31980L0766

L 213/42 *EUROOPA ÜHENDUSTE TEATAJA* 16.8.1980

KOMISJONI DIREKTIIV,

8. juuli 1980,

millega sätestatakse ühenduse analüüsimeetod vinüülkloriidmonomeeri sisalduse ametlikuks kontrollimiseks toiduainetega kokkupuutumiseks mõeldud materjalides ja esemetes

(80/766/EMÜ)

EUROOPA ÜHENDUSTE KOMISJON,

võttes arvesse Euroopa Majandusühenduse asutamislepingut,

võttes arvesse nõukogu 30. jaanuari 1978. aasta direktiivi 78/142/EMÜ vinüülkloriidmonomeeri sisaldavaid ja toiduainetega kokkupuutumiseks mõeldud materjale ja esemeid käsitlevate liikmesriikide seaduste ühtlustamise kohta, [1] eriti selle artiklit 3,

ning arvestades, et:

direktiivi 78/142/EMÜ artikkel 2 sätestab, et niisugused materjalid ja esemed ei tohi sisaldada vinüülkloriidmonomeeri rohkem kui 1 milligramm lõpptoote kilogrammi kohta, ja artikkel 3 sätestab, et seda piirnormi tuleb kontrollida ühenduse analüüsimeetodi abil;

terve rea laboritevaheliste ringtestide põhjal on lisas kirjeldatud meetod osutunud piisavalt täpseks ja reprodutseeritavaks, et selle võiks vastu võtta ühenduse meetodina;

käesolevas direktiivis sätestatud meetmed on kooskõlas alalise toidukomitee arvamusega,

ON VÕTNUD VASTU KÄESOLEVA DIREKTIIVI:

Artikkel 1

Liikmesriigid nõuavad, et analüüsid, mida on vaja teha, et kontrollida vinüülkloriidmonomeeri sisaldust materjalides ja esemetes, mis on mõeldud kokkupuutumiseks toiduainetega ja millele lisas on viidatud sõnadega "materjalid ja esemed", tuleb sooritada lisas kirjeldatud meetodi kohaselt.

Artikkel 2

Liikmesriigid jõustavad käesoleva direktiivi täitmiseks vajalikud õigus- ja haldusnormid hiljemalt 18 kuu möödumisel direktiivi teatavakstegemisest. Nad teatavad sellest viivitamata komisjonile.

Artikkel 3

Käesolev direktiiv on adresseeritud liikmesriikidele.

Brüssel, 8. juuli 1980

Komisjoni nimel

komisjoni liige

Etienne DAVIGNON

[1] EÜT L 44, 15.2.1978, lk 15.

LISA

VINÜÜLKLORIIDMONOMEERI SISALDUSE MÄÄRAMINE MATERJALIDES JA ESEMETES

1 ULATUS JA RAKENDUSALA

Selle meetodiga määratakse vinüülkloriidmonomeeri sisaldus materjalides ja esemetes.

2. PÕHIMÕTE

Vinüülkloriidmonomeeri (VC) sisaldus materjalides või esemetes määratakse gaasikromotograafiliselt, kasutades pakendialuse atmosfääriproovi (“*headspace*”) meetodit pärast proovi lahustamist või suspendeerimist *N*,*N*-dimetüülatseetamiidis.

3. REAKTIIVID

3.1. Vinüülkloriid (VC) puhtusega enam kui 99,5 % (v/v)

3.2. *N*,*N*-dimetüülatseetamiid (DMA), mis on vaba lisanditest, mille retentsiooniaeg katsetingimustes on sama kui VC-l või sisestandardil (3.3).

3.3. Dietüüleeter või *cis*-2-buteen DMA-s (3.2) sisestandardlahusena. Need sisestandardid ei tohi sisaldada mingeid lisandeid, mille retentsiooniaeg katsetingimustes on sama kui VC-l.

4. SEADMED

NB:

Instrumenti või seadet on nimetatud ainult juhul, kui see on spetsiaalne või valmistatud vastavalt konkreetsele spetsifikatsioonile. Eeldatakse, et tavalised laboriseadmed on olemas.

4.1. Gaasikromatograaf, mis on varustatud automaatseadmega pakendialuse atmosfääriproovi võtmiseks või millel on seadmed proovi käsitsi sisseviimiseks süstla abil.

4.2 Leekionisatsioonidetektor või muud punktis 7 nimetatud detektorid.

4.3. Gaasikromatograafiline kolonn.

Kolonn peab võimaldama eristada õhu, VC ja (sisestandardi kasutamise korral) sisestandardi piike.

Lisaks sellele peab punktide 4.2 ja 4.3 seadmete kombinatsioon andma lahuse puhul, mis sisaldab 0,02 mg VC liitri DMA kohta või 0,02 mg VC kilogrammi DMA kohta, signaali, mis võrdub vähemalt viiekordse taustamüraga.

4.4. Prooviklaasid või -pudelid, mis on varustatud silikoon- või butüülkummivaheseintega.

Kui kasutatakse käsitsi proovivõtmismeetodeid, siis võib pakendialusest atmosfäärist süstlaga proovivõtmisel klaasis või pudelis osaline vaakum tekkida. Seega, kui prooviklaas ei ole enne proovi võtmist survestatud, on soovitav kasutada suurt prooviklaasi.

4.5. Mikrosüstlad

4.6. Hermeetilised süstlad pakendialuse atmosfääriproovi käsitsi võtmiseks.

4.7. Analüütiline kaal täpsusega 0,1 mg.

5. TÖÖ KÄIK

ETTEVAATUST: VC on kahjulik aine ja ümbritseva õhu normaaltemperatuuri juures gaasiline, seetõttu tuleb lahus valmistada hästi ventileeritud tõmbekapis.

NB:

— võtke tarvitusele kõik vajalikud ettevaatusabinõud, vältimaks VC või DMA kadu,

— kui proov võetakse käsitsi, tuleks kasutada sisestandardit (3.3),

— sisestandardi kasutamise korral tuleb kogu protseduuri vältel kasutada sama lahust.

5.1. **Kontsentreeritud VC standardlahuse valmistamine, ligikaudu 2 000 mg/kg**

Sobiv klaasnõu kaalutakse 0,1 mg täpsusega ja valatakse sellesse teatud kogus (nt 50 ml) DMA-d (3.2). Kaalutakse uuesti. DMA-le lisatakse teatud kogus (näit. 0,1 g) VC-d (3.1) vedeliku või gaasina, pritsides seda aeglaselt DMA-le. VC-d võib ka lisada, mullistades seda DMA-sse, eeldusel, et kasutatav seade takistab DMA kadu. Kaalutakse uuesti 0,1 mg täpsusega. Oodatakse kaks tundi, et saavutada tasakaalu. Standardlahust hoitakse külmkapis.

5.2. **Lahjendatud VC standardlahuse valmistamine**

Võetakse kaalutud kogus kontsentreeritud VC standardlahust (5.1) ja lahustatakse DMA-ga (3.2) või sisestandardlahusega (3.3) kindlaksmääratud mahu või massini. Tulemuseks saadud lahjendatud standardlahuse kontsentratsiooni väljendatakse vastavalt kas mg/l või mg/kg.

5.3. **Kalibreerimiskõvera moodustamine**

NB: — kõver peab hõlmama vähemalt seitse punktipaari,

— vastuste korratavus ([1]) peab olema väiksem kui 0,02 mg VC liitri või kilogrammi DMA kohta,

— kõver tuleb arvutada nende punktide abil vähimruutude meetodil, st regressioonijoon tuleb arvutada järgmise võrrandi abil:

$$y = a_1 x + a_0$$

kus $$a_1 = \frac{n\sum xy - \left(\sum x\right)\cdot\left(\sum y\right)}{n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2}$$

ja $$a_0 = \frac{\left(\sum y\right)\cdot\left(\sum x^2\right) - \left(\sum x\right)\cdot\left(\sum xy\right)}{n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2}$$

kus

y = mistahes ühe määramise piikide kõrgus või pindala,

x = vastav kontsentratsioon regressioonijoonel,

n = sooritatud määramiste arv ($n \geq 14$),

— kõver peab olema lineaarne, st mõõtmistulemuste (y_i) ja vastavate regressioonijoone põhjal arvutatud väärtuste (z_i) vaheliste erinevuste standardhälve (s), mis on jagatud keskmise väärtusega ($\bar{y}$), ei tohi ühegi mõõtmise puhul olla üle 0,07.

Seda arvutatakse järgmiselt: $\frac{s}{\bar{y}} \leq 0.07$

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

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

kus:

y_i = iga üksik mõõtmistulemus,

z_i = mõõtmistulemusele (y_i) vastav väärtus regressioonijoonel,

$n \geq 14$.

([1]) Vt soovitus ISO DIS 5725: 1977

Valmistatakse ette kaks vähemalt seitsmest prooviklaasist (4.4) koosnevat seeriat. Igasse prooviklaasi lisatakse teatud kogus lahjendatud VC standardlahust (5.2) ja DMA-d (3.2) või sisestandardlahust DMA-s (3.3) nii, et lõplik VC kontsentratsioon korduslahustes oleks ligikaudu 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 jne mg/l või mg/kg DMA-d, ja nii, et kõik prooviklaasid sisaldaksid võrdse koguse DMA-d, mida kasutatakse vastavalt punktile 5.5. Prooviklaasid suletakse hermeetiliselt ja jätkatakse nii, nagu on kirjeldatud punktis 5.6. Joonestatakse graafik, millel ordinaat näitab korduslahuse VC piikide pindala (või kõrgust) või nende pindalade (kõrguste) suhet vastavate sisestandardi piikide vastavatesse väärtustesse ja abstsiss näitab VC kontsentratsiooni korduslahuses.

5.4. **Punktides 5.1 ja 5.2. kirjeldatud meetodil saadud standardlahuse valiidsuse kontroll**

Punktides 5.1 ja 5.2 kirjeldatud protseduuri korratakse ja valmistatakse teine lahjendatud standardlahus, mille kontsentratsioon on 0,1 mg VC/l või 0,1 mg VC/kg DMA või sisestandardlahuse kohta. Selle lahuse kahe gaasikromatograafilise määramise tulemuse keskmine ei või vastavast kalibreerimiskõvera punktist erineda rohkem kui 5 %. Kui erinevus on suurem kui 5 %, jäetakse kõrvale kõik punktides 5.1, 5.2, 5.3 ja 5.4 kirjeldatud viisil saadud lahused ja korratakse protseduuri algusest peale.

5.5. **Materjali või eseme proovide ettevalmistamine**

Valmistatakse ette kaks prooviklaasi (4.4). Kumbagi prooviklaasi kaalutakse 0,1 mg täpsusega vähemalt 200 mg proovi, mis on saadud ühest väikesteks tükkideks tükeldatud uuritavast materjalist või esemest. Veenduge, et igasse prooviklaasi satub võrdne kogus proovi. Prooviklaas suletakse viivitamatult. Kumbagi prooviklaasi lisatakse iga grammi proovi kohta 10 ml või 10 g DMA-d (3.2) või 10 ml või 10 g sisestandardlahust (3.3). Prooviklaasid suletakse hermeetiliselt ja jätkatakse nii, nagu on kirjeldatud punktis 5.6.

5.6. **Gaasikromatograafiline määramine**

5.6.1. Prooviklaasi loksutatakse, et materjalist või esemest võetud proovide lahus (5.5) või suspensioon oleks võimalikult homogeenne, vältides kontakti klaasis oleva vedeliku ja vaheseina (4.4) vahel.

5.6.2. Kõik hermeetiliselt suletud prooviklaasid (5.3, 5.4 ja 5.5) pannakse kaheks tunniks veevanni 60° ± 1 °C juures, et tekiks tasakaal. Vajaduse korral loksutatakse uuesti.

5.6.3. Võetakse proov prooviklaasi atmosfäärist. Käsitsi proovivõtu korral tuleb jälgida, et proov oleks reprodutseeritav (4.4), eelkõige tuleb süstal soojendada proovi temperatuurini. Mõõdetakse VC ja (sisestandardi kasutamise korral) sisestandardi piikide pindala (või kõrgus).

5.6.4. Niipea, kui kromatogrammil ilmnevad DMA piigid, eemaldatakse kolonnist (4.3) kohase meetodi abil üleliigne DMA.

6. TULEMUSTE ARVUTAMINE

6.1. Interpolatsiooni teel leitakse kõveralt kummagi proovilahuse kontsentratsioon, võttes arvesse sisestandardlahust, kui seda on kasutatud. Arvutatakse VC kogus kummaski uuritavas materjali või eseme proovis, kasutades järgmist valemit:

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

kus:

X = VC kontsentratsioon materjali või eseme proovis, väljendatuna milligrammides kilogrammi kohta (mg/kg);

C = VC kontsentratsioon materjali või eseme proovi sisaldavas prooviklaasis (vt punkt 5.5), väljendatuna milligrammides liitri või kilogrammi kohta (mg/l või mg/kg);

V = DMA maht või mass materjali või eseme proovi sisaldavas prooviklaasis (vt punkt 5.5), väljendatuna liitrites või kilogrammides;

M = materjali või eseme proovi kogus grammides.

6.2. VC kontsentratsioon uuritavas materjalis või esemes, väljendatuna milligrammides kilogrammi kohta (mg/kg), on kahe punkti 6.1 kohaselt määratud VC kontsentratsiooni keskmine (mg/kg), eeldusel, et punkti 8 korratavuse tingimus on täidetud.

7. VC SISALDUSE KINNITUS

Kui VC sisaldus materjalides ja esemetes, arvutatuna vastavalt punktile 6.2, ületab maksimaalse lubatud koguse, tuleb iga kahe proovi analüüsimisel (5.6 ja 6.1) saadud tulemusi kontrollida ühel viisil järgmisest kolmest:

— kasutades vähemalt ühte teist kolonni (4.3) millel on statsionaarses faasis erinev polaarsus. Seda protseduuri tuleks jätkata seni, kuni saadakse kromatogramm, millel ei ole näha VC ja/või sisestandardi piikide kattumust materjali- või esemeproovi koostisosadega,

— kasutades teisi detektoreid, näiteks mikroelektrolüütilist juhtivusdetektorit, ([1])

— mass-spektromeetria abil. Kui molekulaarioone emamassiga (m/e) 62 ja 64 leitakse suhtes 3: 1, võib seda leidu vaadelda suure tõenäosusega kui kinnitust VC sisalduse kohta. Kahtluste korral tuleb kontrollida kogu massispektrit.

8. KORRATAVUS

Sama analüüsija poolt samades tingimustes sama prooviga samaaegselt või kiiresti teineteise järel tehtud kahe analüüsi (6.1) tulemused ei tohi erineda üle 0,2 mg VC kg materjali või eseme kohta.

([1]) Vt Journal of Chromatographic Science, Vol. 12, märts 1974, lk 152