380L0766

N:o L 213/42 *EUROOPAN YHTEISÖJEN VIRALLINEN LEHTI* 16.8.80

KOMISSION DIREKTIIVI,

annettu 8 päivänä heinäkuuta 1980,

yhteisön analyysimenetelmästä elintarvikkeiden kanssa kosketuksiin joutuvien tarvikkeiden sisältämän vinyylikloridimonomeeripitoisuuden virallista tarkastamista varten

(80/766/ETY)

EUROOPAN YHTEISÖJEN KOMISSIO, joka

ottaa huomioon Euroopan talousyhteisön perustamissopimuksen,

ottaa huomioon elintarvikkeiden kanssa kosketuksiin joutuvia vinyylikloridimonomeeria sisältäviä tarvikkeita koskevan jäsenvaltioiden lainsäädännön lähentämisestä 30 päivänä tammikuuta 1978 annetun neuvoston direktiivin 78/142/ETY(1) ja erityisesti sen 3 artiklan,

sekä katsoo, että

direktiivin 78/142/ETY 2 artiklan mukaan tällaiset tarvikkeet eivät saa sisältää vinyylikloridimonomeeria valmiissa tuotteessa enempää kuin 1 mg/kg, ja että 3 artiklan mukaan tämän raja-arvon noudattamista on valvottava käyttämällä yhteisön analyysimenetelmää,

laboratorioiden välisenä yhteistyönä toteutettujen useiden analyysien perusteella liitteessä esitetty menetelmä on osoittautunut riittävän tarkaksi ja toistettavaksi, niin että se voidaan hyväksyä yhteisön menetelmäksi, ja

tässä direktiivissä säädetyt toimenpiteet ovat pysyvän elintarvikekomitean lausunnon mukaiset,

ON ANTANUT TÄMÄN DIREKTIIVIN:

1 artikla

Jäsenvaltioiden on säädettävä, että elintarvikkeiden kanssa kosketuksiin joutuvien tarvikkeiden, liitteessä jäljempänä "tarvikkeet", sisältämän vinyylikloridimonomeeripitoisuuden virallista tarkastusta varten tarvittavat analyysit suoritetaan liitteessä esitetyn menetelmän mukaisesti.

2 artikla

Jäsenvaltioiden on saatettava tämän direktiivin noudattamisen edellyttämät lait, asetukset ja hallinnolliset määräykset voimaan viimeistään 18 kuukauden kuluttua tämän direktiivin tiedoksi antamisesta. Niiden on ilmoitettava tästä komissiolle viipymättä.

3 artikla

Tämä direktiivi on osoitettu kaikille jäsenvaltioille.

Tehty Brysselissä 8 päivänä heinäkuuta 1980.

Komission puolesta
Étienne DAVIGNON
Komission jäsen

(1) EYVL N:o L 44, 15.2.1978, s. 15

LIITE

VINYYLIKLORIDIMONOMEERITASON MÄÄRITTÄMINEN TARVIKKEISTA

1. TARKOITUS JA SOVELTAMISALA

Menetelmällä määritetään vinyylikloridimonomeeripitoisuus tarvikkeissa.

2. PERIAATE

Vinyylikloridimonomeeri-(VC)-pitoisuus tarvikkeissa määritetään kaasukromatografisesti käyttäen headspace-tekniikkaa, sen jälkeen kun näyte on liuotettu tai suspendoitu N,N-dimetyyliasetamidiin.

3. REAGENSSIT

3.1 Vinyylikloridi (VC), puhtaus yli 99,5% (v/v).

3.2 N,N-dimetyyliasetamidi (DMA), vapaa epäpuhtauksista, joilla on koeolosuhteissa sama retentioaika kuin vinyylikloridilla tai sisäisellä standardilla (3.3).

3.3 Dietyylieetteri tai cis-2-buteeni DMA:ssa (3.2) sisäisenä standardiliuoksena. Nämä sisäiset standardit eivät saa sisältää epäpuhtauksia, joilla on koeolosuhteissa sama retentioaika kuin VC:llä.

4. LAITTEET

HUOMAUTUS:

Laite tai laitteen osa on mainittu vain, jos se on erikoinen tai valmistettu erityisten vaatimusten mukaan. Tavanomaisen laboratoriolaitteiston oletetaan olevan käytettävissä.

4.1 Kaasukromatografi, johon on liitetty automaattinen headspace-näytteenottolaite tai mahdollisuus manuaaliseen näytteensyöttöön.

4.2 Liekki-ionisaatiodetektori tai 7 kohdassa mainittu muu detektori.

4.3 Kaasukromatografiakolonni

Kolonnin tulee erottaa toisistaan ilman, VC:n ja mahdollisen sisäisen standardin piikit.

Lisäksi 4.2 ja 4.3 kohdassa tarkoitetun laitteiston on annettava vähintään viisinkertainen signaali verrattuna taustakohinaan liuoksella, jossa on 0,02 mg VC/litra DMA:ta tai 0,02 mg VC/kg DMA:ta.

4.4 Näyteastioita tai pulloja, joissa on silikoni- tai butyylikumiseptumit.

Käytettäessä manuaalista näytteenottotekniikkaa näytteen ottaminen injektioruiskulla headspace-astiasta tai -pullosta saattaa muodostaa astiaan tai pulloon osittaisen tyhjiön. Sen vuoksi on suositeltavaa käyttää manuaalisessa näytteenotossa suuria astioita tai pulloja, jollei astioita ja pulloja paineisteta ennen näytteen ottamista.

4.5 Mikroruiskuja.

4.6 Kaasutiiviitä injektioruiskuja manuaaliseen headspace-näytteenottoon.

4.7 Analyysivaaka, tarkkuus 0,1 mg.

5. MENETTELY

VAROITUS: VC on vaarallinen aine ja huoneenlämpötilassa kaasu, minkä vuoksi liuokset pitää valmistaa hyvin ilmastoidussa vetokaapissa.

HUOMAUTUS:
— ennalta on ryhdyttävä kaikkiin tarvittaviin varotoimenpiteisiin sen varmistamiseksi, ettei yhtään VC:tä tai DMA:ta häviä,

— käytettäessä manuaalisia näytteenottotekniikoita tulisi käyttää sisäistä standardia (3.3),

— käytettäessä sisäistä standardia tulee käyttää samaa liuosta läpi koko menetelmän.

5.1 **Noin 2 000 mg/kg sisältävän, konsentroidun VC-liuoksen valmistus**

Punnitaan 0,1 mg:n tarkkuudella sopiva lasiastia, ja siihen lisätään tietty määrä (esim. 50 ml) DMA:ta (3.2). Punnitaan uudelleen. DMA:han lisätään tietty määrä (esim. 0,1 g) nestemäistä tai kaasumaista VC:tä (3.1) injektoimalla se hitaasti DMA:han. VC voidaan lisätä myös kuplittamalla se DMA:han, edellyttäen että käytetään laitteistoa, jolla estetään DMA-hävikki. Punnitaan uudelleen 0,1 mg:n tarkkuudella. Odotetaan kaksi tuntia tasapainotilan saavuttamiseksi. Säilytetään standardiliuos jääkaapissa.

5.2 **Laimennetun VC-standardiliuoksen valmistus**

Otetaan punnittu määrä konsentroitua VC-standardiliuosta (5.1), ja laimennetaan se tiettyyn tilavuuteen tai painoon DMA:lla (3.2) tai sisäisen standardin liuoksella (3.3). Saadun laimean standardiliuoksen pitoisuus ilmaistaan vastaavasti joko mg/l tai mg/kg.

5.3 **Kalibrointikäyrän valmistus**

HUOMAUTUS: — käyrän tulee muodostua vähintään seitsemästä pisteparista,

— vasteiden toistettavuuden(1) on oltava pienempi kuin 0,02 mg/l tai kg DMA,

— käyrä on laskettava näistä pisteistä pienimmän neliösumman menetelmällä, eli regressiosuoran laskemiseksi on käytettävä seuraavaa yhtälöä:

$$y = a_1 x + a_0, \text{ jossa}$$

$$a_1 = \frac{n\Sigma xy - (\Sigma x) \cdot (\Sigma y)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}, \text{ ja}$$

$$a_0 = \frac{(\Sigma y) \cdot (\Sigma x^2) - (\Sigma x) \cdot (\Sigma xy)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2},$$

jossa

y = yksittäisen määrityksen piikkien korkeus tai pinta-ala,
x = vastaava konsentraatio regressiosuoralla,
n = suoritettujen määritysten lukumäärä ($n \geq 14$),

— käyrän on oltava lineaarinen. Mitattujen vasteiden (y_i) ja vastaavien regressiosuoralta saatujen vasteiden (z_i) erotusten standardipoikkeama (s) jaettuna kaikkien mitattujen vasteiden keskiarvolla ($\bar{y}$) ei saa olla arvoa 0,07 suurempi:

Tämä lasketaan kaavasta: $\frac{s}{\bar{y}} \leq 0{,}07$,

missä $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - z_i)^2}{n - 1}}$

$$\bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i$$

y_i = yksittäinen mitattu vaste
z_i = regressiosuoralta saatu vastetta (y_i) vastaava arvo
$n \geq 14$

(1) Ks. suositus ISO DIS 5725:1977

Valmistetaan kaksi vähintään seitsemän pullon (4.4) sarjaa. Jokaiseen pulloon lisätään sellaiset tilavuudet laimeata standardiliuosta (5.2) ja DMA:ta (3.2) tai sisäistä standardiliuosta DMA:ssa (3.3), että lopullinen VC-konsentraatio rinnakkaisissa liuoksissa on suunnilleen 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200; jne. mg/l tai mg/kg DMA:ta, ja että kaikki pullot sisältävät saman määrän DMA:ta kuin tullaan käyttämään kohdassa 5.5. Pullot suljetaan, ja jatketaan kohdan 5.6 mukaisesti. Piirretään graafinen kuvaaja, jossa ordinaattana on rinnakkaisten liuosten VC-piikkien alat (tai korkeudet) tai näiden alojen (tai korkeuksien) suhde vastaaviin sisäisiin standardipiikkeihin, ja abskissa-arvot osoittavat rinnakkaisten liuosten VC-konsentraatioita.

5.4 **Edellä 5.1 ja 5.2 kohdassa valmistettujen standardiliuosten todentaminen**

Toistetaan 5.1 ja 5.2 kohdassa kuvattu menettely toisen laimean standardiliuoksen valmistamiseksi siten, että väkevyys on 0,1 mg VC/l tai 0,1 mg VC/kg DMA:ta tai sisäistä standardiliuosta. Tämän liuoksen kahden kaasukromatografia-ajon keskiarvo ei saa poiketa vastaavasta kalibraatiokäyrän pisteestä enempää kuin 5%. Jos ero on suurempi kuin 5%, hylätään kaikki 5.1, 5.2, 5.3 ja 5.4 kohdan mukaan tehdyt liuokset ja aloitetaan standardiliuosten valmistus alusta.

5.5 **Tarvikkeista otettujen näytteiden valmistelu**

Otetaan kaksi näytepulloa (4.4). Kumpaankin pulloon punnitaan 0,1 mg:n tarkkuudella vähintään 200 mg tutkittavaa yksittäistä tarvikenäytettä, joka on pilkottu pieniksi paloiksi. Varmistetaan, että kumpaankin pulloon punnittu määrä on yhtä suuri. Pullot suljetaan välittömästi. Kumpaankin pulloon lisätään jokaista näytteen grammaa kohti 10 ml tai 10 g DMA:ta (3.2) tai sisäisen standardin liuosta (3.3). Pullot suljetaan, ja jatketaan kohdan 5.6 mukaan.

5.6 **Kaasukromatografiset määritykset**

5.6.1 Pulloja ravistellaan välttäen sisällä olevan nesteen ja septumin (4.4) kosketusta, jotta tarvikenäytteen (5.5) liuoksesta tai suspensiosta tulisi mahdollisimman homogeeninen.

5.6.2 Kaikki suljetut pullot (5.3, 5.4 ja 5.5) asetetaan kahdeksi tunniksi 60 °C ± 1 °C:iseen vesihauteeseen tasapainotilan saavuttamiseksi. Tarvittaessa ravistellaan.

5.6.3 Näyte otetaan pullon ilmatilasta. Manuaalisessa näytteenotossa on huolehdittava siitä, että näytteestä saadaan toistettava (katso 4.4 kohta); erityisesti tulee injektioruisku esilämmittää näytteen lämpötilaan. Mitataan VC:a ja mahdollista sisäistä standardia vastaavien piikkien pinta-ala tai korkeus.

5.6.4 Kolonnista (4.3) poistetaan ylimäärä DMA:ta sopivalla menetelmällä heti, kun DMA-piikkejä ilmaantuu kromatogrammiin.

6. TULOSTEN LASKEMINEN

6.1 Haetaan interpoloimalla suoralta molempien testiliuosten pitoisuudet ottaen huomioon mahdollisesti käytetyn sisäisen standardin. Vinyylikloridin määrät lasketaan kummassakin tutkittavassa tarvikenäytteessä seuraavan kaavan mukaisesti:

$$X = \frac{C \times V}{M} \; 1000$$

jossa

X = VC:n pitoisuus tarvikenäytteessä ilmoitettuna yksikkönä mg/kg

C = VC:n pitoisuus pullossa, jossa on tarvikkeesta valmistettu näyte (ks. 5.5 kohta) ilmoitettuna yksikkönä mg/l tai mg/kg

V = tarvikenäytteen (ks. kohta 5.5) sisältävässä pullossa olevan DMA:n tilavuus tai massa ilmoitettuna litroina tai kilogrammoina.

M = tarvikenäytteen määrä grammoina.

6.2 Tutkittavan tarvikkeen VC-pitoisuuden ilmoitettuna yksikköinä mg/kg, tulee olla 6.1 kohdan mukaan määritetyn kahden VC-pitoisuuden keskiarvo, edellyttäen, että 8 kohdan toistettavuusvaatimukset on täytetty.

7. VC-TASON VARMISTUS

Niissä tapauksissa, joissa 6.2 kohdan mukaan laskettu VC-pitoisuus tarvikkeessa ylittää suurimman sallitun pitoisuuden, on molempien näytteiden analyysitulokset (5.6 ja 6.1) tarkistettava jollakin seuraavista kolmesta tavasta:

— käyttämällä vähintään yhtä muuta kolonnia (4.3), jonka stationäärifaasin polaarisuus on erilainen. Tämä menettely uusitaan, kunnes saadaan kromatogrammi, jossa ei ole epäilystäkään siitä, että VC-piikki ja/tai sisäisen standardin piikki peittäisi tarvikenäytteen ainesosista johtuvia piikkejä,

— käyttämällä muuta detektoria, esimerkiksi mikroelektrolyyttista johtokykydetektoria(1),

— käyttämällä massaspektrometriaa. Jos tällöin molekyyli-ionit parillisella massaluvulla (m/e) 62 ja 64 esiintyvät suhteessa 3:1, voidaan VC:n esiintyminen katsoa suurella todennäköisyydellä vahvistetuksi. Epävarmoissa tapauksissa on tarkistettava koko massaspektri.

8. TOISTETTAVUUS

Kahden tuloksen välinen ero ei saa olla suurempi kuin 0,2 mg VC/kg tarviketta, kun määritykset on suorittanut sama analysoija samanaikaisesti tai peräkkäin samoissa olosuhteissa.

(1) Ks. "Journal of Chromatographic Science", (12. painos), maaliskuu 1974, s. 152