

## Inhalt

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

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

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

	Seite
K.3 Einschätzung der Sauberkeit der Innenflächen von Volumenmessgeräten .....	65
Anhang L (informativ) Ergebnisse des internationalen Laborvergleichs 5 .....	66
Anhang M (informativ) Abfolge der Probenanalyse .....	70
M.1 GC-MS .....	70
Anhang N (informativ) Ablaufdiagramm .....	71
Literaturhinweise .....	72
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen .....	73
<b>Bilder</b>	
Bild C.1 – Totalionenstrom-Chromatogramm aller Phthalate (10 µg/ml, 1 µl, spaltfrei) .....	47
Bild C.2 – Extrahiertes Ionen-Chromatogramm von DINP (10 µg/ml, 1 µl, spaltfrei) .....	47
Bild C.3 – Extrahiertes Ionen-Chromatogramm von DIDP (10 µg/ml, 1 µl, spaltfrei) .....	48
Bild C.4 – Totalionenstrom-Chromatogramm einer 100 µg/ml Phthalat-Mischung mittels Py/TD-GC-MS .....	48
Bild C.5 – Totalionenstrom-Chromatogramm einer 5 µg/ml Phthalat-Mischung mittels LC-MS .....	49
Bild C.6 – Massenspektrum eines jeden Phthalats mittels IAMS .....	50
Bild C.7 – Totalionenstrom-Chromatogramm jeder Absolutmenge (0,08 µg) der Phthalat-Mischungen mittels IAMS .....	51
Bild C.8 – Totalionenstrom-Chromatogramm von etwa 0,3 mg PVC, das 300 mg/kg jeder Phthalat- Mischung enthält mittels IAMS (Absolutmenge: 0,09 µg) .....	51
Bild D.1 – Beispiel eines EGA-Thermogramms einer PVC-Probe, die Phthalate enthält .....	52
Bild E.1 – Beispiel eines IAMS-Geräts .....	53
Bild E.2 – Beispiel eines Py/TD-GC-MS-Geräts .....	54
Bild F.1 – Typische Laborgeräte aus Kunststoff, die eine Phthalat-Kontamination verursachen können .....	55
Bild F.2 – Beispiel eines Chromatogramms eines Blindwert-Lösemittels (THF) in einer Kunststoffflasche, das eine DEHP-Kontamination zeigt .....	55
Bild G.1 – Wiederfindungsraten von Di(2-ethylhexyl)phthalat bei Verwendung verschiedener organischer Lösemittel zur Soxhlet-Extraktion .....	58
Bild G.2 – Vergleich der Wiederfindungsraten von Phthalaten bei Verwendung verschiedener Extraktionsbedingungen .....	58
Bild I.1 – Probenvorbereitung mit Referenzmaterialien .....	62
Bild N.1 – Ablaufdiagramm für den Screening-Schritt und den Schritt der quantitativen Analyse .....	71
<b>Tabellen</b>	
Tabelle 1 – Bedingungen für die GC-MS-Messung .....	17
Tabelle 2 – Referenzmassen für die quantitative Bestimmung aller Phthalate .....	18
Tabelle 3 – Bedingungen für die Py/TD-GC-MS-Messung .....	19
Tabelle 4 – Kalibrierstandardlösung für die Phthalate .....	20
Tabelle 5 – Beurteilung der Schwellenwerte mit IIS5 .....	24
Tabelle 6 – IIS5-Wiederholbarkeit und -Reproduzierbarkeit .....	26
Tabelle 7 – Beurteilung des Screenings und der Schwellenwerte mit IIS5 .....	27
Tabelle 8 – IIS5-Wiederholbarkeit und -Reproduzierbarkeit .....	28
Tabelle A.1 – Bedingungen für die IAMS-Messung .....	35

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