380L0766

Nr L 213/42 *EUROPEISKA GEMENSKAPERNAS OFFICIELLA TIDNING* 16.8.80

KOMMISSIONENS DIREKTIV

av den 8 juli 1980

om fastställande av gemenskapens analysmetod för den offentliga kontrollen av halten vinylkloridmonomer i material och produkter som är avsedda att komma i kontakt med livsmedel

(80/766/EEG)

EUROPEISKA GEMENSKAPERNAS KOMMISSION HAR ANTAGIT DETTA DIREKTIV

med beaktande av Fördraget om upprättandet av Europeiska gemenskaperna,

med beaktande av rådets direktiv 78/142/EEG den 30 januari 1978 om tillnärmning av medlemsstaternas lagstiftning om material och produkter som innehåller vinylkloridmonomer och är avsedda att komma i kontakt med livsmedel(1), särskilt artikel 3 i detta, och

med beaktande av följande:

I artikel 2 i direktiv 78/142/EEG föreskrivs att sådana material och produkter inte får innehålla mer än 1 milligram vinylkloridmonomer per kilogram i slutprodukten, och i artikel 3 föreskrivs att detta gränsvärde skall kontrolleras med en gemensam analysmetod för gemenskapen.

På grundval av en serie försök med avprövning på flera laboratorier har den metod som beskrivs i bilagan visat sig vara tillräckligt noggrann och reproducerbar för att antas som en gemenskapsmetod.

De åtgärder som föreskrivs i detta direktiv stämmer överens med Ständiga livsmedelskommitténs yttrande.

HÄRIGENOM FÖRESKRIVS FÖLJANDE.

Artikel 1

Medlemsstaterna skall kräva att den analys som behövs för offentlig kontroll av halten vinylkloridmonomer i sådana material och podukter som är avsedda att komma i kontakt med livsmedel och som i bilagan benämns "material och produkter", skall utföras enligt den metod som beskrivs i bilagan.

Artikel 2

Medlemsstaterna skall sätta i kraft de lagar och andra författningar som är nödvändiga för att följa detta direktiv senast 18 månader efter dagen för anmälan. De skall genast underrätta kommissionen om detta.

Artikel 3

Detta direktiv riktar sig till medlemsstaterna.

Utfärdat i Bryssel den 8 juli 1980.

På kommissionens vägnar
Etienne DAVIGNON
Ledamot av kommissionen

(1) EGT nr L 44, 15.2.1978, s. 15.

BILAGA

BESTÄMNING AV HALTEN VINYLKLORID I MATERIAL OCH PRODUKTER

1. OMFATTNING OCH ANVÄNDNINGSOMRÅDE

Metoden bestämmer halten vinylkloridmonomer i material och produkter.

2. PRINCIP

Halten vinylkloridmonomer (VC) i material eller produkter bestäms med gaskromatografi med "headspace"-teknik efter upplösning eller suspendering av provet i N,N-dimetylacetamid.

3. KEMIKALIER

3.1 Vinylklorid (VC) med högre renhet än 99,5 volymprocent.

3.2 N,N-dimetylacetamid (DMA) fri från föroreningar med samma retentionstid som vinylkorid eller som den interna standarden (3.3) vid rådande analysbetingelser.

3.3 Dietyleter eller cis-2-buten i DMA (3.2) som den interna standardlösningen. Dessa interna standarder får inte innehålla någon förorening med samma retentionstid som vinylklorid vid rådande analysbetingelser.

4. APPARATUR

OBS!

Ett instrument eller en apparat nämns endast om det eller den är speciell eller specialtillverkad. Sedvanlig laboratorieutrustning förutsätts vara tillgänglig.

4.1 Gaskromatograf utrustad med automatisk "headspace"-injektor eller med utrustning för manuell injicering av provet.

4.2 Flamjonisationsdetektor eller andra detektorer som anges i punkt 7.

4.3 Gaskromatografisk kolonn.

Kolonnen måste medge separation av lufttopparna, vinylkloriden och den interna standarden, om sådan används.

Vidare måste det kombinerade 4.2- och 4.3-systemet medge att den signal som erhålls för en lösning med koncentrationen 0,02 mg vinylklorid/liter DMA eller 0,02 mg vinylklorid/kg DMA är minst fem gånger bakgrundsbruset.

4.4 Provampuller eller flaskor utrustade med silikon- eller butylgummimembran.

När man med manuell injektion tar ett prov från "headspace"-fasen med en injektionsspruta kan det uppstå ett partiellt vakuum inuti ampullen eller flaskan. Därför rekommenderas för manuell injektion att stora provflaskor används, om flaskorna inte fått ett övertryck innan provet tas.

4.5 Mikro-injektionssprutor.

4.6 Gastäta injektionssprutor för manuell injektion av "headspace"-fasen.

4.7 Analysvåg med en noggrannhet av 0,1 mg.

5. FÖRFARANDE

VARNING: Vinylklorid är ett vådligt ämne och en gas vid omgivningstemperatur, och därför bör beredning av lösningarna göras i ett väl ventilerat dragskåp.

OBS!

— Iaktta all nödvändig försiktighet så att ingen vinylklorid eller DMA går förlorad.

— Vid manuell provtagning bör en intern standard (3.3) användas.

— Då en intern standard används måste samma lösning användas under hela förfarandet.

5.1 **Beredning av koncentrerad vinylkloridstandardlösning till cirka 2 000 mg/kg**

Väg omsorgsfullt med 0,1 mg noggrannhet ett glaskärl och häll i detta en kvantitet (t. ex. 50 ml) DMA (3.2). Väg igen. Tillsätt till DMA en kvantitet (t. ex. 0,1 g) vinylklorid (3.1) i flytande form eller gasform och injicera den sakta i DMA. Vinylkloriden kan också tillsättas genom att den bubblas ner i DMA, förutsatt att en anordning används som hindrar förlust av DMA. Väg igen med en noggrannhet av 0,1 mg. Vänta två timmar så att jämvikt uppnås. Förvara standardlösningen i ett kylskåp.

5.2 **Beredning av utspädd vinylkloridstandardlösning**

Ta en uppvägd kvantitet koncentrerad vinylkloridstandardlösning (5.1) och späd den till en känd volym eller känd vikt med DMA (3.2) eller med intern standardlösning (3.3). Koncentrationen av den utspädda standardlösningen uttrycks i mg/l respektive mg/kg.

5.3 **Beredning av kalibreringskurvan**

OBS! — Kurvan måste innehålla minst sju par punkter.

— Repeterbarheten av responserna(1) måste vara mindre än 0,02 mg vinylklorid/l eller kg DMA.

— Kurvan skall beräknas från dessa punkter med minsta-kvadrat-metoden, dvs. regressionslinjen skall beräknas med följande ekvation:

$$y = a_1 x + a_0$$

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

och

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

y = höjden eller ytan av topparna i varje enskild bestämning,

x = motsvarande koncentration på regressionslinjen,

n = antal utförda bestämningar ($n \geq 14$).

— Kurvan skall vara linjär, dvs. standardavvikelsen (s) i skillnaderna mellan de uppmätta responserna (y_i) och det motsvarande värdet av de responser som beräknats från regressionslinjen (z_i), dividerat med medelvärdet ($\bar{y}$) av alla de uppmätta responserna, får inte överstiga 0,07.

Detta skall beräknas från $\frac{s}{\bar{y}} \leq 0{,}07$

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

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

där

yi = varje enskild uppmätt respons,

zi = det motsvarande värdet av responsen (y_i) på den beräknade regressionslinjen, $n \geq 14$

(1) Se rekommendation ISO DIS 5725: 1977.

Bered två serier om minst sju flaskor (4.4). Tillsätt till varje flaska så mycket utspädd standardlösning av vinylklorid (5.2) och DMA (3.2) eller intern standardlösning i DMA (3.3) att den slutliga vinylkloridkoncentrationen i de båda likvärdiga lösningsserierna blir ungefär lika med 0, 0,050, 0,075, 0,100, 0,125, 0,150, 0,200 etc. mg/l eller mg/kg DMA och så att alla flaskorna innehåller samma kvantitet DMA som skall användas enligt punkt 5.5. Förslut flaskorna och gå tillväga enligt beskrivning i punkt 5.6. Gör ett diagram, där dels ordinatavärdena visar ytorna (eller höjderna) av vinylkloridtopparna för de båda lösningsserierna eller förhållandet mellan dessa ytor (eller höjder) och ytorna (eller höjderna) för internstandardtopparna, och dels abskissavärdena visar vinylkloridkoncentrationen för de båda lösningsserierna.

5.4 **Validering av beredning av standardlösningar enligt punkterna 5.1 och 5.2**

Upprepa förfarandet enligt punkterna 5.1 och 5.2 för att erhålla en andra utspädd standardlösning med en koncentration av 0,1 mg vinylklorid/l eller 0,1 mg/kg DMA eller internstandardlösning. Medelvärdet av två gaskromatografiska bestämningar av denna lösning får inte avvika mer än 5% från motsvarande punkt på kalibreringskurvan. Om skillnaden är större än 5%, häll bort alla lösningar som beretts enligt punkterna 5.1, 5.2, 5.3 och 5.4 och upprepa förfarandet från början.

5.5 **Beredning av proverna på material och produkter**

Bered två provflaskor (4.4). Väg med en noggrannhet av 0,1 mg upp i varje flaska minst 200 mg av det prov som tagits från ett enstaka material eller en enstaka produkt för undersökning och som har delats i små bitar. Se till att lika stor kvantitet vägs upp i varje flaska. Förslut genast flaskan. Tillsätt till varje flaska för varje gram av provet 10 ml eller 10 g DMA (3.2) eller 10 ml eller 10 g intern standardlösning (3.3). Förslut flaskorna och gå till väga enligt punkt 5.6.

5.6 **Gaskromatografisk bestämning**

5.6.1 Skaka flaskorna och för att erhålla en så homogen lösning eller suspension som möjligt av proverna på material och produkt (5.5) undvik vid skakningen kontakt mellan vätskan i flaskorna och membranet (4.4).

5.6.2 Placera alla de förslutna flaskorna (5.3, 5.4 och 5.5) i ett vattenbad under två timmar vid 60° ± 1°C så att jämvikt uppnås. Skaka igen vid behov.

5.6.3 Ta ett prov från "headspace"-fasen i flaskan. Vid manuell provtagning måste man vara mycket noggrann så att man får ett reproducerbart prov (se punkt 4.4). Särskilt måste sprutan förvärmas till provets temperatur. Mät ytan (eller höjden) på topparna för vinylkloriden och den interna standarden, om sådan används.

5.6.4 Avlägsna från kolonnen (4.3) överskott av DMA på lämpligt sätt så snart topparna av DMA visar sig på kromatogrammet.

6. BERÄKNING AV RESULTATEN

6.1 Ta genom interpolering på kurvan reda på den okända koncentrationen av vardera av de två lösningarna av provet och ta hänsyn till den interna standardlösningen, om sådan används. Beräkna kvantiteten vinylklorid i vartdera av de två proverna på material eller produkt med följande formel:

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

där

X = koncentrationen av vinylklorid i provet på material eller produkt uttryckt i mg/kg,

C = koncentrationen av vinylklorid i flaskan som innehåller provet på material eller produkt (se punkt 5.5) uttryckt i mg/l eller mg/kg,

V = volym eller vikt av DMA i flaskan som innehåller provet på material eller produkt (se punkt 5.5) uttryckt i liter eller kg,

M = kvantiteten av provet på materialet eller produkten uttryckt i gram.

6.2 Koncentrationen av vinylklorid i materialet och produkten som undersöks uttryckt i mg/kg skall vara medelvärdet av de två koncentrationer av vinylklorid (mg/kg) som bestämts i punkt 6.1, förutsatt att repeterbarhetskriteriet i punkt 8 uppfylls.

7. VERIFIERING AV VINYLKLORIDHALTEN

Om vinylkloridinnehållet i material och produkter enligt beräkningen i punkt 6.2 överstiger den högsta tillåtna kvantiteten måste resultaten av analysen av vartdera av de två proverna (5.6 och 6.1) verifieras på ett av följande tre sätt:

— Med minst ytterligare en kolonn (4.3) som har en fast fas med en annan polaritet. Detta bör fortgå till dess ett kromatogram erhålls utan något tecken på att vinylkloriden och/eller internstandardtopparna överlappar andra beståndsdelar i materialet eller produkten.

— Med andra detektorer, t. ex. mikroelektrolytisk konduktivitetsdetektor(1);

— Med masspektrometri. Om molekyljoner med masstalen (m/c) 62 och 64 konstateras i förhållandet 3: 1, får det i detta fall med stor sannolikhet anses bekräfta närvaron av vinylklorid. I tveksamma fall måste hela masspektrumet kontrolleras.

8. REPETERBARHET

Skillnaden mellan resultaten av två bestämningar (6.1), som utförts samtidigt eller i snabb följd på samma prov, av samme analytiker och under samma förhållanden, får inte överstiga 0,2 mg vinylklorid/kg material eller produkt.

(1) Se Journal of Chromatographic Science, vol. 12, mars 1974, s. 152.