_{\text{DEHP}} / M_{\text{DEHP}} \quad (\text{A.4})$$

$$F_{\text{A}} = A_{\text{A}} / M_{\text{A}} \quad (\text{A.5})$$

where

f_{DEHP} is the response factor of DEHP (mg^{-1});

F_{A} is the response factor of TCEP (mg^{-1});

A_{DEHP} is the peak area of DEHP;

A_{A} is the peak area of TCEP;

M_{DEHP} is the mass of DEHP (mg);

M_{A} is the mass of TCEP (mg).

When the reference polymer materials are available, use approximately 0,5 mg of the cut or powdered reference polymer material. Replace the mass of DEHP and that of the analyte in Formula (A.4) and Formula (A.5) with the following Formula (A.6) and Formula (A.7).

$$m_{\text{DEHP}} = M_{\text{R}} \times c_{\text{DEHP}} \times 10^{-6} \quad (\text{A.6})$$

$$m_{\text{A}} = M_{\text{R}} \times c_{\text{A}} \times 10^{-6} \quad (\text{A.7})$$

where

M_{R} is the mass of reference polymer material including DEHP and TCEP (mg);

c_{DEHP} is the concentration of DEHP (mg/kg);

c_{A} is the concentration of TCEP (mg/kg).

The RRF of TCEP to DEHP is calculated in Formula (A.8) as follows:

$$f_{\text{A/DEHP}} = f_{\text{A}} / f_{\text{DEHP}} \quad (\text{A.8})$$

where

$f_{\text{A/DEHP}}$ is the relative response factor of TCEP to DEHP;

f_{A} is the response factor of TCEP (mg^{-1});

f_{DEHP} is the response factor of DEHP (mg^{-1}).

A.6 Calculation of TCEP concentration

A.6.1 General

When DEHP is used as the substitute compound, it is analysed before the test sample analysis. The RF of TCEP is calculated from the RF of the substitute compound and the RRF of the analyte. The concentration of TCEP is calculated from the peak area and the RF of TCEP.

The final concentration of TCEP shall be determined.

A.6.2 Determination of RF of DEHP

A substitute compound sample is prepared and analysed before the test sample analysis to calculate the RF of TCEP.

- A reference polymer material containing the substitute compound (DEHP) at 1 000 mg/kg is recommended. Place approximately 0,5 mg of the cut or powdered reference polymer material into a sample cup (Clause A.3 c)) for the Py/TD-GC-MS.
- Calculate the response factor f_{DEHP} using Formula (A.4).

- c) If a reference polymer material is not available; the following procedure is also used to prepare alternative substitute compound samples. Inject 10 µl of PS solution (50 mg/ml) and 5 µl of the standard solution of DEHP (100 µg/ml) into the sample cup. Dry the solution at room temperature.

A.6.3 Calculation

A.6.3.1 Calculations of RF

The RF of TCEP is determined using Formula (A.9):

$$f_A = f_{A/DEHP} \times f_{DEHP} \quad (A.9)$$

where

$f_{A/DEHP}$ is the relative response factor of TCEP to DEHP;

f_A is the response factor of the analyte (mg^{-1});

f_{DEHP} is the response factor of DEHP (mg^{-1}).

A.6.3.2 Calculations of concentration

The final concentration of TCEP in the sample can be calculated by using Formula (A.10):

$$C_{\text{final}} = A_a \times \left(\frac{1}{f_a} \right) \times \left(\frac{1}{M_s} \right) \quad (A.10)$$

where

C_{final} is the concentration of TCEP in the sample in mg/kg;

A_a is the peak area of TCEP;

f_a is the response factor of TCEP (mg^{-1});

M_s is the mass of the sample (kg).

Annex B (informative)

Examples of chromatograms and mass spectrum by GC-MS

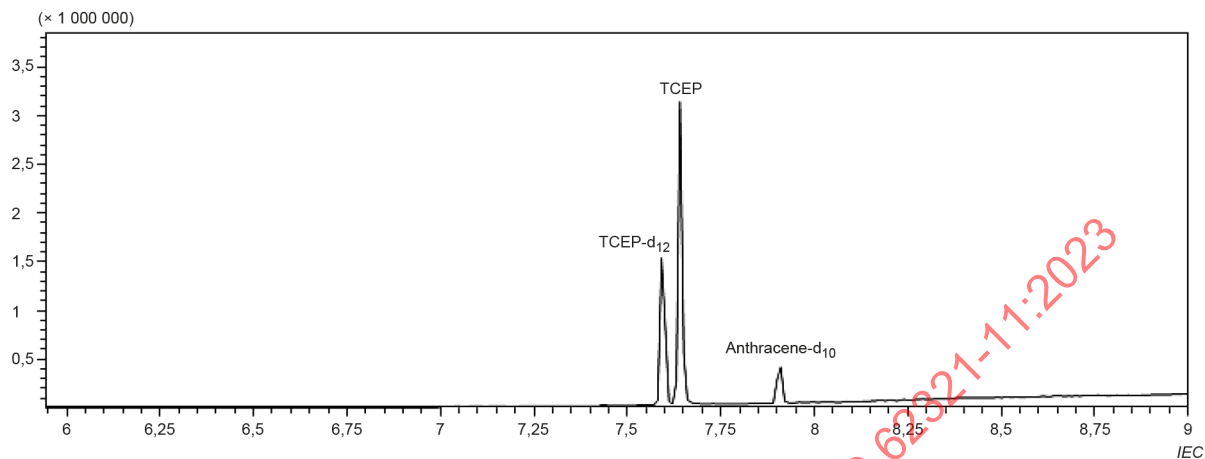


Figure B.1 – Gas chromatogram of TCEP, TCEP-d₁₂, and anthracene-d₁₀

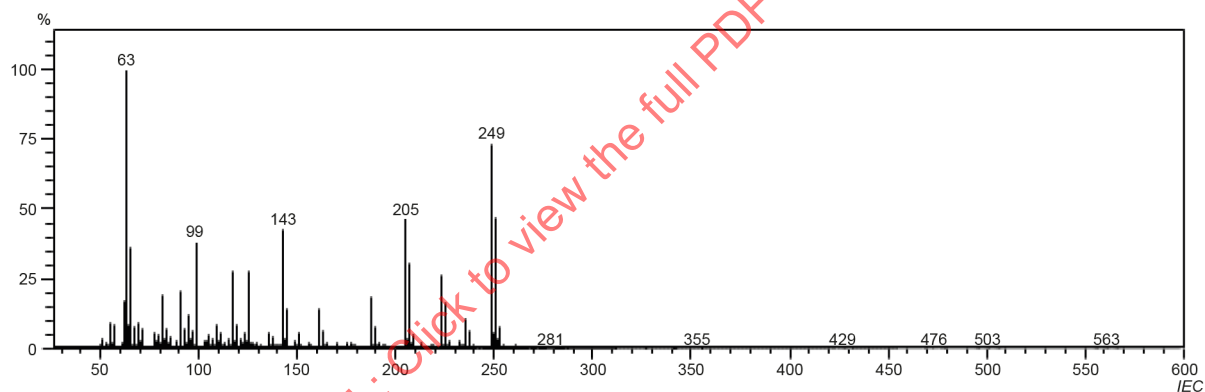


Figure B.2 – Mass spectrum of TCEP by GC-MS

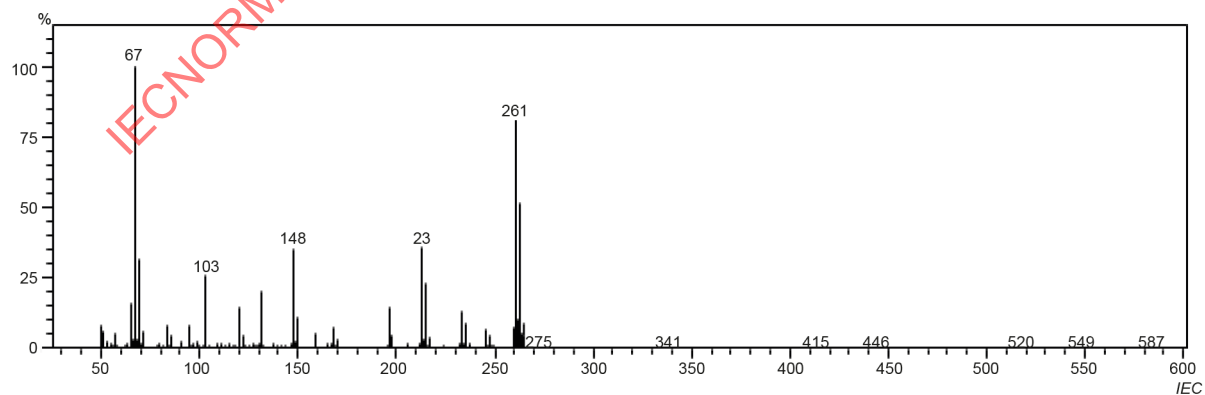


Figure B.3 – Mass spectrum of TCEP-d₁₂ by GC-MS

Annex C (informative)

Examples of chromatograms and mass spectrum by LC-MS

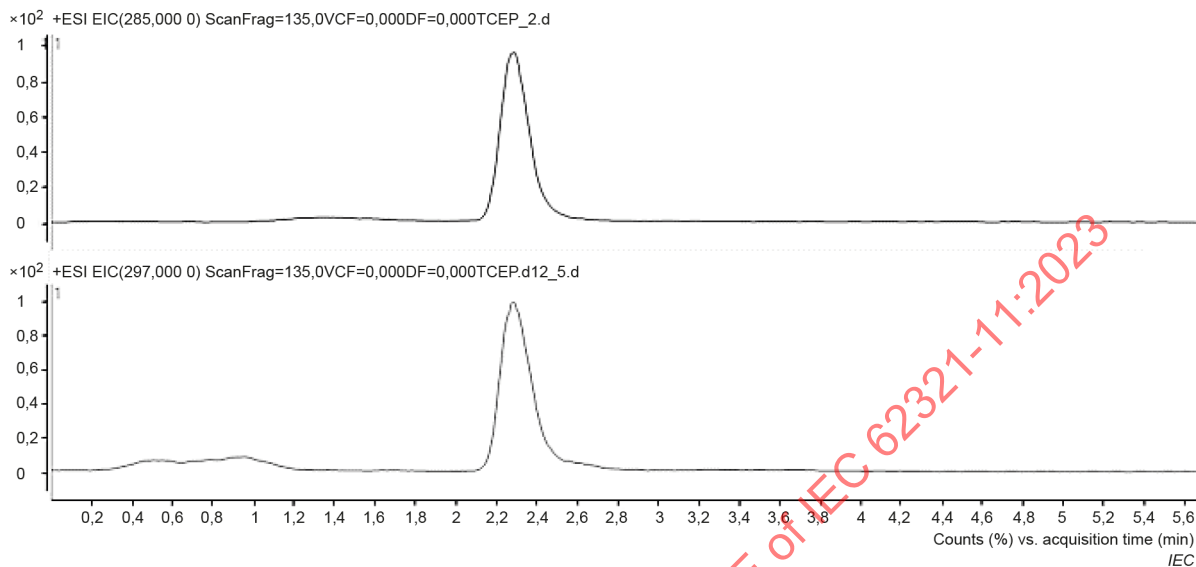


Figure C.1 – Liquid chromatogram of TCEP and TCEP-d₁₂

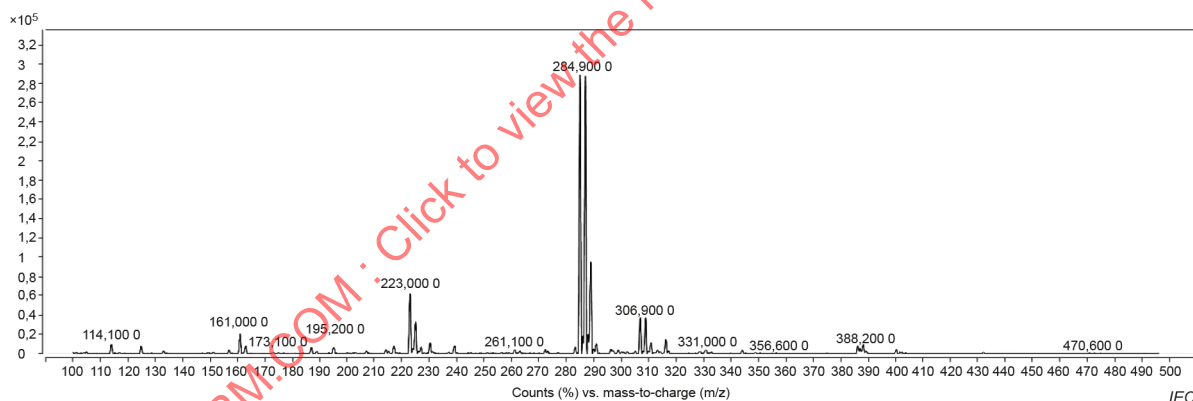


Figure C.2 – Mass spectrum of TCEP by LC-MS

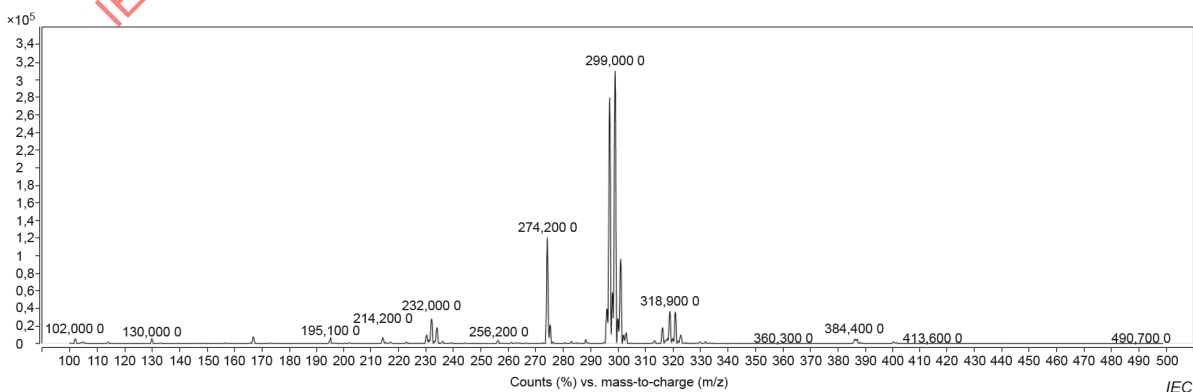


Figure C.3 – Mass spectrum of TCEP-d₁₂ by LC-MS

Annex D (informative)

Examples of chromatograms and mass spectrum by Py-TD-GC-MS

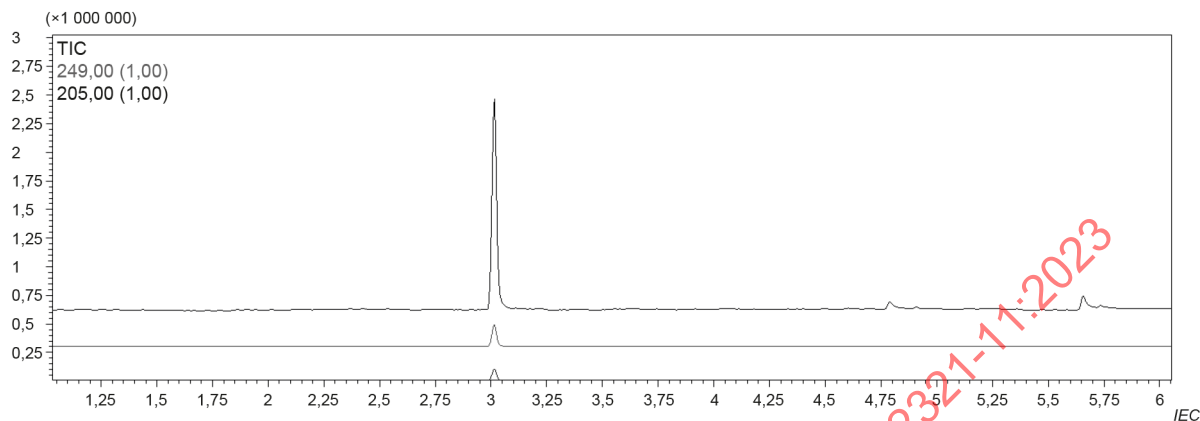


Figure D.1 – Total ion current chromatogram of TCEP by Py-TD-GC-MS

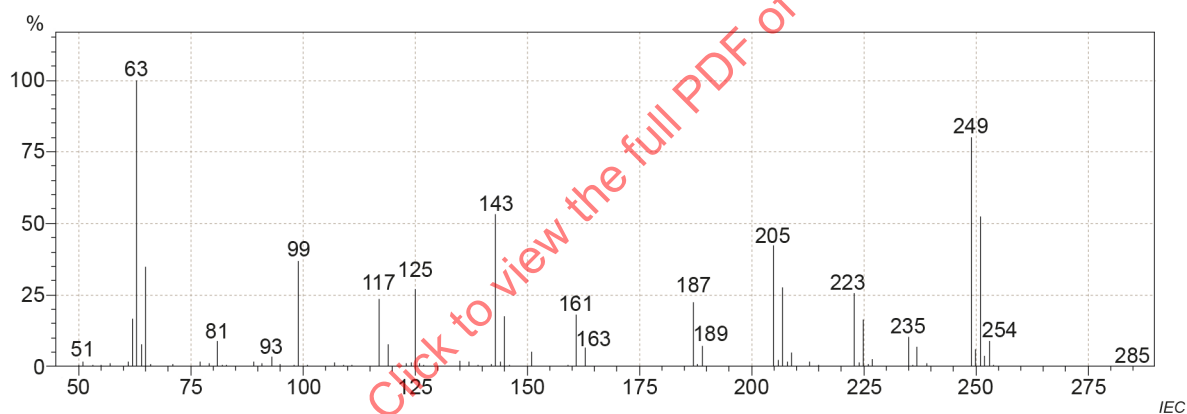


Figure D.2 – Mass spectrum of TCEP by Py-TD-GC-MS

Bibliography

- [1] ECHA's decision ED/68/2009, available at the following address (viewed 2023-08-02):
<https://www.echa.europa.eu/documents/10162/78d8ecfd-5e83-4299-9f16-15681ee11bbb>
- [2] Regulation (EC) No 1907/2006 ANNEX XVI, available at the following address (viewed 2023-08-02):
<https://osha.europa.eu/en/legislation/directives/regulation-ec-no-1907-2006-of-the-european-parliament-and-of-the-council>
- [3] ISO 472:2013, *Plastics – Vocabulary*
- [4] ISO 1382:2020, *Rubber – Vocabulary*

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-11:2023

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-11:2023

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	40
INTRODUCTION.....	42
1 Domaine d'application	43
2 Références normatives	43
3 Termes, définitions et abréviations	43
3.1 Termes et définitions	43
3.2 Abréviations.....	44
4 Principe	45
5 Réactifs et matériaux.....	45
6 Appareils	46
6.1 Méthode GC-MS	46
6.2 Méthode LC-MS	47
7 Échantillonnage.....	47
8 Procédure.....	47
8.1 Instructions générales pour l'analyse	47
8.2 Préparation de l'échantillon.....	48
8.2.1 Généralités	48
8.2.2 Méthode GC-MS	48
8.2.3 Méthode LC-MS.....	49
8.3 Paramètres de l'instrument	50
8.3.1 Méthode GC-MS	50
8.3.2 Méthode LC-MS.....	52
8.4 Étalons	53
8.5 Étalonnage	53
8.5.1 Généralités	53
8.5.2 Solution mère de TCEP et de succédané (100 µg/ml)	53
8.5.3 Solution étalon interne (100 µg/ml d'anthracène-d ₁₀)	53
8.5.4 Solutions étalons	53
9 Calcul de la concentration en TCEP	55
10 Précision	57
10.1 Méthode GC-MS	57
10.2 Méthode LC-MS	57
11 Assurance qualité et contrôle de la qualité.....	58
11.1 Généralités	58
11.2 Méthode GC-MS	58
11.2.1 Performances	58
11.2.2 Limite de détection de la méthode et limite de déclaration	60
11.3 Méthode LC-MS	60
11.3.1 Performances	60
11.3.2 Limite de détection de la méthode et limite de déclaration	61
12 Rapport d'essai	61
Annexe A (informative) Détermination du phosphate de tris(2-chloroéthyle) (TCEP) dans les plastiques par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse à l'aide d'un pyrolyseur/accessoire de désorption thermique (Py-TD-GC-MS)	62
A.1 Principe	62

A.2	Réactifs et matériaux	63
A.3	Appareils	63
A.4	Échantillonnage	64
A.5	Procédure	64
A.5.1	Instructions générales pour l'analyse	64
A.5.2	Préparation de l'échantillon	65
A.5.3	Paramètres de l'instrument	65
A.5.4	Étalonnage	66
A.6	Calcul de la concentration en TCEP	68
A.6.1	Généralités	68
A.6.2	Détermination du RF du DEHP	68
A.6.3	Calcul	69
Annexe B (informative)	Exemples de chromatogrammes et de spectres de masse par GC-MS	70
Annexe C (informative)	Exemples de chromatogrammes et de spectres de masse par LC-MS	71
Annexe D (informative)	Exemples de chromatogrammes et de spectres de masse par Py-TD-GC-MS	72
Bibliographie		73
Figure B.1	– Chromatogramme en phase gazeuse du TCEP, du TCEP-d ₁₂ et de l'anthracène-d ₁₀	70
Figure B.2	– Spectre de masse du TCEP par GC-MS	70
Figure B.3	– Spectre de masse du TCEP-d ₁₂ par GC-MS	70
Figure C.1	– Chromatogramme en phase liquide du TCEP et du TCEP-d ₁₂	71
Figure C.2	– Spectre de masse du TCEP par LC-MS	71
Figure C.3	– Spectre de masse du TCEP-d ₁₂ par LC-MS	71
Figure D.1	– Chromatogramme du courant ionique total de TCEP par Py-TD-GC-MS	72
Figure D.2	– Spectre de masse du TCEP par Py-TD-GC-MS	72
Tableau 1	– Conditions de mesure par GC-MS	50
Tableau 2	– Masses de référence pour la quantification du TCEP	51
Tableau 3	– Conditions de mesure par LC-MS	52
Tableau 4	– Solution d'étalonnage du TCEP avec étalon interne – Concentration estimée de la solution d'échantillon de TCEP de 0,1 µg/ml et plus	54
Tableau 5	– Solution d'étalonnage du TCEP avec étalon interne – Concentration estimée de la solution d'échantillon de TCEP inférieure à 0,1 µg/ml	54
Tableau 6	– Répétabilité et reproductibilité IIS 11 (GC-MS)	57
Tableau 7	– Répétabilité et reproductibilité IIS 11 (LC-MS)	58
Tableau A.1	– Conditions de mesure par Py/TD-GC-MS	66

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES
DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –****Partie 11: Phosphate de tris(2-chloroéthyle) (TCEP) dans les plastiques
par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)
et chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse (LC-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'IEC attire l'attention sur le fait que la mise en application du présent document peut entraîner l'utilisation d'un ou de plusieurs brevets. L'IEC ne prend pas position quant à la preuve, à la validité et à l'applicabilité de tout droit de brevet revendiqué à cet égard. À la date de publication du présent document, l'IEC n'avait pas reçu notification qu'un ou plusieurs brevets pouvaient être nécessaires à sa mise en application. Toutefois, il y a lieu d'avertir les responsables de la mise en application du présent document que des informations plus récentes sont susceptibles de figurer dans la base de données de brevets, disponible à l'adresse <https://patents.iec.ch>. L'IEC ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets.

L'IEC 62321-11 a été établie par le comité d'études 111 de l'IEC: Normalisation environnementale pour les produits et les systèmes électriques et électroniques, en collaboration avec le sous-comité SC 5 de l'ISO: Propriétés physicochimiques, du comité technique 61 de l'ISO: Plastiques. Il s'agit d'une Norme internationale.

Elle est publiée comme norme double logo.

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

Projet	Rapport de vote
111/723/FDIS	111/735A/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.

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

Une liste de toutes les parties de la série IEC 62321, publiées sous le titre général *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques*, se trouve sur le site web de l'IEC.

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

- reconduit,
- supprimé, ou
- révisé.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-11:2023

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 (comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et les diphényléthers polybromés (PBDE)) dans les produits électrotechniques est une source de préoccupation dans la législation régionale en vigueur et en cours d'élaboration.

L'objet de la série IEC 62321 est par conséquent de fournir, à une échelle mondiale et de manière cohérente, des méthodes d'essai qui permettent à l'industrie électrotechnique de déterminer les niveaux de certaines substances, sources de préoccupation, dans les produits électrotechniques.

La première édition de l'IEC 62321-11 introduit un nouveau sujet qui couvre la phosphate de tris(2-chloroéthyle) (TCEP) dans la série IEC 62321.

Le TCEP est un retardateur de flamme halogéné à base de phosphore qui peut être déclaré comme substance extrêmement préoccupante (SVHC, *Substance of Very High Concern*), puisqu'il a été classé comme toxique pour la reproduction en catégorie 2 (R60) et a été inscrit sur la liste des substances candidates à l'autorisation le 13 janvier 2010 conformément à la décision ED/68/2009 de l'ECHA [1]¹ et au règlement (CE) n° 1907/2006, ANNEXE XVI [2].

Le TCEP est utilisé comme retardateur de flamme dans les plastiques tels que le polyester et la mousse de polyuréthane, et comme plastifiant dans le polychlorure de vinyle. Le TCEP est en outre utilisé en remplacement des retardateurs de flamme bromés qui ont été soumis à des restrictions. Aucune norme d'essai applicable n'existe pour l'analyse du TCEP dans les plastiques.

En conséquence, des critères d'analyse ont été établis par le groupe de travail commun SC 5 du comité d'études 111 de l'IEC et du comité technique 61 de l'ISO pour l'établissement conjoint d'une Norme internationale à double logo ISO et IEC, afin de fournir aux industriels une méthode d'essai qui leur permette de déterminer les concentrations de TCEP dans les plastiques.

AVERTISSEMENT – Il convient que les personnes qui utilisent le présent document aient une bonne connaissance des pratiques normales de laboratoire. Le présent document ne prétend pas aborder tous les problèmes de sécurité éventuels associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de mettre en place les pratiques adéquates de sécurité et de santé, mais aussi d'assurer la conformité avec les conditions réglementaires nationales.

¹ Les chiffres entre crochets renvoient à la Bibliographie.

DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –

Partie 11: Phosphate de tris(2-chloroéthyle) (TCEP) dans les plastiques par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) et chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse (LC-MS)

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC 62321 spécifie deux techniques différentes pour la détermination du phosphate de tris(2-chloroéthyle) (TCEP) dans les plastiques, à savoir la méthode GC-MS et la méthode LC-MS, qui s'appliquent toutes les deux pour une analyse quantitative.

Ces deux techniques s'appliquent aux matériaux en polyuréthane, en polychlorure de vinyle et en polyéthylène qui contiennent entre 200 mg/kg et 2 000 mg/kg de TCEP.

Ces méthodes d'essai ne s'appliquent pas aux matières plastiques dont la température de mise en œuvre est supérieure à 230 °C.

La technique de GC-MS à l'aide d'un pyrolyseur/accessoire de désorption thermique (Py/TD-GC-MS) est décrite à l'Annexe A et peut être utilisée pour la détection du TCEP dans les plastiques.

NOTE La décomposition thermique du TCEP commence à environ 230 °C. Les types de polymères dont la température de mise en œuvre sous forme plastique (granulés, pièces moulées ou feuilles, par exemple) ne dépasse pas la température de décomposition peuvent contenir du TCEP.

2 Références normatives

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

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

IEC 62321-2:2021, *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques – Partie 2: Démontage, défabrication et préparation mécanique de l'échantillon*

3 Termes, définitions et abréviations

3.1 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

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

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

3.1.1

détection

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

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

3.1.2

plastique

matière qui contient, comme ingrédient essentiel, un haut polymère et qui, à une certaine étape de sa transformation en produit fini, peut être mise en forme par fluage

Note 1 à l'article: Les élastomères, qui sont également mis en forme par fluage, ne sont pas considérés comme des plastiques.

Note 2 à l'article: Cette note ne concerne pas le texte français.

[SOURCE: ISO 472:2013 [3], 2.702]

3.1.3

polymère

substance composée de molécules caractérisées par la répétition multiple d'une ou plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (unités constitutives) liées les unes aux autres en quantité suffisante pour conférer une rémanence de propriétés qui ne varient pas d'une manière notable par addition ou retrait d'une ou quelques unités constitutives

[SOURCE: ISO 1382:2020 [4], 3.369]

3.1.4

témoin

essai qui respecte les mêmes procédures et conditions que l'essai sur prélèvements sans prélèvement et qui permet de quantifier la contamination lors de l'essai

3.2 Abréviations

ACN	acétonitrile
API-ES (Atmospheric Pressure Ionization-ElectroStatic)	ionisation à pression atmosphérique-par électronébulisation
BSA	N,O-bis(triméthylsilyl)acétamide
BSTFA	N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide
CCC (Continuing Calibration Check standard)	étalon de vérification continue de l'étalonnage
<i>D</i>	facteur de dilution
DEHP (Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate)	phtalate de bis(2-éthylhexyle)
DMDCS	diméthylchlorosilane
EI (Electron Ionization)	ionisation par impact électronique
GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)	chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
HPLC (High-Performance Liquid Chromatography)	chromatographie liquide à haute performance
ID (Internal Diameter)	diamètre intérieur

IIS (International Interlaboratory Study)	étude internationale interlaboratoire
IS (Internal Standard)	étalon interne
LC-MS (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry)	chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse
LOD (Limit Of Detection)	limite de détection
MDL (Method Detection Limit)	limite de détection de la méthode
MS (Mass Spectrometry)	spectrométrie de masse
PBB (PolyBrominated Biphenyl)	diphényle polybromé
PBDE (polybrominated diphenyl ether)	diphényl'éther polybromé
PE	polyéthylène
PS	polystyrène
PTFE	polytétrafluoroéthylène
PUR	polyuréthane
PVC (Polyvinyl Chloride)	polychlorure de vinyle
Py/TD-GC-MS	chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse à l'aide d'un pyrolyseur/accessoire de désorption thermique
QC (Quality Control)	contrôle de la qualité
RF (Response Factor)	facteur de réponse
RRF (Relative Response Factor)	facteur de réponse relatif
RSD (Relative Standard Deviation)	écart-type relatif
SIM (Single/Selected Ion Monitoring)	détection d'ions sélectionnés
TCEP (Tris(2-ChloroEthyl) Phosphate)	phosphate de tris(2-chloroéthyle)
TD (Thermal Desorption)	désorption thermique
THF	tétrahydrofurane
TICS (Tentatively Identified CompoundS)	composés provisoirement identifiés

4 Principe

Les échantillons sont dissous dans le THF et la matrice polymère est séparée par précipitation à l'aide de méthanol; le TCEP est déterminé de façon quantitative et qualitative par GC-MS ou par LC-MS.

5 Réactifs et matériaux

Tous les produits chimiques sont de qualité analytique, sauf indication contraire.

- TCEP (phosphate de tris(2-chloroéthyle)): n° CAS 115-96-8 (d'une pureté supérieure à une fraction massique de 98 %).
- THF (de qualité GC ou supérieure, supérieure à 99,9 %).
- n-Hexane (de qualité GC ou supérieure, supérieure à 98,5 %).
- méthanol (de qualité GC ou supérieure, supérieure à 99,9 %).

- e) solvant mélangé (THF mélangé à du méthanol, le rapport THF/méthanol étant de 1/4).
- f) hélium (d'une pureté supérieure à une fraction volumique de 99,999 %).
- g) étalons; matériaux de référence pour le TCEP (d'une pureté supérieure à 98 %).
- h) étalons succédané et interne:
 - l'étalon succédané est utilisé pour surveiller le recouvrement des analytes conformément au 8.2.2.1 et au 8.2.3.1, par exemple TCEP-d₁₂;
 - l'étalon interne est utilisé pour corriger les erreurs d'injection conformément au 8.2.2.1 et au 8.2.3.1, par exemple anthracène-d₁₀.

Les étalons sont acceptables en cas d'utilisation d'un spectromètre de masse de type quadripolaire. Un spectromètre de masse de haute résolution nécessite l'utilisation d'autres substances étalons appropriées avec une masse et un temps d'élution similaires à ceux de l'analyte.

6 Appareils

6.1 Méthode GC-MS

Les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

- a) balance d'analyse avec une exactitude de mesure de 0,0001 g;
- b) broyeur cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide;
- c) bain d'ultrasons;
- d) flacons volumétriques de 1 ml, 5 ml, 10 ml, 50 ml et 100 ml;
- e) extracteurs de Soxhlet:
 - extracteurs de Soxhlet de 30 ml;
 - ballon à fond arrondi de 250 ml;
 - bouchon rodé NS 29/32;
 - condenseur de Dimroth NS 29/32;
 - pierres d'évaporation (perles de verre ou anneaux de Raschig, par exemple);
- f) cartouche d'extraction en cellulose, d'une contenance de 30 ml, d'un ID de 22 mm et d'une hauteur de 80 mm;
- g) laine de verre pour cartouche d'extraction;
- h) enveloppes de chauffage pour ballon à fond arrondi de 250 ml;
- i) entonnoirs en verre;
- j) feuille d'aluminium;
- k) anneaux de liège;
- l) disque filtrant pour seringue en PTFE de 0,45 µm;
- m) seringue à graduation en microlitres ou pipettes automatiques;
- n) pipettes Pasteur;
- o) fioles à échantillon de 2 ml et bouchon vissé avec un joint en PTFE ou, en fonction du système analytique, un récipient à échantillon comparable;
- p) miniagitateur, appelé mélangeur ou agitateur vortex;
- q) doublure à injecteur désactivée pour GC-MS;
- r) chromatographe en phase gazeuse-spectromètre de masse, injecteur avec division d'entrée/sans division d'entrée et four à température programmable. Le spectromètre de masse doit être en mesure de procéder à une détection d'ions sélectionnés (SIM) et à un balayage complet à courant ionique total. La chambre d'ionisation doit être traitée pour

assurer sa stabilité chimique et contrôlée à 230 °C. L'énergie de 70 eV doit être appliquée en mode d'ionisation par impact électronique (EI);

s) colonne capillaire;

Une phase liquide de 100 % diméthylpolysiloxane ou 5 % diphényle, 95 % diméthylpolysiloxane s'avère appropriée. La longueur préférentielle de la colonne est de 30 m, le diamètre intérieur de 0,25 mm et l'épaisseur de film de 0,25 µm;

t) fiole ambrée de 50 ml;

u) évaporateur rotatif sous vide;

v) échantillonneur automatique.

L'utilisation d'un échantillonneur automatique est recommandée pour assurer la répétabilité.

6.2 Méthode LC-MS

Les éléments a) à p) du 6.1 ainsi que les éléments suivants doivent être utilisés pour l'analyse:

a) système HPLC (chromatographe en phase liquide à haute performance) équipé d'un détecteur spectrométrique de masse.

L'utilisation d'un échantillonneur automatique est recommandée pour assurer la répétabilité.

b) pompe;

c) four à colonne;

d) phase stationnaire: C₁₈, de dimensions 150 mm × 2,1 mm et d'une épaisseur de film de 5 µm ou équivalente.

7 Échantillonnage

Il est recommandé de procéder à une découpe manuelle ou à un broyage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide, conformément à l'IEC 62321-2:2021.

L'échantillon doit être broyé assez finement pour obtenir un diamètre de 500 µm. Le broyage cryogénique avec refroidissement par de l'azote liquide est fortement recommandé. Les matériaux polymères de référence doivent également être broyés de la même manière.

Si le broyeur ne peut pas être utilisé, l'échantillon doit être découpé pour obtenir des dimensions d'environ 2 mm × 2 mm.

NOTE En ce qui concerne les matières plastiques composites constituées de plus d'un matériau qui ne peuvent pas être séparées mécaniquement, la concentration en TCEP ne peut être déterminée que pour le matériau composite, comme l'élément plastique duquel provient le TCEP ne peut pas être identifié avec certitude.

8 Procédure

8.1 Instructions générales pour l'analyse

Il convient que la validation des instruments comprenne l'essai des éventuelles contaminations croisées entre échantillons en séquence. Des témoins supplémentaires ou une séquence d'essais inversée facilitent l'identification d'une contamination croisée.

Pour diminuer les valeurs témoins, s'assurer de la propreté de tout le matériel en verre et désactiver la laine de verre (voir 6.1 g)) en l'exposant à une température de 450 °C pendant au moins 30 min. Pour éviter la décomposition du TCEP par exposition à la lumière UV lors de l'extraction et de l'analyse, du matériel en verre brun ou ambré doit être utilisé.

Si la quantité de TCEP dans l'échantillon est bien au-dessus de la plage de 0,1 %, il est nécessaire d'effectuer l'analyse en ajustant la taille de l'échantillon ou en répétant l'analyse à l'aide d'un extrait dilué de manière appropriée avant d'ajouter l'étalon interne.

Après l'analyse d'échantillons d'essai avec une concentration élevée d'analyte, des échantillons témoins doivent être analysés tant que le niveau de fond n'a pas diminué à moins de 30 mg/kg. Pour limiter les valeurs témoins, s'assurer de la propreté de tous les outils utilisés dans la préparation des échantillons.

Un matériau polymère témoin ou une coupelle à échantillon témoin est utilisé(e) pour l'analyse de l'échantillon témoin.

8.2 Préparation de l'échantillon

8.2.1 Généralités

La préparation de l'échantillon nécessite des accessoires en verre propres (par exemple, des éléments à usage unique) pour éviter une contamination croisée. La méthode d'extraction est choisie d'après la solubilité de l'échantillon de polymère dans le THF.

8.2.2 Méthode GC-MS

8.2.2.1 Solution mère

La solution mère suivante doit être préparée:

- a) étalon succédané pour surveiller le recouvrement de l'analyte (TCEP-d₁₂, par exemple): 1 000 µg/ml dans un solvant;

NOTE 1 Le solvant est du THF ou du n-hexane, selon la méthode d'extraction.

- b) étalon interne pour corriger une erreur d'injection (anthracène-d₁₀, par exemple): 10 µg/ml ou 100 µg/ml dans un solvant.

NOTE 2 Le solvant est du méthanol ou du n-hexane, selon la méthode d'extraction.

8.2.2.2 Extraction par sonication pour polymère soluble

Pour un échantillon de polymère soluble tel que du PUR ou du PVC, la procédure suivante doit être appliquée:

- a) peser 200 mg ± 10 mg d'échantillon et le transvaser dans une fiole de 50 ml (6.1 t)). Enregistrer le poids à 0,1 mg près. D'autres quantités peuvent être utilisées pour des échantillons dont les concentrations en TCEP sont potentiellement très faibles ou très élevées, la quantité maximale d'échantillon étant toutefois de 500 mg. Transvaser 10 ml de THF et 10 µl d'étalon succédané (8.2.2.1 a)) dans la fiole de 50 ml (6.1 t));
- b) fermer la fiole de 50 ml qui contient l'échantillon en serrant bien le bouchon (6.1 t)). Un petit morceau de ruban adhésif peut être utilisé pour empêcher le bouchon de se desserrer sous l'effet des vibrations;
- c) placer la fiole de 50 ml (6.1 t)) dans un bain d'ultrasons (6.1 c)) à 60 °C et la soumettre à sonication pendant 60 min;
- d) laisser la fiole de 50 ml (6.1 t)) refroidir à température ambiante, (20 ± 5) °C;
- e) ajouter 40 ml de méthanol (Article 5 d)), goutte à goutte, dans la fiole de 50 ml (6.1 t)) et bien mélanger pour précipiter la matrice d'échantillon. Il convient de conserver pendant 30 min à température ambiante la solution extraite obtenue ;
- f) filtrer la solution à travers un filtre à membrane en PTFE de 0,45 µm;
- g) transvaser 1 ml du filtrat dans une fiole de 2 ml (6.1 o)) et ajouter 10 µl d'étalon interne (8.2.2.1 b)) dans la fiole de 2 ml (6.1 o));
- h) fermer la fiole de 2 ml (6.1 o)) avec un joint recouvert de PTFE et bien agiter.

8.2.2.3 Extraction au Soxhlet pour polymère insoluble

La procédure suivante doit être appliquée pour les échantillons autres que du PUR et du PVC:

- a) pour nettoyer les extracteurs de Soxhlet (6.1 e)), une extraction préalable de 2 h est effectuée avec 100 ml de n-hexane (Article 5 c)). Le solvant de lavage est éliminé après le nettoyage;
- b) transvaser 200 mg $\pm$ 10 mg de l'échantillon dans des cartouches d'extraction en cellulose (6.1 f)) pour l'extraction au Soxhlet. Enregistrer la masse à 0,1 mg près. D'autres quantités peuvent être utilisées pour des échantillons dont les concentrations en TCEP sont potentiellement très faibles ou très élevées, la quantité maximale d'échantillon étant toutefois de 500 mg;
- c) transvaser l'échantillon dans la cartouche d'extraction (6.1 f)) au moyen d'un entonnoir (6.1 i)). Pour assurer un transfert quantitatif, il convient de rincer l'entonnoir (6.1 i)) avec environ 10 ml de n-hexane (Article 5 c));
- d) 10 μ l d'étalon succédané (8.2.2.1 a)) sont ajoutés;
- e) couvrir la cartouche (6.1 f)) avec la laine de verre (6.1 g)) pour empêcher l'échantillon de flotter;
- f) 100 ml de n-hexane (Article 5 c)) sont utilisés pour l'extraction sous reflux. Extraire l'échantillon pendant au moins 6 h à raison de 6 cycles/h à 8 cycles/h. Couvrir le ballon avec une feuille d'aluminium pendant l'extraction. Il est recommandé de maintenir la température d'évaporation au-dessous de 68 °C;
- g) après 6 h de reflux, concentrer l'extract à moins de 40 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide (6.1 u)) ou d'un procédé similaire;
- h) transvaser la solution concentrée dans un flacon volumétrique de 50 ml (6.1 d)). Rincer le ballon d'évaporation avec une petite quantité de n-hexane (Article 5 c)) et remplir le flacon volumétrique de 50 ml (6.1 d)). Diluer avec du n-hexane (Article 5 c)) à 50 ml;
- i) filtrer la solution à travers un disque filtrant pour seringue en PTFE de 0,45 μ m (6.1 l));
- j) transvaser 1 ml du filtrat dans une fiole de 2 ml (6.1 o)) et ajouter 10 μ l d'étalon interne (8.2.2.1 b)) dans la fiole (6.1 o));
- k) fermer la fiole (6.1 o)) avec un joint recouvert de PTFE et bien agiter.

8.2.3 Méthode LC-MS

8.2.3.1 Solution mère

La solution mère suivante doit être préparée:

- a) étalon succédané pour surveiller le recouvrement de l'analyte (TCEP-d₁₂, par exemple): 1 000 μ g/ml dans un solvant.

NOTE Le solvant est du THF ou du n-hexane, selon la méthode d'extraction.

8.2.3.2 Extraction par sonication pour polymère soluble

Pour un échantillon de polymère soluble tel que du PUR ou du PVC, la procédure suivante doit être appliquée:

- a) peser 200 mg $\pm$ 10 mg d'échantillon et le transvaser dans une fiole de 50 ml (6.1 t)). Enregistrer le poids à 0,1 mg près. D'autres quantités peuvent être utilisées pour des échantillons dont les concentrations en TCEP sont potentiellement très faibles ou très élevées, la quantité maximale d'échantillon étant toutefois de 500 mg;
- b) transvaser 10 ml de THF et 10 μ l d'étalon succédané (8.2.2.1 a)) dans la fiole de 50 ml (6.1 t));
- c) fermer la fiole de 50 ml qui contient l'échantillon en serrant bien le bouchon (6.1 t)). Un petit morceau de ruban adhésif peut être utilisé pour empêcher le bouchon de se desserrer sous l'effet des vibrations;
- d) placer la fiole de 50 ml (6.1 t)) dans un bain d'ultrasons à 60 °C et la soumettre à sonication pendant 60 min;
- e) laisser la fiole de 50 ml (6.1 t)) refroidir à température ambiante, (20 $\pm$ 5) °C;

- f) ajouter 40 ml de méthanol (Article 5 d)), goutte à goutte, dans la fiole de 50 ml (6.1 t)) et bien mélanger pour précipiter la matrice d'échantillon. Conserver pendant 30 min à température ambiante la solution extraite obtenue;
- g) filtrer la solution à travers un filtre à membrane en PTFE de 0,45 µm;
- h) transvaser 1 ml du filtrat dans une fiole de 2 ml (6.1 o));
- i) fermer la fiole de 2 ml (6.1 o)) avec un joint recouvert de PTFE et bien agiter.

8.2.3.3 Extraction au Soxhlet pour polymère insoluble

La procédure suivante doit être appliquée pour les échantillons autres que du PUR et du PVC:

- a) pour nettoyer les extracteurs de Soxhlet (6.1 e)), une extraction préalable de 2 h est effectuée avec 100 ml de n-hexane (Article 5 c)). Le solvant de lavage est éliminé après le nettoyage;
- b) transvaser 200 mg ± 10 mg de l'échantillon dans des cartouches d'extraction en cellulose (6.1 f)) pour l'extraction au Soxhlet. Enregistrer la masse à 0,1 mg près. D'autres quantités peuvent être utilisées pour des échantillons dont les concentrations en TCEP sont potentiellement très faibles ou très élevées, la quantité maximale d'échantillon étant toutefois de 500 mg;
- c) transvaser l'échantillon dans la cartouche d'extraction (6.1 f)) au moyen d'un entonnoir (6.1 i)). Pour assurer un transfert quantitatif, il convient de rincer l'entonnoir (6.1 i)) avec environ 10 ml de n-hexane (Article 5 c));
- d) 10 µl d'étalon succédané (8.2.3.1 a)) sont ajoutés;
- e) couvrir la cartouche (6.1 f)) avec la laine de verre (6.1 g)) pour empêcher l'échantillon de flotter;
- f) 100 ml de n-hexane (Article 5 c)) sont utilisés pour l'extraction sous reflux. Extraire l'échantillon pendant au moins 6 h à raison de 6 cycles/h à 8 cycles/h. Couvrir le ballon avec une feuille d'aluminium pendant l'extraction;
- g) après 6 h de reflux, concentrer l'extrait à moins de 5 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide (6.1 u)) ou d'un procédé similaire;
- h) transvaser la solution concentrée dans un flacon volumétrique de 50 ml (6.1 d)). Rincer le ballon d'évaporation avec une petite quantité de méthanol (Article 5 d)) et remplir le flacon volumétrique de 50 ml (6.1 d)). Diluer avec du méthanol (Article 5 d)) à 50 ml. Le solvant doit être transformé en méthanol par dilution de sorte que le solvant soit le même que pour la phase mobile de la LC-MS;
- i) filtrer la solution à travers un filtre à membrane en PTFE de 0,45 µm;
- j) transvaser 1 ml du filtrat dans une fiole de 2 ml (6.1 o));
- k) fermer la fiole (6.1 o)) avec un joint recouvert de PTFE et bien agiter.

8.3 Paramètres de l'instrument

8.3.1 Méthode GC-MS

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système GC-MS spécifique de manière à obtenir une séparation effective du TCEP et satisfaire aux exigences en matière de contrôle de la qualité et de limite de détection.

Les paramètres indiqués dans le Tableau 1 et le Tableau 2 ont été jugés appropriés et sont fournis à titre d'exemple.

Tableau 1 – Conditions de mesure par GC-MS

GC	
Volume d'injection	1,0 µl

Colonne	Non polaire (polymère phénylarylène équivalent à 5 % de diphényle diméthylepolysiloxane) Longueur 30 mètres; diamètre intérieur 0,25 mm; épaisseur de film 0,25 µm
Doublure de l'injecteur	4 mm, en verre, à cône unique, avec de la laine de verre (désactivée) disposée au fond
Température de l'accès d'injection	270 °C
Température de la colonne	110°C pendant 2 min, puis augmenter à une vitesse de 15 K/min jusqu'à atteindre 150°C, puis augmenter à une vitesse de 30K/min jusqu'à atteindre 320°C et maintenir la température pendant 5 min
Mode d'injection	Avec division (10:1)
Gaz vecteur	Hélium (5 f)), 1 ml/min, débit constant
Ligne de transfert	320 °C
MS	
Température de la source d'ions	230 °C
ionisation par impact électronique (EI)	70 eV
Quad	150 °C
Temps de séjour	50 ms
Plage de balayage (m/z)	50 à 500

La doublure désactivée d'un injecteur acheté dans le commerce peut faire l'objet d'une désactivation supplémentaire. Exemple de procédure de désactivation chimique: prendre une doublure à cône unique de qualité commerciale désactivée en usine, avec/sans division et avec laine de verre disposée au fond, et l'immerger pendant 15 min dans du dichlorométhane ou du toluène qui contient 5 % de diméthylchlorosilane (DMDCS). Récupérer la doublure avec des pinces, l'égoutter, puis l'immerger trois fois dans le DMDCS pour s'assurer que la laine de verre a été entièrement imprégnée et rincée. Égoutter encore une fois et éponger la solution résiduelle sur un chiffon propre. Immerger la doublure dans le méthanol pendant 10 min à 15 min, puis égoutter et immerger trois fois de plus. Rincer l'intérieur et l'extérieur de la doublure avec une pissette de méthanol, puis rincer avec une pissette de dichlorométhane. Transvaser la doublure dans une étuve à vide purgée à l'azote et la sécher à 110°C pendant au moins 15 min. Lorsqu'elle est sèche, elle est prête à être utilisée.

Tableau 2 – Masses de référence pour la quantification du TCEP

Composé	Ions (m/z) détectés dans l'extrait	
	Ions de quantification	Ions de confirmation 1
Anthracène-d ₁₀	188	94
TCEP	249	205
TCEP-d ₁₂	261	148

Il est également recommandé d'effectuer un balayage complet en employant une méthode MS à courant ionique total pour chaque échantillon afin de déterminer l'existence de pics de TICS ou de congénères non présents dans l'étalonnage ou non perçus dans la fenêtre SIM. Le cas échéant, identifier le pic et déterminer la classe de composé en évaluant les spectres ioniques totaux.

Pour obtenir la qualité de données exigée pour le TCEP, il est recommandé d'acquérir trois à quatre balayages des ions de quantification sélectionnés par seconde. Ceci fournit le temps

de séjour approprié pour chaque ion (m/z) à détecter. La vitesse de balayage produit un temps de séjour de l'ordre de 50 ms par ion. Il est recommandé de noter que, par défaut, certains logiciels règlent le temps de séjour en fonction de la vitesse de balayage. L'analyse du TCEP est réalisée en mode SIM avec les traces de masse données dans le Tableau 2. Elles se sont révélées appropriées et sont fournies à titre d'exemple.

NOTE Se référer aux exemples de chromatogrammes et de spectres de masse de l'Annexe B (voir Figure B.1, Figure B.2 et Figure B.3).

8.3.2 Méthode LC-MS

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système LC-MS spécifique de manière à obtenir une séparation effective du TCEP et satisfaire aux exigences en matière de contrôle de la qualité et de limite de détection. Les paramètres indiqués dans le Tableau 3 ont été jugés appropriés et sont fournis à titre d'exemple.

Le temps d'exécution est de 45 min avec un débit de 0,4 ml/min. Les données du Tableau 3 sont collectées en mode balayage entre m/z 100 et m/z 500.

Tableau 3 – Conditions de mesure par LC-MS

LC				
Temps d'arrêt	30 min			
Temps postexécution	3 min			
Volume d'injection	5 µl			
Programme de solvant	Gradient de solvant			
Phase liquide A ^a	10 mmol/l d'acétate d'ammonium			
Phase liquide B	Méthanol			
Rythme	Temps (min)	Phase liquide A (%)	Phase liquide B (%)	Débit de la colonne (ml/min)
	0	60	40	0,4
	7	40	60	0,4
	17	2	98	0,4
	35	2	98	0,4
	45	60	40	0,4
MS				
Polarité	API-ES (ionisation à pression atmosphérique-par électronébulisation) positive			
Diviseur	160			
Tension de capillaire	4 000 V			
Température de gaz sec	340 °C			
Pression du nébuliseur	200 kPa			
Débit de gaz sec	10 l/min			
Surveillance de la charge massique des ions (m/z)	Substances	Ions cibles (m/z)		
	TCEP	285 ou 287		
	TCEP-d ₁₂	297 ou 299		
^a Dissoudre 0,771 g d'acétate d'ammonium dans 900 ml d'eau déminéralisée dans un b�cher de 1 000 ml, ajouter 10 ml d'ACN et remplir jusqu'au repère dans un flacon volumétrique de 1 000 ml. Filtrer la solution tampon avec un appareil de filtration par succion et la transvaser dans une bouteille � vis de 1 000 ml.				

Il est également recommandé d'effectuer un balayage complet en employant une méthode MS à courant ionique total pour chaque échantillon afin de déterminer l'existence de pics ou de congénères non présents dans l'étalonnage (composés provisoirement identifiés ou "TICS") ou non perçus dans la fenêtre SIM. Le cas échéant, identifier le pic et déterminer la classe de composé en évaluant les spectres ioniques totaux.

NOTE Se référer aux exemples de chromatogrammes et de spectres de masse de l'Annexe C (voir Figure C.1, Figure C.2 et Figure C.3).

8.4 Étalons

Des matériaux de référence font office d'étalons.

8.5 Étalonnage

8.5.1 Généralités

L'étalonnage est identique pour les deux méthodes GC-MS et LC-MS. Dans la mesure du possible, il est recommandé que le solvant utilisé pour la solution d'échantillon soit le même que celui utilisé pour la solution étalon afin d'éviter tout effet potentiel du solvant. Une courbe d'étalonnage doit être réalisée pour une analyse quantitative. Au moins cinq solutions d'étalonnage doivent être préparées par incréments équidistants de concentration. La quantification est effectuée en se fondant sur le mesurage des surfaces des pics. L'ajustement par régression linéaire de chaque courbe d'étalonnage est exigé pour obtenir un écart-type relatif (RSD) inférieur ou égal à 15 % de la fonction d'étalonnage linéaire.

NOTE Si la valeur limite de l'écart-type relatif de 15 % est dépassée, du point de vue de l'assurance qualité, un ajustement de la courbe du second ordre n'assure pas un ajustement notablement meilleur. Seuls des essais statistiques, tels que l'essai F, satisfont à ces exigences en comparant ajustement linéaire et ajustement du second ordre. Cela signifie que, bien que la valeur de l'écart-type relatif soit dépassée, l'étalonnage est linéaire.

8.5.2 Solution mère de TCEP et de succédané (100 µg/ml)

- Placer 10 mg de TCEP (Article 5 a)) et de succédané (Article 5 h)) dans un flacon volumétrique de 100 ml (6.1 d)). Les dissoudre dans 25 ml de solvant par sonication et les diluer avec le solvant à 100 ml. Le solvant est un mélange de THF et de méthanol (1:4) en cas de sonication. En cas d'extraction au Soxhlet, le solvant est du n-hexane pour la GC-MS ou du méthanol pour la LC-MS.
- Si la concentration en TCEP à déterminer est inférieure à 100 µg/l, préparer 10 µg/ml de solution mère de TCEP en transvasant 1 ml de solution mère de 100 µg/ml dans un flacon volumétrique de 10 ml (6.1 d)) et le remplir de solvant. Le solvant est un mélange de THF et de méthanol (1:4) en cas de sonication. En cas d'extraction au Soxhlet, le solvant est du n-hexane pour la GC-MS ou du méthanol pour la LC-MS.

8.5.3 Solution étalon interne (100 µg/ml d'anthracène-d₁₀)

- Transvaser 1 000 µl de solution mère d'étalon interne (1 000 µg/ml, voir 8.2.2.1 b) et 8.2.3.1 b)) dans un flacon volumétrique de 10 ml (6.1 d)) et le remplir de solvant. Le solvant est le même que pour la solution mère de TCEP.
- Si la concentration en TCEP à déterminer est inférieure à 100 µg/l, préparer 1 000 µg/l d'étalon interne en transvasant 10 µl de solution mère d'étalon interne (8.2.2.1 b) et 8.2.3.1 b)) dans un flacon volumétrique de 10 ml (6.1 d)) et le remplir de solvant. Le solvant est le même que pour la solution mère de TCEP.

8.5.4 Solutions étalons

Les solutions d'étalonnage données dans le Tableau 4 et le Tableau 5 sont préparées à partir de la solution mère de TCEP (100 µg/ml) et de la solution étalon interne. Les volumes indiqués dans le Tableau 4 sont pipetés dans des flacons volumétriques de 10 ml (6.1 d)). Ajouter 100 µl de solution étalon interne dans les flacons respectifs, puis les remplir de solvant jusqu'au repère. Cinq solutions d'étalonnage peuvent être choisies dans le Tableau 4 selon la concentration estimée de TCEP dans l'échantillon.

**Tableau 4 – Solution d'étalonnage du TCEP avec étalon interne –
Concentration estimée de la solution d'échantillon de TCEP de 0,1 µg/ml et plus**

Numéro de la solution d'étalonnage	Volume de solution mère de TCEP/succédané ^a	Volume de solution étalon interne ^b	Concentration de la solution d'étalonnage de TCEP	Concentration de la solution étalon interne
	µl	µl	µg/ml	µg/ml
1	10	100	0,1	0,1
2	25	100	0,25	0,1
3	50	100	0,5	0,1
4	75	100	0,75	0,1
5	100	100	1,0	1,0
6	250	100	2,5	1,0 1
7	500	100	5,0	1,0
8	750	100	7,5	1,0
9	1 000	100	10	1,0
^a Concentration de 100 µg/ml (8.5.2 a)).				
^b Concentration de 100 µg/ml (8.5.3 a)).				

**Tableau 5 – Solution d'étalonnage du TCEP avec étalon interne –
Concentration estimée de la solution d'échantillon de TCEP inférieure à 0,1 µg/ml**

Numéro de la solution d'étalonnage	Volume de solution mère de TCEP ^a	Volume de solution étalon interne ^b	Concentration de la solution d'étalonnage de TCEP	Concentration de la solution étalon interne
	µl	µl	µg/ml	µg/ml
1	10	100	0,010	0,01
2	25	100	0,025	0,01
3	50	100	0,050	0,01
4	75	100	0,075	0,01
5	100	100	0,100	0,01
^a Concentration de 10 µg/ml (8.5.2 b)). ^b Concentration de 1 µg/ml (8.5.3 b)).				

L'étalon interne est utilisé pour la correction de l'erreur d'injection. 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} .

La régression linéaire est effectuée à l'aide de la Formule (1):

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

où

A est la surface des pics de TCEP dans l'échantillon;

A_{IS} est la surface des pics de l'étalon interne dans l'échantillon;

c est la concentration en TCEP dans l'échantillon (µg/ml);

c_{IS} est la concentration de l'étalon interne dans l'échantillon (µg/ml);

NOTE 1 Il est courant de fixer la concentration de l'étalon interne à 1,0 µg/ml pour les méthodes d'étalon interne lorsque la quantité et la concentration d'étalon interne ajouté à l'échantillon et aux étalons avant injection sont les mêmes.

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

b est le point d'intersection de la courbe d'étalonnage avec l'axe des ordonnées.

NOTE 2 Une régression polynomiale (de second ordre, par exemple) peut être utilisée si les exigences de la courbe d'écart-type relatif ne peuvent pas être remplies à l'aide d'une régression linéaire. Toutes les exigences de contrôle de la qualité sont toujours effectives lors de l'utilisation de la régression polynomiale.

9 Calcul de la concentration en TCEP

En règle générale, le niveau de l'étalon interne pour l'ensemble des cinq niveaux d'étalonnage est fixé à 1,0 dans la méthode de l'instrument, mais il peut également être déterminé manuellement en utilisant la formule d'ajustement de l'étalonnage.

Pour un ajustement linéaire, l'équation se présente sous la forme de la Formule (2):

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

où

y est le facteur ou rapport de réponse (A/A_{IS}) du TCEP dans l'échantillon;

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

x est le résultat de l'instrument en µg/ml (concentration en TCEP dans l'extrait);

b est le point d'intersection de la courbe d'étalonnage avec l'axe des ordonnées.

La Formule (2), qui se présente sous la forme d'une formule linéaire, peut être réécrite sous la forme de la Formule (3):

$$c = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \left(\frac{c_{IS}}{a} \right) \quad (3)$$

où

A est la surface des pics de TCEP;

A_{IS} est la surface des pics de l'étalon interne;

c est la concentration en TCEP en µg/ml;

c_{IS} est la concentration de l'étalon interne en µg/ml;

NOTE 1 Il est courant de fixer la concentration de l'étalon interne à 1,0 µg/ml pour les méthodes d'étalon interne lorsque la quantité et la concentration d'étalon interne ajouté à l'échantillon et aux étalons avant injection sont les mêmes.

a est la pente de la courbe d'étalonnage;

b est le point d'intersection de la courbe d'étalonnage avec l'axe des ordonnées.

NOTE 2 Une régression polynomiale (de second ordre, par exemple) peut être utilisée si les exigences de la courbe d'écart-type relatif ne peuvent pas être remplies à l'aide d'une régression linéaire. Toutes les exigences de contrôle de la qualité sont toujours effectives lors de l'utilisation de la régression polynomiale.

Si la concentration en TCEP dans un échantillon ne s'inscrit pas dans la plage de ses étalons respectifs, une série de dilutions d'échantillon doit être préparée, laquelle amène la concentration en TCEP au point milieu de l'étalonnage. Analyser la dilution et utiliser le facteur de dilution pour quantifier la concentration en TCEP qui ne s'inscrivait 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, comme cela est indiqué dans la Formule (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.

La Formule (3) donne la concentration du TCEP dans l'extrait de solvant organique. Pour la concentration finale de TCEP dans l'échantillon, la masse de l'échantillon, le volume de l'extrait ainsi que tout facteur de dilution doivent être pris en compte. La concentration finale de TCEP ou de succédané dans l'échantillon peut être calculée à l'aide de la Formule (5):

$$c_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{\text{IS}}} - b \right) \times \frac{c_{\text{IS}}}{a} \times \frac{V}{M} \quad (5)$$

où

c_{final} est la concentration de TCEP ou de succédané dans l'échantillon en µg/g;

V est le volume d'extraction final (50 ml);

M est la masse de l'échantillon, en g.

Le calcul de la Formule (5) concerne uniquement l'étalonnage par régression linéaire. Un calcul séparé est recommandé si un étalonnage par régression polynomiale est utilisé.

Le TCEP isolé à partir de l'extraction d'échantillon décrite en 8.2.2.2 ou en 8.2.2.3 est quantifié en ajoutant l'étalon interne d'anthracène-*d*₁₀ (Article 5 h)) à une aliquote d'extrait, en injectant la solution dans le chromatographe en phase gazeuse-spectromètre de masse, en mesurant la surface du ou des pics de l'analyte et la surface du pic d'anthracène-*d*₁₀ et en calculant la concentration de l'analyte selon la Formule (6). Les données relatives à l'étalon succédané (8.2.2.1 a)) ne sont pas utilisées dans la formule et ne sont en aucun cas utilisées pour calculer la ou les concentrations de l'analyte.

10 Précision

10.1 Méthode GC-MS

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques indépendants, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans le même laboratoire et par le même opérateur qui utilise le même matériel pendant une courte durée, se situent dans la plage des valeurs moyennes citées dans le Tableau 6 ci-dessous, il convient que la différence absolue entre les deux résultats d'essai obtenus ne dépasse pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'IIS 11 dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans des laboratoires différents par des opérateurs différents qui utilisent des matériels différents, se situent dans la plage des valeurs citées dans le Tableau 6 ci-dessous, il convient que la différence absolue entre les deux résultats ne soit pas supérieure à la limite de reproductibilité R par analyse statistique des résultats de l'IIS 11 dans plus de 5 % des cas.

Tableau 6 – Répétabilité et reproductibilité IIS 11 (GC-MS)

Échantillon	N	m mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
IIS 11 – PUR	25	1 606	156,63	408,08
IIS 11 – PVC	23	1 645	310,86	495,18
IIS 11 – PE	23	215	22,13	146,02
Légende N nombre de résultats d'essai pris en compte dans le calcul m valeur moyenne en mg/kg r répétabilité R reproductibilité				

10.2 Méthode LC-MS

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques indépendants, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans le même laboratoire et par le même opérateur qui utilise le même matériel pendant une courte durée, se situent dans la plage des valeurs moyennes citées dans le Tableau 7 ci-dessous, il convient que la différence absolue entre les deux résultats d'essai obtenus ne dépasse pas la limite de répétabilité r déduite par analyse statistique des résultats de l'IIS 11 dans plus de 5 % des cas.

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques, obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans des laboratoires différents par des opérateurs différents qui utilisent des matériels différents, se situent dans la plage des valeurs citées dans le Tableau 7 ci-dessous, il convient que la différence absolue entre les deux résultats ne soit pas supérieure à la limite de reproductibilité R par analyse statistique des résultats de l'IIS 11 dans plus de 5 % des cas.

Tableau 7 – Répétabilité et reproductibilité IIS 11 (LC-MS)

Échantillon	<i>N</i>	<i>m</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
IIS 11 – PUR	11	1 665	160,90	594,81
IIS 11 – PVC	14	180	49,82	49,95
IIS 11 – PE	12	238	50,48	77,23
Légende <i>N</i> nombre de résultats d'essai pris en compte dans le calcul <i>m</i> valeur moyenne en mg/kg <i>r</i> répétabilité <i>R</i> reproductibilité				

11 Assurance qualité et contrôle de la qualité

11.1 Généralités

Le cas échéant, les articles sur l'assurance qualité et le contrôle de la qualité des normes individuelles à propos des méthodes d'essai doivent inclure les exigences relatives à l'échantillon de contrôle en matière de fréquence d'essai et de critères d'acceptation.

11.2 Méthode GC-MS

11.2.1 Performances

Les étapes suivantes sont exécutées pour le contrôle de la qualité:

- au moins un réactif témoin doit être extrait avec chaque séquence d'échantillons. Le réactif témoin est composé de 50 ml de solvant prélevé selon la procédure d'extraction complète indiquée en 8.2.2.2 ou en 8.2.2.3;
- un échantillon par séquence ou un tous les dix échantillons, en fonction de la charge d'échantillons, doit être dopé par 250 µl de TCEP dans la solution de dopage de la matrice (voir 8.5.2 a)). La Formule (6) suivante doit être utilisée pour le calcul:

$$R = \frac{c_m - c}{c_s} \times 100 \quad (6)$$

où

R est le pourcentage de recouvrement du TCEP;

c_m est la concentration en TCEP dans la matrice dopée en µg/ml;

c est la concentration en TCEP dans l'échantillon d'origine en µg/ml;

c_s est la concentration de la solution de dopage du TCEP en µg/ml.

Le pourcentage de recouvrement du TCEP doit être compris entre 70 % et 130 %. Le pourcentage de recouvrement pour chaque dopage de matrice doit être enregistré et suivi sur une feuille de calcul pour déterminer les effets de matrice possibles dans l'analyse;

- c) tous les dix échantillons et à la fin de chaque série d'échantillons, analyser un étalon de vérification continue de l'étalonnage (CCC). Un étalon CCC est un étalon non extrait de milieu de plage analysé comme un échantillon. Le pourcentage de recouvrement du TCEP doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le pourcentage de recouvrement du TCEP dans l'étalon CCC se situe en dehors de cette plage, il convient de réinjecter l'étalon CCC dans un délai de 12 h. Si le rétablissement se situe toujours en dehors de la plage après réinjection de l'étalon CCC, l'analyse est arrêtée et une maintenance doit être effectuée sur le système pour le ramener dans des conditions de fonctionnement optimales. Tous les échantillons injectés avant le dernier étalon CCC qui s'est révélé satisfaisant peuvent être consignés, mais tous les échantillons après l'étalon CCC défectueux doivent être analysés à nouveau avec un nouvel étalonnage;
- d) le recouvrement du succédané doit être surveillé pour chaque échantillon. Le pourcentage de recouvrement peut être calculé au moyen de la Formule (7):

$$R = \frac{c_{sm} - c_s}{c_{ss}} \times 100 \quad (7)$$

où

R est le pourcentage de recouvrement du succédané;

c_{sm} est la concentration de succédané dans la matrice dopée en µg/ml;

c_s est la concentration de succédané dans l'échantillon d'origine en µg/ml;

c_{ss} est la concentration de la solution de dopage du succédané en µg/ml.

Un recouvrement acceptable doit être compris entre 70 % et 130 %. Si le recouvrement de succédané pour n'importe quel échantillon se trouve en dehors de ces limites, l'échantillon doit être analysé à nouveau. Si, après une nouvelle analyse, le recouvrement de succédané ne s'inscrit pas dans ces limites, l'échantillon doit être à nouveau extrait et à nouveau analysé;

- e) d'après les résultats des cinq étalons (selon le 8.5.4, le Tableau 4 et le Tableau 5), calculer la réponse moyenne (surface des pics) pour l'étalon interne (IS). La réponse de l'IS pour chaque échantillon doit être surveillée durant toute l'analyse et comparée à la moyenne. Si, à un moment donné de l'analyse, la réponse de l'IS passe au-dessous de 50 % ou au-dessus de 150 % de la moyenne, l'échantillon est réputé non maîtrisé et doit être analysé à nouveau. Si la réponse de l'IS se trouve toujours en dehors de la plage, vérifier les résultats de l'extrait dupliqué. Si les deux résultats se trouvent en dehors de la plage et sont faussés dans le même sens, consigner les données comme étant suspectes en raison des effets de la matrice;
- f) le passage d'un solvant témoin entre chaque injection est recommandé pour s'assurer qu'il n'y a pas de transfert d'analyte d'un échantillon à un autre. Cela est particulièrement important lorsque des échantillons qui comportent des niveaux élevés de TCEP ou des interférences potentielles, ou les deux, sont analysés. Si aucune vérification n'a été effectuée pour déterminer que l'instrument est exempt de contamination (analytes contaminants), cela peut conduire à une interprétation faussée des résultats. Il est recommandé que le solvant contienne une faible quantité d'agent de silylation (BSA ou BSTFA, par exemple) pour maintenir l'inertie de la doublure de l'injecteur;
- g) le temps de rétention des analytes avec une masse d'identification qui correspond au TCEP doit être dans les limites de 1 % des étalons utilisés dans les solutions d'étalonnage. L'utilisation des temps de rétention comme critère de confirmation est une pratique largement acceptée.

11.2.2 Limite de détection de la méthode et limite de déclaration

Une étude de la limite de détection de la méthode (MDL) doit être effectuée avant de procéder à la détermination du TCEP dans les échantillons et à chaque modification importante de la méthode ou du type d'instrument. La MDL est définie comme la concentration minimale d'une substance qui peut être mesurée et déclarée avec un niveau de confiance 99 % et pour laquelle une détection qualitative d'un échantillon est réalisable dans une matrice donnée qui contient l'analyte. La MLD est obtenue en calculant l'écart-type sur un minimum de sept analyses répétées. L'écart-type est ensuite multiplié par la valeur t de Student pour le nombre total de répétitions (n) pour $n-1$ degrés de liberté. Il est recommandé de réaliser toutes les analyses utilisées pour calculer une MDL de manière consécutive.

- a) Broyer (6.1 b)) environ 2 g de polymère adéquat issu d'une source pure réputée ne pas contenir de TCEP ou d'autres composés qui peuvent gêner l'analyse.
- b) Peser 200 mg du polymère broyé et les placer dans une cartouche d'extraction neuve (6.1 f)). Répéter cette étape six fois de plus.
- c) Placer la cartouche d'extraction (6.1 f)) dans l'appareil d'extraction de Soxhlet (6.1 e)).
- d) Doper la cartouche (6.1 f)) avec 100 µl de solution mère de TCEP (100 µg/ml) (8.5.2 a)) en s'approchant de la concentration de l'étalon qui a la plus faible concentration.
- e) Utiliser la procédure (extraction conformément au 8.2.2.2 ou au 8.2.2.3) pour extraire chacun des échantillons. Effectuer l'analyse en conséquence.
- f) Le pourcentage de recouvrement du TCEP doit être compris entre 70 % et 130 %. L'analyse doit être répétée si le recouvrement est supérieur ou inférieur à ces limites. Si le recouvrement se situe une deuxième fois en dehors de ces limites, la totalité de la procédure d'extraction et d'analyse doit être répétée.
- g) La MDL calculée du TCEP doit être inférieure ou égale à 10 mg/kg. Si la MDL calculée dépasse ces limites, l'extraction et l'analyse doivent être répétées.
- h) La limite de déclaration du TCEP doit être au moins égale à trois fois la MDL correspondante. À la différence de la MDL, qui ne concerne que la détection, la limite de déclaration est une concentration qui peut être quantifiée avec exactitude pour un composé donné.

Si la MDL exigée ne peut pas être respectée, 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 de résine dans l'extrait, une étape de nettoyage est également recommandée pour chaque échantillon. Cette étape prolonge la durée de vie de la colonne et diminue la fréquence de maintenance de l'instrument. Si les étapes de concentration et de nettoyage sont utilisées dans l'analyse, elles le sont également pour l'échantillon de MDL.

11.3 Méthode LC-MS

11.3.1 Performances

11.3.1.1 Recouvrement d'étalon dopé

Pour déterminer l'exactitude et le recouvrement, il convient de réaliser deux ensembles d'expériences:

- a) dopage de l'extrait d'un échantillon avec du TCEP indépendant;
- b) détermination des recouvrements pour les étalons indépendants.

Pour les deux ensembles d'expériences, la valeur donnée du taux de recouvrement doit se situer dans la plage comprise entre 90 % et 110 %.