31980L0766

KOMISIJAS DIREKTĪVA

(1980. gada 8. jūlijs),

ar ko nosaka Kopienas analīzes metodi, kura izmantojama, lai veiktu oficiālu kontroli attiecībā uz vinilhlorīda monomēra saturu materiālos un izstrādājumos, kas paredzēti saskarei ar pārtikas produktiem

(80/766/EEK)

EIROPAS KOPIENU KOMISIJA,

ņemot vērā Eiropas Kopienas dibināšanas līgumu,

ņemot vērā Padomes 1978. gada 30. janvāra Direktīvu 78/142/EEK par dalībvalstu tiesību aktu tuvināšanu attiecībā uz materiāliem un izstrādājumiem, kuri satur vinilhlorīda monomēru un kuri paredzēti saskarei ar pārtikas produktiem [1], un jo īpaši tās 3. pantu,

tā kā Direktīvas 78/142/EEK 2. pantā paredzēts, ka vinilhlorīda monomēra saturs šādos materiālos un izstrādājumos nevar pārsniegt 1 miligramu uz kilogramu galaprodukta, un 3. pantā noteikts, ka šā limita ievērošana jākontrolē ar Kopienas analīzes metodi;

tā kā, pamatojoties uz vairākām analīzēm, kas tika veiktas, savstarpēji sadarbojoties vairākām laboratorijām, tika konstatēts, ka šīs direktīvas pielikumā aprakstītā metode ir pietiekami precīza un reproducējama, lai to pieņemtu par Kopienas metodi;

tā kā šajā direktīvā paredzētie pasākumi ir saskaņā ar Pārtikas produktu pastāvīgās komitejas atzinumu,

IR PIEŅĒMUSI ŠO DIREKTĪVU.

1. pants

Dalībvalstis paredz, ka analīzes, ko izmanto, lai veiktu oficiālu kontroli attiecībā uz vinilhlorīda monomēra saturu materiālos un izstrādājumos, kam paredzēts nonākt saskarē ar pārtikas produktiem (pielikumā minēti kā "materiāli un izstrādājumi"), veiktu saskaņā ar šīs direktīvas pielikumā aprakstīto metodi.

2. pants

Ne vēlāk kā 18 mēnešus pēc šīs direktīvas publicēšanas dalībvalstīs stājas spēkā normatīvi un administratīvi akti, kas vajadzīgi, lai izpildītu šīs direktīvas prasības. Par to dalībvalstis tūlīt informē Komisiju.

3. pants

Šī direktīva ir adresēta dalībvalstīm.

Briselē, 1980. gada 8. jūlijā

Komisijas vārdā —

Komisijas loceklis

Etienne DAVIGNON

[1] OV L 44, 15.2.1978., 15. lpp.

PIELIKUMS

VINILHLORĪDA MONOMĒRA SATURA NOTEIKŠANA MATERIĀLOS UN IZSTRĀDĀJUMOS

1. PIEMĒROŠANAS JOMA

Ar šo metodi nosaka vinilhlorīda monomēra saturu materiālos un izstrādājumos.

2. PRINCIPS

Vinilhlorīda (VH) monomēra saturu materiālos vai izstrādājumos nosaka ar gāzu hromatogrāfiju, izmantojot tvaika fāzes (*head-space*) metodi pēc tam, kad paraugs izšķīdināts vai suspendēts N,N-dimetilacetamīdā.

3. REAĢENTI

3.1. Vinilhlorīds (VH) ar tīrību virs 99,5 % (v/v).

3.2. N,N-dimetilacetamīds (DMA) bez piemaisījumiem, kam testa apstākļos ir tāds pats izdalīšanas laiks, kā VH vai kā iekšējam standartam (3.3.).

3.3. Dietilēteris vai *cis*-2-butēns DMA (3.2.) sastāvā kā iekšējais standartšķīdums. Šo iekšējo standartu sastāvā nedrīkst būt piemaisījumi, kam testa apstākļos ir tāds pats izdalīšanas laiks, kā VH.

4. APRĪKOJUMS

NB:

Minēti ir tikai īpaši instrumenti vai aparātu elementi vai tādi, kas izgatavoti īpašām vajadzībām. Tiek pieņemts, ka parastais laboratorijas aprīkojums ir pieejams.

4.1. Gāzu hromatogrāfs, kas aprīkots ar automātisku tvaika fāzes (*head-space*) parauga ņemšanas ierīci vai ar ierīci parauga ņemšanai manuāli.

4.2. Liesmas jonizācijas detektors vai citi detektori, kas minēti 7. punktā.

4.3. Gāzu hromatogrāfijas kolonna.

Šai kolonnai ir jānodrošina iespēja nošķirt gaisa pīķus VH un iekšējam standartam, ja to izmanto.

Turklāt apvienotajā 4.2. un 4.3. punkta sistēmā signālam, kas iegūts ar šķīdumu, kurš satur 0,005 mg VH/litrā DMA vai 0,005 mg VH/kg DMA, vismaz piecreiz jāpārsniedz fona troksnis.

4.4. Paraugu pudelītes vai kolbas ar silikona vai butilkaučuka membrānu.

Izmantojot manuālas parauga ņemšanas procedūras, brīdī, kad ar šļirci tiek ņemts paraugs no tvaika fāzes, var izveidoties parciāls vakuums pudelītes iekšienē. Tādējādi, ja tiek izmantotas manuālas parauga ņemšanas procedūras, ir ieteicams izmantot lielākas pudelītes, kur spiedienu nevar palielināt pirms parauga ņemšanas.

4.5. Mikrošļirces.

4.6. Gāzu blīvas šļirces paraugu ņemšanai no tvaika fāzes manuāli.

4.7. Analītiskie svari ar precizitāti līdz 0,1 mg.

5. PROCEDŪRA

UZMANĪBU: VH ir bīstama viela, un istabas temperatūrā tā ir gāzveida, tādēļ šķīdumu sagatavošana jāveic labi ventilētā velkmes skapī.

NB:

— Jāveic visi vajadzīgie piesardzības pasākumi, lai nenotiktu VH vai DMA noplūde,

— ja paraugus ņem manuāli, jāizmanto iekšējais standarts (3.3.),

— ja izmanto iekšējo standartu, visas procedūras laikā jāizmanto viens un tas pats šķīdums.

5.1. **Koncentrēta VH standartšķīduma (aptuveni 2 000 mg/kg) sagatavošana**

Ar precizitāti līdz 0,1 mg nosver piemērotu stikla trauku un ievieto tajā zināmu daudzumu (piem., 50 ml) DMA (3.2.). Pārsver. Lēni iešļircinot, pievieno DMA zināmu daudzumu (piem., 0,1 g) šķidra vai gāzveida VH (3.1.). Ja izmanto iekārtu, kas novērš DMA zudumu, VH drīkst pievienot DMA arī ar burbuļošanu. Pārsver ar precizitāti līdz 0,1 mg. Nogaida divas stundas, lai šķīdumā iestātos līdzsvars. Standartšķīdumu glabā ledusskapī.

5.2. **Atšķaidīta VH standartšķīduma sagatavošana**

Ņem svērtu koncentrēta VH standartšķīduma (5.1.) daudzumu un ar DMA (3.2.) vai iekšējo standartšķīdumu (3.3.) atšķaida to līdz zināmam tilpumam vai zināmam svaram. Iegūtā atšķaidītā standartšķīduma koncentrāciju attiecīgi izsaka mg/litrā vai mg/kg.

5.3. **Kalibrācijas līknes sagatavošana**

NB: — Līkni obligāti veido vismaz septiņi punktu pāri.

— Mērījumos iegūto vērtību atkārtojamībai ([1]) jābūt mazākai par 0,02 mg VH/litrā vai kilogramā DMA.

— Līkne jāaprēķina pēc minētajiem punktiem, izmantojot mazāko kvadrātu metodi, t.i., regresijas līnija jāaprēķina pēc šādas vienādības:

$$y = a_1 x + a_0$$

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

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

kur

y = atsevišķā noteikšanas reizē iegūto pīķu augstums vai laukums,

x = atbilstošā koncentrācija uz regresijas līnijas,

n = veikto noteikšanas reižu skaits ($n \geq 14$).

— Līknei jābūt lineārai, t.i., izmērīto vērtību (y_i) un tām atbilstošo pēc regresijas līnijas noteikto vērtību (z_i) starpības standartnovirze (s), kas dalīta ar visu veikto mērījumu vidējo vērtību ($\bar{y}$), nepārsniedz 0,07.

To aprēķina šādi: $\frac{s}{\bar{y}} \leq 0.07$

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

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

y_i = katrā atsevišķi veiktā mērījumā iegūtā vērtība,

z_i = mērījumam (y_i) atbilstošā vērtība uz aprēķinātās regresijas līnijas,

$n \geq 14$.

([1]) Skat. rekomendāciju ISO DIS 5725: 1977.

Sagatavo divas rindas ar vismaz septiņām pudelītēm (4.4.). Katrā pudelītē pievieno atšķaidīto VH standartšķīdumu (5.2.) un DMA (3.2.) vai iekšējā standarta šķīdumu DMA (3.3.) tā, lai galīgā VH koncentrācija šajos divkāršajos šķīdumos būtu aptuveni vienāda ar 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 utt. mg/l vai mg/kg DMA un lai visās pudelītēs būtu vienāds daudzums DMA, kas tiks izlietots saskaņā ar 5.5. punktu. Pudelītes cieši noslēdz un tālāk rīkojas, kā aprakstīts 5.6. punktā. Izveido grafiku, kurā ordinātu ass lielumi rāda divkāršā šķīduma VH pīķa laukumus (vai augstumus) vai šā laukuma (vai augstuma) un attiecīgā iekšējā standarta pīķa attiecību, bet abscisas lielumi - divkāršā šķīduma VH koncentrācijas.

5.4. **Saskaņā ar 5.1. un 5.2. punktu iegūto standartšķīdumu sagatavošanas validācija**

Atkārto 5.1 un 5.2. punktā aprakstīto procedūru, lai iegūtu otru atšķaidītu standartšķīdumu ar koncentrāciju 0,1 mg VH/l vai 0,1 VH mg/kg DMA vai iekšējā standartšķīduma. Ar gāzu hromatogrāfijas metodi veiktu divu šā šķīduma mērījumu vidējā vērtība nedrīkst būt novirzīta no atbilstošā kalibrācijas līknes punkta par vairāk nekā 5 %. Ja novirze ir lielāka par 5 %, tad visi saskaņā ar 5.1., 5.2., 5.3. un 5.4. punktu iegūtie šķīdumi ir brāķējami; procedūru atkārto no jauna.

5.5. **Materiālu un izstrādājumu paraugu sagatavošana**

Sagatavo divas pudelītes (4.4.). Katrā pudelītē ar precizitāti līdz 0,1 mg iesver ne mazāk kā 200 mg parauga, kas iegūts no kāda viena pētāmā materiāla vai izstrādājuma un sadalīts mazos gabaliņos. Visās pudelītēs mēģina iesvērt vienādu daudzumu. Tūlīt pēc tam pudelīti aizkorķē. Katrā pudelītē uz katru parauga gramu pievieno 10 ml vai 10 g DMA (3.2.) vai 10 ml vai 10 g iekšējā standartšķīduma (3.3.). Cieši noslēdz pudelītes un tālāk rīkojas, kā aprakstīts 5.6. punktā.

5.6. **Noteikšana ar gāzu hromatogrāfijas metodi**

5.6.1. Izvairoties no šķidruma un membrānas (4.4.) saskares, pudelīšu saturu samaisa, lai iegūtu pēc iespējas viendabīgāku materiāla vai izstrādājuma parauga (5.5.) šķīdumu vai suspensiju.

5.6.2. Uz divām stundām visas cieši noslēgtās pudelītes (5.3., 5.4. un 5.5.) ievieto ūdens peldē 60 ± 1 °C temperatūrā, lai šķīdumā iestātos līdzsvars. Vajadzības gadījumā pudelīšu saturu samaisa vēlreiz.

5.6.3. No tvaika fāzes (*head-space*) pudelītē paņem paraugu. Ja paraugus ņem manuāli, jārūpējas, lai tie būtu reproducējami (skat. 4.4. punktu), jo īpaši šļirce iepriekš jāsasilda līdz parauga temperatūrai. Izmēra laukumu (vai augstumu) pīķiem, kas attiecas uz VH un uz iekšējo standartu, ja tādu izmanto.

5.6.4. Tiklīdz hromatogrammā parādās DMA pīķi, ar piemērotu metodi no kolonnas (4.3.) izvada DMA pārumu.

6. REZULTĀTU APRĒĶINĀŠANA

6.1. Interpolējot uz līknes, atrod nezināmās koncentrācijas abiem parauga šķīdumiem, ņemot vērā iekšējo standartšķīdumu, ja tādu izmanto. Aprēķina VH daudzumu abos pētāmajos materiāla vai izstrādājuma paraugos pēc šādas formulas:

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

kur

X = VH koncentrācija materiāla vai izstrādājuma paraugā, kas izteikta kā mg/kg.

C = VH koncentrācija pudelītē, kurā atrodas materiāla vai izstrādājuma paraugs (skat. 5.5. punktu), mg/l vai mg/kg.

V = DMA tilpums vai masa pudelītē, kurā atrodas materiāla vai izstrādājuma paraugs (skat. 5.5. punktu), l vai kg.

M = materiāla vai izstrādājuma parauga daudzums gramos.

6.2. VH koncentrācija pētāmajā materiālā vai izstrādājumā, izteikta kā mg/kg, ir saskaņā ar 6.1. punktu noteikto divu VH koncentrāciju (mg/kg) vidējā vērtība, ja ir izpildīts 8. punktā izklāstītais atkārtojamības kritērijs.

7. VH SATURA APSTIPRINĀŠANA

Ja VH saturs materiālos un izstrādājumos, kas aprēķināts saskaņā ar 6.2. punktu, pārsniedz maksimālo pieļaujamo daudzumu, tad abu paraugu (5.6. un 6.1.) analīzē iegūtos rezultātus jāapstiprina pēc vienas no trim šādām metodēm:

— izmantojot vismaz vienu citu kolonnu (4.3.), kuras nekustīgajai fāzei ir atšķirīga polaritāte. Šī procedūra jāturpina, līdz iegūta hromatogramma, kurā nav redzama VH un/vai iekšējā standarta pīķu pārklāšanās ar materiāla vai izstrādājuma parauga sastāvdaļām,

— izmantojot citus detektorus, piem., mikroelektrolītiskās vadītspējas detektoru ([1]),

— izmantojot masspektrometriju. Šajā gadījumā, ja jonus ar masu (m/e) 62 un 64 konstatē attiecībā 3:1, ar lielu varbūtību var uzskatīt, ka VH klātesamība ir apstiprināta. Šaubu gadījumā jāpārbauda kopējais masspektrs.

8. ATKĀRTOJAMĪBA

Rezultātu starpība divās noteikšanās (6.1.), ko vienlaikus vai drīz vienu pēc otras vienam un tam pašam paraugam vienādos apstākļos veic viens un tas pats analītiķis, nedrīkst pārsniegt 0,2 mg VH/kg materiāla vai izstrādājuma.

([1]) Skat. *Journal of Chromatographic Science*, 12. sēj., 1974. gada marts, 152. lpp.