

| | | |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| INERIS | PROTOCOLE DE MESURE DES COMPOSES [A], [B], [C], ETC. DANS LES PAPIER THERMIQUES | MEASUREMENT PROTOCOL OF COMPOUNDS [A], [B], [C], ETC. IN THERMAL PAPERS |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|

Ce document d'information donne le protocole de mesure des composés [A], [B], [C] ... dans les papiers thermiques. Chaque annexe renvoie au mode opératoire du (des) composé(s) particulier(s) à mesurer. Elle donne également, à titre exploratoire, le(s) seuil(s) en dessous du(des)quel(s) il est admis que le papier thermique considéré est exempt des composés [A], [B], [C] concernés

This information document describes the measurement protocol of compounds [A], [B], [C]... in thermal papers. Each appendix refers to the operating method of the particular compound(s) to be measured. It also gives, on an exploratory basis, the threshold(s) below which thermal paper is considered exempt of the concerned compounds [A], [B], [C].

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : mode opératoire pour l'analyse des BISPHEOLS A, F et S dans les papiers thermiques

Annexe 2 : mode opératoire pour l'analyse de 15 composés phénoliques dont les BISPHEOLS A, F et S dans les papiers thermiques

LIST OF APPENDICES

Appendix 1: operating method for the analysis of BISPHEOLS A, F and S in thermal papers

Appendix 2: operating method for the analysis of 15 phenolic compounds, including BISPHEOLS A, F and S, in thermal papers

| | | |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| INERIS | ANNEXE 1 MODE OPERATOIRE POUR L'ANALYSE DES BISPHENOLS A, F ET S DANS LES PAPIERS THERMIQUES | APPENDIX 1 OPERATING METHOD FOR THE ANALYSIS OF BISPHENOLS A, F AND S IN THERMAL PAPERS |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

1. Domaine d'application :

Le présent mode opératoire décrit le dosage des bisphénols A, F et S dans les papiers thermiques par chromatographie liquide. Ce mode opératoire décrit :

- une méthode d'extraction unique ;
- trois méthodes analytiques pouvant être utilisées, au libre choix du laboratoire : chromatographie liquide avec détection UV (barrettes de diodes), chromatographie liquide avec détection fluorimétrique, chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.

Quelle que soit la méthode analytique utilisée, des limites de quantifications égales ou inférieures à 0,01 % (100 µg/g de papier) peuvent être atteintes pour chaque bisphénol.

2. Principe :

Les bisphénols sont extraits du papier thermique par extraction au méthanol à température ambiante. Les trois bisphénols sont séparés par chromatographie liquide sur une colonne C18 et détectés et quantifiés soit par détection UV (barrettes de diodes), soit par fluorescence, soit par spectrométrie de masse.

3. Précautions :

Les papiers thermiques doivent être conservés à l'abri de la lumière et sans contact direct les uns avec les autres (par exemple dans un flacon en verre, dans un flacon en PE ou PP, dans du papier aluminium) pour éviter toute contamination croisée : la migration de bisphénols d'un papier à l'autre est facilement observée notamment si le papier est légèrement

1. Scope:

This operating method describes the dosage of bisphenols A, F and S in thermal papers by liquid chromatography. It describes:

- a single extraction method;
- three analytical methods that can be used, at the laboratory's discretion: liquid chromatography with UV detection (diode arrays), liquid chromatography with fluorescence detection, liquid chromatography couple to a tandem mass spectrometer.

Whatever the analytical method used, limits of quantification lower or equal to 0.01% (100 µg/g of paper) can be reached for each bisphenol.

2. Principle:

Bisphenols are extracted from thermal paper by methanol at ambient temperature. The three bisphenols are separated using liquid chromatography on a C18 column. They are detected and quantified by UV detection (diode arrays), fluorescence, or mass spectrometry.

3. Precautions:

Thermal papers must be conserved away from light and without direct contact between samples (for example in a glass, PP or PE bottle, in aluminum foil...) to avoid any cross contamination: migration of bisphenols between samples is observed, especially when thermal

humide.

Quel que soit le mode de détection utilisé, les interférences observées dans le papier thermique sont limitées. Néanmoins, une détection par spectrométrie de masse permet de réduire le risque d'interférences.

4. Extraction :

La méthode d'extraction est réalisée à température ambiante :

- 50 mg de papier sont introduits dans un tube en verre, en PE ou en PP ;
- 5 ml de méthanol sont rajoutés dans le tube : le papier doit être complètement immergé dans le méthanol ;
- Le tube est mis sous agitation au vortex pendant une minute ;
- Le tube est placé 10 minutes dans un bac à ultrasons.

L'extrait peut être conservé à l'abri de la lumière à 4°C avant analyse.

Remarque : Sur des papiers thermiques plus épais que des tickets de caisse, une prise d'essai d'au moins 400 mg est conseillée et le papier doit être préalablement coupé en petits morceaux. Le volume de méthanol est augmenté (10 ml) pour permettre la mise en solution totale du papier.

5. Détermination quantitative :

Les bisphénols sont analysés par chromatographie liquide. Ils peuvent être détectés et quantifiés soit par un détecteur à barrettes de diodes, soit par un fluorimètre, soit par un spectromètre de masse. Ces trois techniques permettent d'atteindre des limites de quantification inférieures ou égales à 0,01 %

papers are slightly wet.

Whatever is the detection method used, the observed interferences for thermal paper analysis are limited. Nevertheless, detection by mass spectrometry allows to reduce the risk of interference.

4. Extraction:

The extraction method is performed at ambient temperature:

- 50 mg of paper are introduced into a glass, PE or PP vial;
- 5 ml of methanol are added into the vial: the paper must be completely immersed in methanol;
- The vial is placed under vortex agitation for one minute;
- The vial is then placed for 10 minutes in an ultrasonic bath.

Extracts must be stored at 4°C in a dark refrigerator before analysis.

Note: For thermal papers thicker than receipts, a test of at least 400 mg of the sample is advised. The paper must first be cut into small pieces. The volume of methanol is increased (10 ml) in order to ensure that the thermal paper is completely immersed in the solution.

5. Quantitative Determination:

The bisphenols are analysed by liquid chromatography. They can be detected and quantified by a diode array detector, a fluorimeter or a mass spectrometer. These three techniques allow to reach limits of quantification less or equal to

(100 µg/g de papier) et ne sont pas sujettes à des interférences notables lors de l'application de ce mode opératoire. Chaque laboratoire peut donc choisir la technique analytique qui lui semble la plus appropriée en fonction du matériel et des compétences dont il dispose.

5.1 Chromatographie liquide couplée à un détecteur à barrettes de diodes :

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- Colonne C18 250 mm * 4,6 mm 5 µm
- Eluant : méthanol/eau acidifiée à 10 mM de H₃PO₄ (60/40)
- Débit de 1 ml/min
- Conditions isocratiques 20 min puis 10 min à 100 % de méthanol pour le nettoyage de la colonne
- Volume d'injection de 20 µl
- Détecteur à barrettes de diodes : 230 nm
- Quantification par étalonnage externe de 0,5 à 200 µg/ml dans le méthanol.

Un simple détecteur UV ne peut pas être utilisé pour cette application : il est nécessaire d'effectuer une identification spectrale avec le détecteur à barrettes de diodes pour confirmer l'identité des composés.

Les limites de quantification suivantes ont été validées :

- Bisphénol A : 0,005 % (soit 50 µg/g de papier),
- Bisphénol F : 0,005 % (soit 50 µg/g de papier),
- Bisphénol S : 0,005 % (soit 50 µg/g de papier)

0.01% (100 µg/g of paper) and they are not subject to notable interferences during the application of this procedure. Each laboratory can thus choose the analytical technique that seems the most appropriate in relation to the disposal material and its expertise.

5.1 Liquid Chromatography Coupled with a Diode Array Detector:

The chromatographic conditions are the following:

- C18 column 250mm*4.6mm 5µm
- Eluent: methanol/10mM of H₃PO₄ in water (60/40)
- Flow rate of 1ml/min
- Isocratic conditions for 20 min then 10 min at 100% methanol to clean the column
- Injection volume of 20µl
- Diode array detector: 230 nm
- Quantification by external calibration from 0.5 to 200µg/ml

The use of a simple UV detector is not enough to confirm the compounds identity. It's preferred to work with a diode array detector to confirm components by comparing their absorption spectrum. The following quantification limits were validated for this technic:

- Bisphenol A: 0.005% (50 µg/g of paper),
- Bisphenol F: 0.005% (50 µg/g of paper),
- Bisphenol S: 0.005% (50 µg/g of paper)

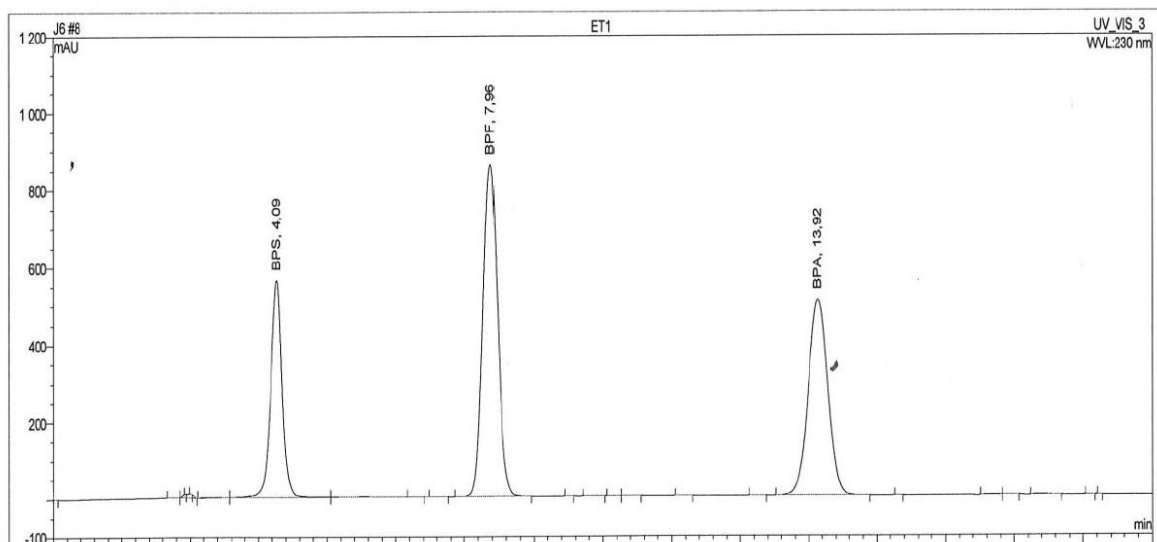


Figure 1 : chromatogramme obtenu par HPLC - barrettes de diodes (230 nm)

Figure 1: chromatogram obtained by HPLC - diode arrays (230 nm)

5.2 Chromatographie liquide couplée à un fluorimètre :

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- Colonne C18 250 mm * 4,6 mm 5 µm
- Eluant : méthanol/eau acidifiée à 10 mM de H₃PO₄ (60/40)
- Débit de 1 ml/min
- Conditions isocratiques 20 min puis 10 min à 100 % de méthanol pour le nettoyage de la colonne
- Volume d'injection de 20 µl
- Longueur d'onde d'excitation : 275 nm
- Longueur d'onde d'émission : 313 nm
- Quantification par étalonnage externe de 0,01 à 1 µg/ml pour le BPF et BPA, de 1 à 100 µg/ml pour le BPS

5.2 Liquid Chromatography Coupled to a Fluorimeter:

The chromatographic conditions are the following:

- C18 column 250mm*4.6mm 5µm
- Eluent: methanol/10mM of H₃PO₄ in water (60/40)
- Flow rate of 1ml/min
- Isocratic conditions for 20 min then 10 min at 100% methanol to clean the column
- Injection volume of 20µl
- Excitation wave length: 275 nm
- Emission wave length: 313 nm
- Quantification by external calibration from 0.01 to 1µg/ml for BPF and BPA, from 1 to 100µg/ml for BPS

Les bisphénols A et F sont très fluorescents : les

Bisphenols A and F are very fluorescent:

limites de quantification qui peuvent être atteintes sont meilleures qu'en détection UV. Par contre, le bisphénol S est très peu fluorescent et la limite de quantification qui peut être obtenue est comparable à celle déterminée en UV. Les limites de quantification suivantes ont été validées :

- Bisphénol A : 0,0001 % (soit 1 µg/g de papier),
- Bisphénol F : 0,0001 % (soit 1 µg/g de papier),
- Bisphénol S : 0,01 % (soit 100 µg/g de papier)

5.3 Chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- Colonne C18 X-Bridge 2,1 mm*50mm 2,5 µm
- Eluant A : méthanol à 2 mM en acétate d'ammonium
- Eluant B : eau à 2 mM en acétate d'ammonium
- Débit de 0,3ml/min
- Gradient :

| Temps en minutes | %A | %B |
|------------------|-----|----|
| 0 | 10 | 90 |
| 10 | 65 | 35 |
| 11 | 100 | 0 |
| 12 | 100 | 0 |
| 13 | 10 | 90 |
| 15 | 10 | 90 |

- Volume d'injection est de 3 µl
- Paramètres de fonctionnement du TQD :

the quantification limits that can be reached are better than that measured in UV detection. However, bisphenol S is not very sensitive for fluorescence and the obtained LOQ is comparable to that determined by UV. The following quantification limits were validated:

- Bisphenol A: 0.0001% (1 µg/g of paper),
- Bisphenol F: 0.0001% (1 µg/g of paper),
- Bisphenol S: 0.01% (100 µg/g of paper)

5.3 Liquid Chromatography Coupled to a Tandem Mass Spectrometer

The chromatographic conditions are the following:

- C18 X-Bridge Column
2.1mm*50mm 2.5µm
- Eluent A: 2 mM of ammonium acetate in methanol
- Eluent B: 2 mM of ammonium acetate in water
- Flow rate: 0.3ml/min
- Gradient:

| Time in minutes | %A | %B |
|-----------------|-----|----|
| 0 | 10 | 90 |
| 10 | 65 | 35 |
| 11 | 100 | 0 |
| 12 | 100 | 0 |
| 13 | 10 | 90 |
| 15 | 10 | 90 |

- Injection volume is 3µl
- Operating parameters of the TQD (Triple Quadropole from Waters®):
 - Polarity: ES-

| | | |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| INERIS | ANNEXE 1 MODE OPERATOIRE POUR L'ANALYSE DES BISPHENOLS A, F ET S DANS LES PAPIERS THERMIQUES | APPENDIX 1 OPERATING METHOD FOR THE ANALYSIS OF BISPHENOLS A, F AND S IN THERMAL PAPERS |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

- Polarité : ES-
 - Capillaire (KV) : 2,8
 - Extracteur (V) : 3
 - RF(V) : 0,1
 - Température de la source : 150°C
 - Température de désolvatation : 400°C
 - Gaz cône : 50 l/h
 - Gaz désolvatation : 800 l/h
 - Gaz de collision : 0,2 ml/min
 - Tension de cône : 30 V
 - Energie de collision : 20 V
- Capillary: 2.8 KV
 - Extractor: 3 V
 - RF: 0.1 V
 - Source temperature: 150°C
 - Desolvation temperature: 400°C
 - Gas cone: 50 l/h
 - Gas desolvation: 800 l/h
 - Collision gas: 0.2 ml/min
 - Cone pressure: 30 V
 - Collision energy: 20 V

- Analyse :

| Composés | Ion parent (m/z) | Ion fils (m/z) |
|--------------------|------------------|----------------|
| BPF quantification | 199,1 | 92,9 |
| BPF qualification | 199,1 | 105 |
| BPA quantification | 227,2 | 212,1 |
| BPA qualification | 227,2 | 133,0 |
| BPS quantification | 248,9 | 107,9 |
| BPS qualification | 248,9 | 155,9 |

-Quantification par étalonnage externe de 0,5 à 200 µg/ml

Ce mode de détection est le plus spécifique. Des limites de quantification au moins équivalentes à celles obtenues en UV sont

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.
ANNEXE 1 MODE OPERATOIRE POUR L'ANALYSE DES BISPHENOLS A, F ET S DANS LES PAPIERS THERMIQUES
APPENDIX 1 OPERATING METHOD FOR THE ANALYSIS OF BISPHENOLS A, F AND S IN THERMAL PAPERS
DI1363AD

| Compounds | Parent ion (m/z) | Compounds Daughter ion (m/z) |
|--------------------|------------------|------------------------------|
| BPF quantification | 199,1 | 92,9 |
| BPF qualification | 199,1 | 105 |
| BPA quantification | 227,2 | 212,1 |
| BPA qualification | 227,2 | 133,0 |
| BPS quantification | 248,9 | 107,9 |
| BPS qualification | 248,9 | 155,9 |

-Quantification by external calibration from 0.5 to 200 µg/ml

Limits of quantification equivalent to those obtained in UV and fluorescence are validated. Lower quantification limits can be easily reached with this analytical technique but this

Mise en application : 23/11/2018

validées. Des limites de quantification inférieures peuvent être atteintes avec cette technique analytique mais cette optimisation est sans intérêt par rapport au contexte d'application de ce mode opératoire.

optimization is not necessary for this application.

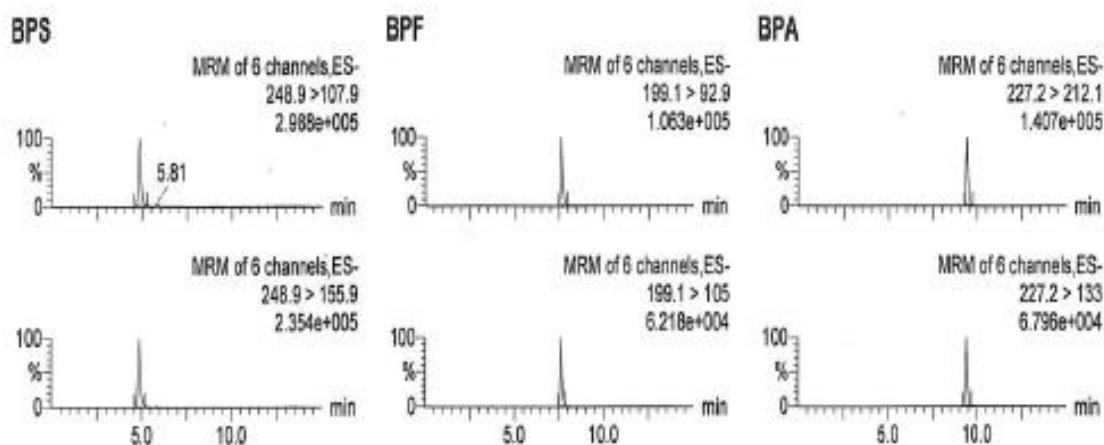


Figure 2 : exemple de chromatogramme obtenu par LC-MS-MS

Figure 2: example of a chromatogram obtained by LC-MS

Remarque : D'autres types de spectromètres de masse peuvent être utilisés à condition de valider les conditions opératoires.

Note: Other types of mass spectrometers can be used if the operatory conditions have been validated.

6. Contrôles qualité :

Le contrôle qualité est assuré par la réalisation systématique d'un blanc de méthode, d'un contrôle de la méthode et de contrôles de la dérive.

Le **blanc de méthode** (extraction sans papier) doit être réalisé pour s'assurer de l'absence de contaminants provenant des réactifs ou tubes utilisés lors de l'analyse : la teneur de chaque composé phénolique doit être inférieure à l'équivalent de 0,01 % dans le papier.

Le **contrôle de la méthode** permet de vérifier que le rendement d'extraction est satisfaisant pour chacun des 3 bisphénols (taux de recouvrement supérieur à 90 %). Ce

6. Quality Controls:

Quality control is guaranteed by the systematic performance of a method blank, method control and drift control.

The **method blank** (extraction without paper) must be performed to guarantee the absence of contaminants coming from the reagents or vials used during the analysis: the content of each phenolic compound in the paper must be under 0.01%.

The **method control** allows to verify that extraction yield for each component is satisfactory (recovery rates greater than 90%). This control is performed by adding a calibration solution on the thermal paper before extraction (50 µl of solution on 50 mg

| | | |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| INERIS | ANNEXE 1 MODE OPERATOIRE POUR L'ANALYSE DES BISPHENOLS A, F ET S DANS LES PAPIERS THERMIQUES | APPENDIX 1 OPERATING METHOD FOR THE ANALYSIS OF BISPHENOLS A, F AND S IN THERMAL PAPERS |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

contrôle est réalisé par le dépôt d'une solution d'étalonnage sur le papier thermique avant son extraction (50 µl de solution déposée sur 50 mg de papier). Le **contrôle de la dérive** doit être effectué tout au long de la séquence analytique pour garantir l'absence de dérive du système analytique. Ce contrôle est réalisé par l'injection d'une solution d'étalonnage à une fréquence régulière (par exemple tous les 10 échantillons). Cette dérive doit être limitée à 15 % sur la séquence analytique.

7. Teneurs seuils :

Il est admis, à titre exploratoire, que le papier thermique considéré est exempt de bisphénol A quand la teneur seuil est inférieure à 0,02 % en masse ($2 \cdot 10^{-4}$ en masse). Il en est de même pour les bisphénols F et S.

of paper).

Drift control must be performed throughout the analytical sequence to guarantee the absence of drift during the analytical sequence. This monitoring is performed by injecting a calibration solution at a regular frequency (for example every ten samples). This drift must be limited to 15% during the whole analytic sequence.

7. Content thresholds:

It is given, on an exploratory basis, that the thermal paper is considered to be exempt of bisphenol A when the content threshold is less than 0.02% by mass ($2 \cdot 10^{-4}$ by mass).

It is the same for bisphenols F and S.

1. Domaine d'application

Le présent mode opératoire décrit les techniques d'analyse de 15 composés phénoliques, y compris les bisphénols A, F et S, dans les papiers thermiques. Les phénols utilisables en addition aux papiers thermiques à des fins de révélateur thermique et visés par le présent mode opératoire sont les suivants (voir formules chimiques à la fin du document):

- Bisphénol A (BPA) CAS 80-05-7
- Bisphénol S (BPS) CAS 80-09-1
- Bisphénol F (BPF) CAS 620-92-8
- 2,4'-Bisphénol S (2,4'-BPS) CAS 5397-34-2
- TGSA CAS 41481-66-7
- DD70 CAS 93589-69-6
- D8 CAS 95235-30-6
- Bisphénol AP (BPAP) CAS 1571-75-1
- Bisphénol C (BPC) CAS 79-97-0
- Bisphénol PH (BisOPP-A) CAS 24038-68-4
- BPS-MAE CAS 97042-18-7
- BPS-MPE CAS 63134-33-8
- ISO F CAS 2467-02-9
- PHBB CAS 94-18-8
- D90 CAS 191680-83-8

Le présent mode opératoire décrit notamment :

- une méthode d'extraction unique ;
- deux méthodes analytiques pouvant être

1. Scope

This operating method describes analysis techniques for 15 phenolic compounds, including bisphenols A, F and S, in thermal papers. These phenols are used as additive on the thermo-sensitive coating for thermal paper. The 15 molecules subject of this operating method are (see chemical formulas at the end of the document):

- Bisphenol A (BPA) CAS 80-05-7
- Bisphenol S (BPS) CAS 80-09-1
- Bisphenol F (BPF) CAS 620-92-8
- 2,4'-Bisphenol S (2,4'-BPS) CAS 5397-34-2
- TGSA CAS 41481-66-7
- DD70 CAS 93589-69-6
- D8 CAS 95235-30-6
- Bisphenol AP (BPAP) CAS 1571-75-1
- Bisphenol C (BPC) CAS 79-97-0
- Bisphenol PH (BisOPP-A) CAS 24038-68-4
- BPS-MAE CAS 97042-18-7
- BPS-MPE CAS 63134-33-8
- ISO F CAS 2467-02-9
- PHBB CAS 94-18-8
- D90 CAS 191680-83-8

This operating method describes:

- a single extraction method;
- two analytical methods that can be used at the laboratory's discretion:
 - liquid chromatography with UV

Annexe 2 : Mode opératoire pour l'analyse de 15 composés phénoliques y compris les BISPHENOLS A, F et S dans les papiers thermiques

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.
DI1363AD

Mise en application : 23/11/2018

utilisées, au libre choix du laboratoire :

- chromatographie liquide avec détection UV (barrettes de diodes) et confirmation par détection fluorimétrique,
- chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.

Quelle que soit la méthode analytique utilisée, des limites de quantifications égales ou inférieures à 0,01 % (100 µg/g de papier) peuvent être atteintes pour chaque bisphénol.

2. Principe

Les composés phénoliques sont extraits du papier thermique par extraction au méthanol à température ambiante. Ils sont séparés par chromatographie liquide sur une colonne C18 et détectés et quantifiés soit par détection UV (barrettes de diodes) avec confirmation par fluorescence, soit par spectrométrie de masse à tandem.

3. Précautions

Les papiers thermiques doivent être conservés à l'abri de la lumière et sans contact direct les uns avec les autres (par exemple dans un flacon en verre, dans un flacon en PE ou PP, dans du papier aluminium) pour éviter toute contamination croisée : la migration des composés phénoliques d'un papier à l'autre est facilement observée notamment si le papier est légèrement humide. Quel que soit le mode de détection utilisé, les interférences observées dans le papier thermique sont limitées. Néanmoins, une détection par spectrométrie de masse permet de réduire le risque d'interférences.

détection (diode arrays) and confirmation by fluorescence detection,

- liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry.

Whatever the analytical method used, limits of quantification lower or equal to 0.01% (100 µg/g of paper) can be reached for each bisphenol.

2. Principle

Phenolic compounds are extracted from thermal paper by methanol at ambient temperature. The three bisphenols are separated using liquid chromatography on a C18 column. They are detected and quantified either by UV detection (diode arrays) coupled to a fluorescence detector, or by tandem mass spectrometry.

3. Precautions

Thermal papers must be conserved away from light and without direct contact between samples (for example in a glass, PP or PE bottle, in aluminium foil...) to avoid any cross contamination: migration of bisphenols between samples is observed, especially when thermal papers are slightly wet. Whatever is the detection method used, the observed interferences for thermal paper analysis are limited. Nevertheless, detection by mass spectrometry allows to reduce the risk of interference.

4. Extraction:

The extraction method is performed at ambient temperature:

- 50 mg of paper are introduced into a glass, PE or PP vial;

Annexe 2 : Mode opératoire pour l'analyse de 15 composés phénoliques y compris les BISPHENOLS A, F et S dans les papiers thermiques

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.
DI1363AD

Mise en application : 23/11/2018

4. Extraction :

La technique d'extraction est la même que celle utilisée pour les BPA, S et F.

L'extraction est réalisée à température ambiante :

- 50 mg de papier sont introduits dans un tube en verre, en PE ou en PP ;
- 5 ml de méthanol sont rajoutés dans le tube : le papier doit être complètement immergé dans le méthanol ;
- Le tube est mis sous agitation au vortex pendant une minute ;
- Le tube est placé 10 minutes dans un bac à ultrasons.

L'extrait peut être conservé à l'abri de la lumière à 4°C avant analyse.

Remarque : *Sur des papiers thermiques plus épais que des tickets de caisse, une prise d'essai d'au moins 400 mg est conseillée et le papier doit être préalablement coupé en petits morceaux. Le volume de méthanol est augmenté (10 ml) pour permettre la mise en solution totale du papier.*

5. Détermination quantitative :

La séparation des composés phénoliques est assurée par chromatographie liquide. Deux types de détection peuvent être utilisés : soit la détection en UV avec un détecteur à barrettes de diodes (une confirmation à l'aide d'un fluorimètre est recommandée), soit la spectrométrie de masse. Ces deux techniques permettent d'atteindre des limites de quantification inférieures ou égales à 0,01 % (100 µg/g de papier) et ne sont pas sujettes à des interférences notables lors de l'application de ce mode opératoire. Chaque laboratoire peut donc choisir la technique analytique qui lui semble la plus appropriée en fonction du matériel et

- 5 ml of methanol are added into the vial: the paper must be completely immersed in methanol;

- The vial is placed under vortex agitation for one minute;

- The vial is then placed for 10 minutes in an ultrasonic bath.

Extracts must be stored at 4°C in a dark refrigerator before analysis.

Note: *For thermal papers thicker than receipts, a test of at least 400 mg of the sample is advised. The paper must first be cut into small pieces. The volume of methanol is increased (10 ml) in order to ensure that the thermal paper is completely immersed in the solution.*

5. Quantitative determination:

The bisphenols are analyzed by liquid chromatography. Two types of detection can be used: either UV detection with a diode array detector (confirmation with a fluorimeter is recommended) or by mass spectrometry. These two techniques allow to reach limits of quantification less or equal to 0.01% (100 µg/g of paper) and they are not subject to notable interferences during the application of this procedure. Each laboratory can thus choose the analytical technique that seems the most appropriate in relation to the disposal material and its expertise.

a. Liquid chromatography coupled with a diode array detector:

Separation is performed on an UHPLC with the following chromatographic conditions:

- X-Bridge Shield RP-18 column, 3.0*150mm 3.5µm

Annexe 2 : Mode opératoire pour l'analyse de 15 composés phénoliques y compris les BISPHEENOLS A, F et S dans les papiers thermiques

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.
DI1363AD

Mise en application : 23/11/2018

des compétences dont il dispose.

a. Chromatographie liquide couplée à un détecteur à barrettes de diodes :

La séparation est réalisée sur une UHPLC avec les conditions chromatographiques suivantes :

- Colonne X-Bridge Shield RP-18, 3,5µm et de dimension 3,0*150mm
- Eluant A : acétonitrile
- Eluant B : eau acidifiée à 10 mM de H3PO4
- Débit de 0,6 ml/min
- Conditions isocratiques 12 min jusqu'à 47% d'acétonitrile, puis 12 min jusqu'à 100 % d'acétonitrile et finir avec deux minutes à 100% pour le nettoyage de la colonne avant de revenir aux conditions initiales.

| Temps (minutes) | Eluant A | Eluant B |
|-----------------|----------|----------|
| 0 | 35 | 65 |
| 12 | 47 | 53 |
| 24 | 100 | 0 |
| 26 | 100 | 0 |
| 26.5 | 35 | 65 |
| 30 | 35 | 65 |

- Volume d'injection de 10 µl
- Détecteur à barrettes de diodes : 230 nm
- Quantification par étalonnage externe de 0,5 à 200 µg/ml dans le méthanol.

- Eluent A: acétonitrile
- Eluent B: 10 mM of H3PO4 in water
- Flow rate: 0.6 ml/min
- Isocratic conditions 12 minutes until 47% acétonitrile, then 12 minutes until 100% acétonitrile and finish with two minutes at 100% to clean the column before returning to initial conditions.

| time (minutes) | Eluant A | Eluant B |
|----------------|----------|----------|
| 0 | 35 | 65 |
| 12 | 47 | 53 |
| 24 | 100 | 0 |
| 26 | 100 | 0 |
| 26.5 | 35 | 65 |
| 30 | 35 | 65 |

- Injection volume: 10 µl
- Diode array detector: 230 nm
- Quantification by external calibration from 0.5 to 200 µg/ml in methanol.

Annexe 2 : Mode opératoire pour l'analyse de 15 composés phénoliques y compris les BISPHEENOLS A, F et S dans les papiers thermiques

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.
DI1363AD

Mise en application : 23/11/2018

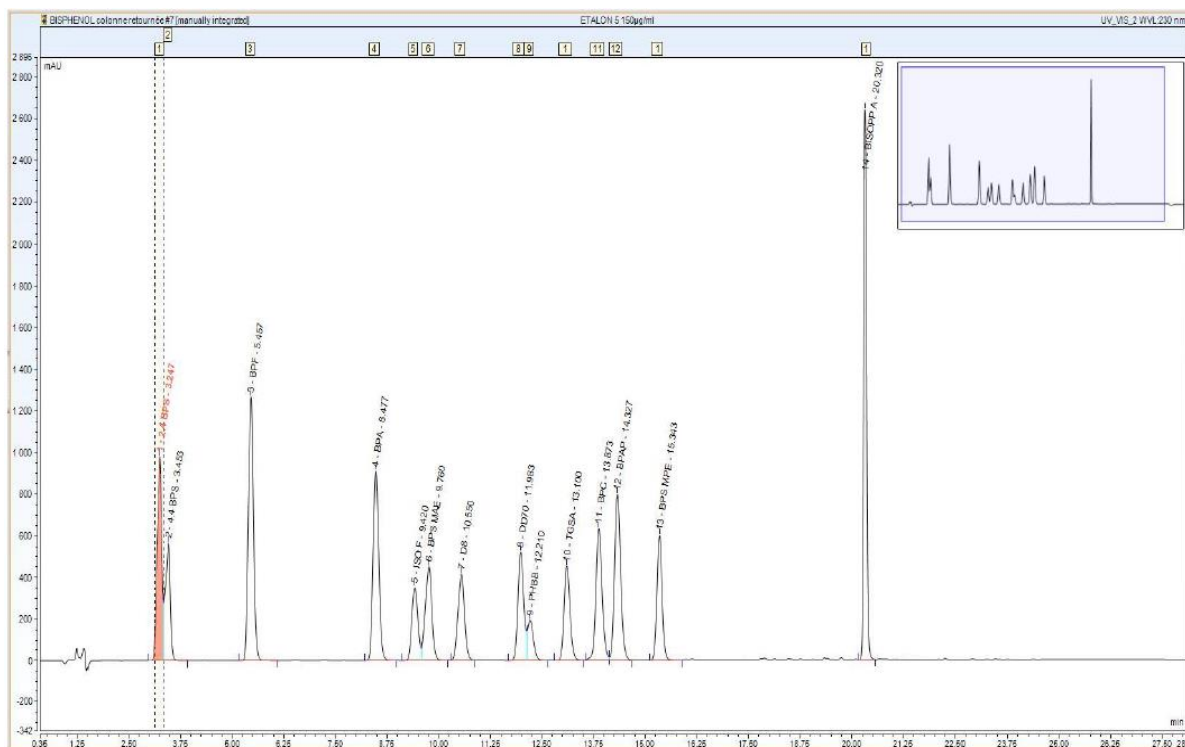


Figure 1 : chromatogramme obtenu par HPLC - barrettes de diodes (230 nm) pour les composés phénoliques (hors D90)

Figure 1: chromatogram obtained by HPLC - diode arrays (230 nm) for phenolic compounds (other than D90)

L'utilisation d'un détecteur UV à barrettes de diodes permet de vérifier la présence des composés en comparant leur spectre à celui des composés étalons. Pour assurer la sélectivité des analyses et éviter le risque de faux positif, il est recommandé de confirmer à l'aide d'une détection fluorimétrique (295 nm) pour les composés phénoliques suivants : BPF, BPA, ISO F, PHBB, BPC et BPAP. La détection par fluorescence n'est par contre pas adaptée pour les autres composés, dont la réponse en fluorescence est très faible ou nulle.

The use of a UV diode array detector allows to verify the presence of compounds by comparing their spectrum to those of standard compounds. To ensure the selectivity of analyses and avoid the risk of a false positive, it is recommended to confirm the results by fluorescence detection (295 nm) for the following phenolic compounds: BPF, BPA, ISO F, PHBB, BPC and BPAP. However, fluorescence detection is not suitable for the other compounds, of which the fluorescence response is weak or insignificant.

Une limite de quantification de 0,005% est validée pour tous les composés, ce qui correspond à 50 µg/g de papier.

A limit of quantification of 0.005% is validated for all compounds, which corresponds to 50 µg/g of paper.

b. Chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem

La spectrométrie de masse en tandem offre

b. Liquid chromatography coupled to a tandem mass

Annexe 2 : Mode opératoire pour l'analyse de 15 composés phénoliques y compris les BISPHEENOLS A, F et S dans les papiers thermiques

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.
D11363AD

Mise en application : 23/11/2018

une meilleure sensibilité et une meilleure sélectivité d'analyse. L'utilisation des fragments ioniques pour identifier un composé donne une information précise sur l'identité du composé détecté. Les conditions chromatographiques sont similaires à celles utilisées pour la détection UV, avec l'acétate d'ammonium à la place de l'acide phosphorique.

- Colonne X-Bridge Shield RP-18, 3,5µm et de dimension 3,0*150mm
- Eluant A : acétonitrile
- Eluant B : eau à 2 mM en acétate d'ammonium
- Débit de 0,6ml/min
- Volume d'injection de 3 µl

| Temps (minutes) | Eluant A | Eluant B |
|-----------------|----------|----------|
| 0 | 35 | 65 |
| 12 | 47 | 53 |
| 24 | 100 | 0 |
| 26 | 100 | 0 |
| 26,5 | 35 | 65 |
| 30 | 35 | 65 |

Chaque composé est identifié avec 2 ions fils, après fragmentation de l'ion parent. Tous les composés sont analysés en mode ESI :

spectrometer

Tandem mass spectrometry has greater sensitivity and better analytical selectivity. The use of ionic fragments to identify a compound gives precise information on the identity of the detected compound. The chromatographic conditions are similar to those used for UV detection, except that ammonium acetate is used instead of phosphoric acid.

- X-Bridge Shield RP-18 column, 3.5µm, 3.0*150mm
- Eluent A: acetonitrile
- Eluent B: 2 mM in ammonium acetate in water
- Flow rate: 0.6ml/min
- Injection volume: 3 µl

| Time (minutes) | Eluent A | Eluent B |
|----------------|----------|----------|
| 0 | 35 | 65 |
| 12 | 47 | 53 |
| 24 | 100 | 0 |
| 26 | 100 | 0 |
| 26.5 | 35 | 65 |
| 30 | 35 | 65 |

Each compound is identified by 2 daughter ions, after fragmentation of the parent ion. All the compounds are analysed in ESI - mode:

| Compound | Molar mass | Parent ion (m/z) | Daughter ions (m/z) |
|----------|------------|------------------|---------------------|
| | | | |

Annexe 2 : Mode opératoire pour l'analyse de 15 composés phénoliques y compris les BISPENOLS A, F et S dans les papiers thermiques

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.
DI1363AD

Mise en application : 23/11/2018

| Composé | Masse molaire | Ion parent (m/z) | Ions fils (m/z) |
|----------|---------------|------------------|-----------------|
| 4,4-BPS | 250,3 | 249,1 | 108,1 |
| | | | 156,1 |
| 2,4-BPS | 250,3 | 249,2 | 108,1 |
| | | | 155,8 |
| BPA | 228,1 | 227,3 | 212,2 |
| | | | 133,1 |
| BPS-MAE | 290,3 | 289,2 | 248,2 |
| | | | 184,2 |
| ISO-F | 200,2 | 199,2 | 93,1 |
| BPF | 200,2 | 199,2 | 93,1 |
| | | | 105,1 |
| D8 | 292,3 | 291,3 | 248,2 |
| | | | 184,2 |
| D90 | 570,5 | 569,5 | 411,3 |
| | | | 248,2 |
| DD70 | 352,5 | 351,3 | 124,1 |
| | | | 151,1 |
| TGSA | 330,4 | 329,2 | 148,1 |
| | | | 132,2 |
| PHBB | 228,2 | 227,2 | 136,1 |
| | | | 92,1 |
| BPC | 256,3 | 255,2 | 240,2 |
| BPA-P | 290,4 | 289,2 | 274,3 |
| | | | 211,2 |
| BPS-MPE | 340,4 | 339,3 | 248,2 |
| | | | 184,2 |
| BisOPP-A | 380,5 | 379,4 | 209,3 |
| | | | 169,2 |

Remarque : D'autres types de spectromètres de masse peuvent être utilisés à condition de valider les conditions opératoires.

Note: Other types of mass spectrometers can be used on the condition that the operatory conditions have been validated.

c. Cas particulier du D90

Le D90 est moins soluble que les autres composés phénoliques dans le méthanol. Pour la solution d'étalonnage, il est nécessaire de préparer la solution mère dans du DMSO avant de réaliser les dilutions dans

c. Special case of D90

D90 is less soluble in methanol comparing to the other phenolic compounds. For the calibration solution, it is necessary to prepare the stock solution of D90 in DMSO

Annexe 2 : Mode opératoire pour l'analyse de 15 composés phénoliques y compris les BISPHEENOLS A, F et S dans les papiers thermiques

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.
DI1363AD

Mise en application : 23/11/2018

le méthanol. La concentration maximale en DMSO dans les solutions injectées dans la colonne chromatographique ne doit pas dépasser 2%. En raison de sa structure chimique, le chromatogramme correspondant au D90 (voir figure 3) est constitué de plusieurs pics correspondant à plusieurs isomères (n pouvant être égal à 1, 2, etc..). Le 2,4'-bisphénol S est une impureté contenue dans l'étalon de D90.

before performing dilutions in methanol. The maximum concentration of DMSO in the solutions injected into the chromatographic column must not exceed 2%. Due to its chemical structure, the chromatogram corresponding to D90 (see figure 3) is contain several peaks, corresponding to several isomers (n = 1, 2, ...). The 2,4'-bisphenol S is an impurity contained in D90 standard.

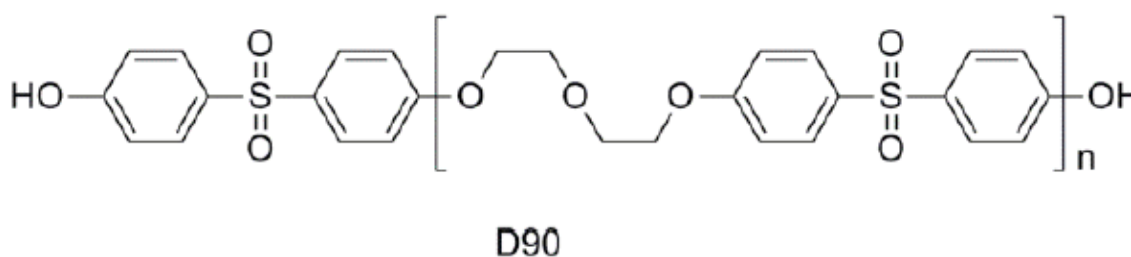


Figure 2 : Formule chimique développée du D90

Figure 2: Chemical structural formula of D90

En raison de sa moindre solubilité dans le méthanol que les autres composés phénoliques, le rendement d'extraction du D90 dans le papier thermique par le méthanol est de l'ordre de 80%.

Because of his low solubility in methanol, the extraction yield of D90 in thermal paper using methanol is around 80%.

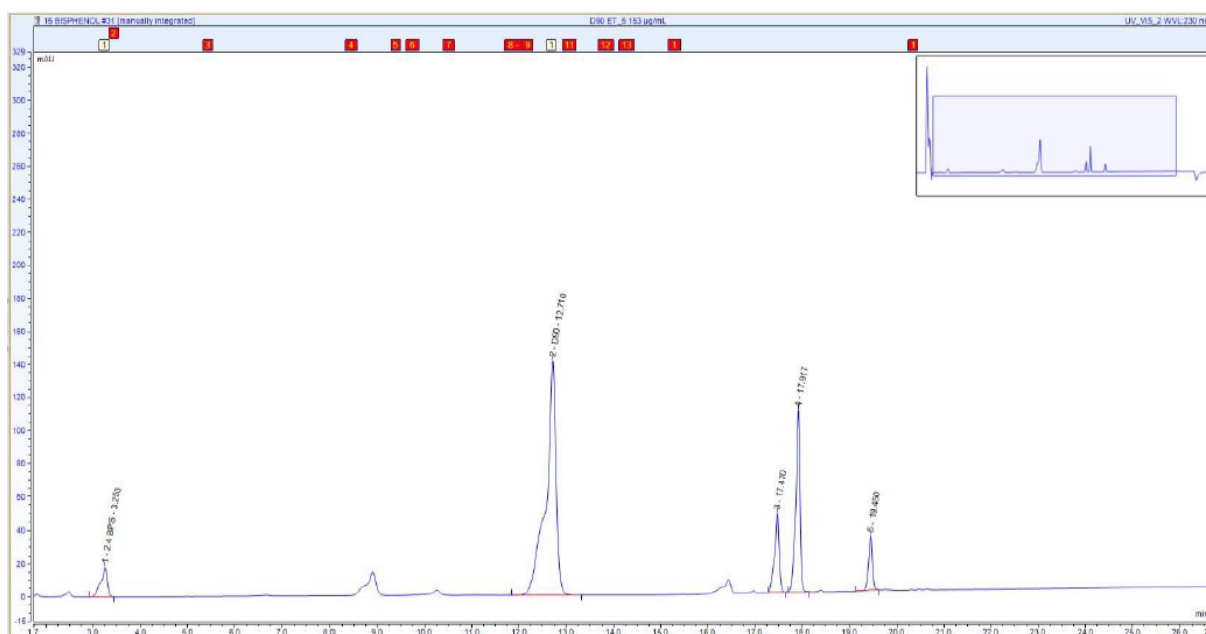


Figure 3 : Chromatogramme obtenu par HPLC

Figure 3: Chromatogram obtained by HPLC -

Annexe 2 : Mode opératoire pour l'analyse de 15 composés phénoliques y compris les BISPHEENOLS A, F et S dans les papiers thermiques

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.
D11363AD

Mise en application : 23/11/2018

- barrettes de diodes (230 nm) pour le D90

6. Contrôles qualité :

Le contrôle qualité est assuré par la réalisation systématique d'un blanc de méthode, d'un contrôle de la méthode et de contrôles de la dérive.

Le **blanc de méthode** (extraction sans papier) doit être réalisé pour s'assurer de l'absence de contaminants provenant des réactifs ou tubes utilisés lors de l'analyse : la teneur de chaque composé phénolique doit être inférieure à l'équivalent de 0,01 % dans le papier.

Le **contrôle de la méthode** permet de vérifier que le rendement d'extraction est satisfaisant pour chacun des composés phénoliques (taux de recouvrement supérieur à 80 % pour le D90 et supérieur à 90% pour les 14 autres composés phénoliques). Ce contrôle est réalisé par le dépôt d'une solution d'étalonnage sur le papier thermique avant son extraction (50 µl de solution déposée sur 50 mg de papier). Le **contrôle de la dérive** doit être effectué tout au long de la séquence analytique pour garantir l'absence de dérive du système analytique. Ce contrôle est réalisé par l'injection d'une solution d'étalonnage à une fréquence régulière (par exemple tous les 10 échantillons). Cette dérive doit être limitée à 15 % sur la séquence analytique.

7. Teneurs seuils :

Il est admis, à titre exploratoire, que le papier thermique considéré est exempt de composés phénoliques ajoutés quand la teneur seuil de chacun de ces 15 composés phénoliques est inférieure à 0,02 % en masse ($2 \cdot 10^{-4}$ en masse).

diode arrays (230 nm) for D90

6. Quality controls:

Quality control is guaranteed by the systematic performance of a method blank, method control and drift control.

The **method blank** (extraction without paper) must be performed to guarantee the absence of contaminants coming from the reagents or vials used during the analysis: the content of each phenolic compound in the paper must be under 0.01%. The **method control** allows to verify that extraction yield for each component is satisfactory (recovery rates greater than 90%). This control is performed by adding a calibration solution on the thermal paper before extraction (50 µl of solution on 50 mg of paper).

Drift control must be performed throughout the analytical sequence to guarantee the absence of drift during the analytical sequence.

This monitoring is performed by injecting a calibration solution at a regular frequency (for example every ten samples). This drift must be limited to 15% during the whole analytic sequence.

7. Content thresholds:

It is granted, on an exploratory basis, that the thermal paper under consideration does not have added phenolic compounds when the content threshold of each of these 15 phenolic compounds is less than 0.02% by mass ($2 \cdot 10^{-4}$ by mass).

LISTE DES 15 COMPOSES PHENOLIQUES :

LIST OF THE 15 PHENOLIC COMPOUNDS:

Annexe 2 : Mode opératoire pour l'analyse de 15 composés phénoliques y compris les BISPHEOLS A, F et S dans les papiers thermiques

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.

DI1363AD

Mise en application : 23/11/2018

| Nom ou formule | Nom commercial | CAS | Formule chimique |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------|------------------|
| 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane | BPA | 80-05-7 | |
| Bis(4-hydroxyphenyl)sulfone | 4,4'-Bisphénol S ou Bisphénol S ou BPS | 80-09-1 | |
| 4,4'-di(hydroxydiphényl)méthane | Bisphénol F ou BPF | 620-92-8 | |
| BIS(2-HYDROXYPHENYL)METHANE | ISO F | 2467-02-9 | |
| 2,4'-Dihydroxydiphényl sulfone | 2,4'-Bisphénol S | 5397-34-2 | |
| 2,2-bis(2-hydroxy-5-biphényl)propane | BisOPP-A | 24038-68-4 | |
| bis-(3-allyl-4-hydroxyphényl) sulfone (TGSA)(2,2')-diallyl-4,44-sulfonyldiphénol) | TGSA | 41481-66-7 | |
| 1,7-bis(4-Hydroxyphénylthio)-3,5-dioxaheptane | DD 70 | 93589-69-6 | |
| 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphénylsulfone (D8) | D8 | 95235-30-6 | |
| 4,4'-(α-Méthylbenzylidène)diphénol | Bisphénol AP ou BPAP ou BAISTER ou P-1 | 1571-75-1 | |
| 4,4'-(1-méthylethylidène)bis(2-méthylphénol) | Bisphénol C ou BPC | 79-97-0 | |
| Benzyl 4-hydroxybenzoate; Benzylparaben (BzP) | PHBB | 94-18-8 | |
| 4-[[4-(2-propen-1-yloxy)phényl]sulfonyl]phénol | BPS-MAE | 97042-18-7 | |
| 4-[[4-Benzyloxyphényl]sulfonyl]phénol | BPS-MPE | 63134-33-8 | |
| 4-[4'-[[1'-méthylethoxy]phényl]sulfonyl]phénol | D90 | 191680-83-8 | |

Annexe 2 : Mode opératoire pour l'analyse de 15 composés phénoliques y compris les BISPENOLS A, F et S dans les papiers thermiques

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.
D11363AD

Mise en application : 23/11/2018