31980L0766

L 213/42 *URADNI LIST EVROPSKIH SKUPNOSTI* 16.8.1980

DIREKTIVA KOMISIJE

z dne 8. julija 1980

o določitvi analiznih metod Skupnosti za uradni nadzor vsebnosti monomera vinilklorida v materialih in izdelkih, namenjenih za stik z živili

(80/766/EGS)

KOMISIJA EVROPSKIH SKUPNOSTI JE

ob upoštevanju Pogodbe o ustanovitvi Evropske gospodarske skupnosti,

ob upoštevanju Direktive Sveta 78/142/EGS z dne 30. januarja 1978 o približevanju zakonodaje držav članic o materialih in izdelkih, ki vsebujejo monomero vinilklorida in so namenjeni zas stik z živili [1], in zlasti člena 3 direktive,

ker člen 2 Direktive 78/142/EGS določa, da vsebnost monomera vinilklorida v takih materialih in izdelkih ne sme presegati količine 1 mg na kilogram končnega izdelka, in člen 3, da je treba to mejno vrednost preverjati z analizno metodo Skupnosti;

ker je vrsta medlaboratorijskih primerjav pokazala, da je metoda, opisana v Prilogi, dovolj točna in ponovljiva, da se potrdi kot metoda Skupnosti;

ker so ukrepi, predvideni v tej direktivi, skladni z mnenjem Stalnega odbora za živila,

SPREJELA NASLEDNJO DIREKTIVO:

Člen 1

Države članice predpisujejo, da morajo biti analize, ki so potrebne za uradni nadzor vsebnosti monomera vinilklorida v materialih in izdelkih, ki so namenjeni za stik z živili, v Prilogi imenovani „materiali in izdelki“, izvedene po metodi, opisani v Prilogi.

Člen 2

Države članice sprejmejo zakone in druge predpise, potrebne za uskladitev s to direktivo, najpozneje v 18 mesecih po notifikaciji te direktive. O tem takoj obvestijo Komisijo.

Člen 3

Ta direktiva je naslovljena na države članice.

V Bruslju, 8. julija 1980

Za Komisijo

Etienne DAVIGNON

Član Komisije

[1] UL L 44, 15.2.1978, str. 15.

PRILOGA

DOLOČANJE VSEBNOSTI MONOMERA VINILKILORIDA V MATERIALIH IN IZDELKIH

1. NAMEN IN PODROČJE UPORABE

Z metodo določamo vsebnost monomera vinilklorida v materialih in izdelkih.

2. PRINCIP

Vsebnost monomera vinilklorida (VC) v materialih in izdelkih se določa s plinsko kromatografijo z uporabo vzorčevalnika iz parne faze („head space“), potem ko se vzorec raztopi ali suspendira v N,N-dimetilacetamidu.

3. REAGENTI

3.1 Vinilklorid (VC), čistost večja od 99,5 % (v/v).

3.2 N,N-dimetilacetamid (DMA), brez nečistoč, ki imajo enak retencijski čas kakor VC ali kakor interni standard (3.3) pri pogojih preskušanja.

3.3 Dietileter ali cis-2-buten v DMA (3.2) kot raztopina internega standarda. Interni standardi ne smejo vsebovati nikakršnih nečistoč, ki imajo enak retencijski čas kakor VC pri pogojih preskušanja.

4. APARATURA

Opomba

Instrumenti ali deli aparatur so navedeni le, če so posebne vrste ali izdelani po posebnih specifikacijah. Predvideva se, da so običajne laboratorijske aparature na razpolago.

4.1 Plinski kromatograf z avtomatskim vzorčevalnikom iz parne faze („head space“) ali s pripomočki za ročno injiciranje vzorca.

4.2 Plamensko ionizacijski detektor ali drugi detektorji, navedeni v točki 7.

4.3 Kolona plinskega kromatografa.

Kolona mora omogočati ločitev vrhov zraka, VC in internega standarda, če je bil uporabljen.

Poleg tega mora sistem, v katerem je kombinacija detektorja iz točke 4.2 in kolone iztočke 4.3, omogočati, da je signal raztopine z 0,02 mg VC/liter DMA ali 0,02 mg VC/kg DMA najmanj petkrat višji od šuma ozadja.

4.4 Stekleničke za vzorce s tesnilom iz silikona ali butilkavčuka.

Pri ročnem vzorčenju lahko pri odvzemu vzorca z injekcijsko iglo iz parne faze („head space“) nastane v stekleničkah vakuum. Zato je pri ročnem postopku, pri katerem se pred odvzemom vzorca pritisk v stekleničkah ne poveča, priporočljivo uporabiti večje stekleničke.

4.5 Mikroinjekcijske igle.

4.6 Plinskotesne injekcijske igle za ročno vzorčenje iz parne faze („headspace“).

4.7 Analitska tehtnica z najmanjšim razdelkom 0,1 mg.

5. POSTOPEK

POZOR: VC je nevarna snov, pri sobni temperaturi je v plinskem stanju. Raztopine zato pripravljamo v dobro prezračevanem digestoriju.

Opomba

— Na vsak način zagotovimo, da ni izgub VC in DMA;

— pri postopku ročnega vzorčevanja uporabimo interni standard (3.3);

— če uporabljamo interni standard, je treba v celotnem postopku uporabiti isto raztopino.

5.1 **Priprava koncentrirane standardne raztopine VC ca. 2000 mg/kg**

Na 0,1 mg točno stehtamo primerno stekleno posodico in jo napolnimo s količino (npr. 50 ml) DMA (3.2). Ponovno stehtamo. Dodamo količino (npr. 0,1 g) VC (3.1) v tekoči ali plinski obliki tako, da ga počasi injiciramo na DMA. VC lahko dodajamo tudi z vpihavanjem, pri čemer moramo uporabiti pripravo, ki preprečuje izgubo DMA. Ponovno stehtamo na 0,1 mg natančno. Počakamo dve uri, da se vzpostavi ravnotežje. Standardno raztopino hranimo v hladilniku.

5.2 **Priprava razredčene standardne raztopine VC**

Stehta se količina koncentrirane standardne raztopine VC (5.1) in razredči do znanega volumna ali znane mase z DMA (3.2) ali z raztopino internega standarda (3.3). Koncentracija nastale razredčene standardne raztopine je dana v mg/l ali mg/kg.

5.3 **Priprava umeritvene krivulje**

Opomba — Krivuljo določimo iz najmanj sedmih parov točk;

— ponovljivost odzivov ([1]) mora biti manjša od 0,02 mg VC/l ali kg DMA;

— krivulja se izračuna iz teh točk z metodo najmanjših kvadratov, to je, regresijska premica se izračuna po naslednji enačbi:

$$y = a_1 x + a_0$$

pri čemer je: $a_1 = \dfrac{n\sum xy - \left(\sum x\right)\cdot\left(\sum y\right)}{n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2}$

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

pri čemer je:

y = višina ali površina vrhov pri posamezni meritvi,

x = ustrezna koncentracija na regresijski premici,

n = število izvedenih meritev ($n \geq 14$),

— krivulja mora biti linearna, to je standardni odmik (s) razlik med izmerjenimi odzivi (y_i) in ustreznimi vrednostmi, izračunanimi iz regresijske premice (z_i), deljen s srednjo vrednostjo ($\overline{y}$) vseh odzivov, ne sme biti večji od 0,07:

To se izračuna iz: $\dfrac{s}{\overline{y}} \leq 0.07$

pri čemer je: $s = \sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - z_i)^2}{n-1}}$

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

pri čemer je:

y_i = posamezna meritev (odziv),

z_i = ustrezna vrednost odziva (y_i) na izračunani regresijski premici,

$n \geq 14$.

([1]) Glej Priporočilo ISO DIS 5725: 1977.

Pripravimo dve seriji po najmanj sedem stekleničk (4.4). V vsako damo tako količino razredčene standardne raztopine VC (5.2) in DMA (3.2) ali raztopine internega standarda v DMA (3.3), da je končna koncentracija VC dvojno pripravljenih raztopin približno: 0; 0,05; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 itd. mg/l ali mg/kg DMA. Vse stekleničke vsebujejo enako količino DMA, kakršno uporabimo pri točki 5.5. Stekleničke zatesnimo in nadaljujemo, kakor je opisano v točki 5.6. Narišemo diagram, v katerem na ordinato nanašamo vrednosti površin (ali višin) vrhov VC obeh serij po 7 stekleničk ali razmerje teh površin (ali višin) z ustreznimi površinami kromatografskih vrhov internih standardov, na absciso pa vrednosti koncentracij VC raztopin obeh serij po 7 stekleničk.

5.4 **Validacija priprave standardnih raztopin iz točk 5.1 in 5.2**

Postopek, opisan v točkah 5.1 in 5.2, ponovimo, da dobimo drugo razredčeno standardno raztopino s koncentracijo 0,1 mg VC/l ali 0,1 mg/kg DMA ali interne standardne raztopine. Povprečje dveh meritev te raztopine s plinskim kromatografom se ne sme razlikovati za več kakor 5 % od ustrezne točke umeritvene krivulje. Če je razlika večja od 5 %, zavržemo vse raztopine, pripravljene po točkah 5.1, 5.2, 5.3 in 5.4, in postopek ponovimo od začetka.

5.5 **Priprava vzorcev materiala ali izdelkov**

Pripravimo dve steklenički (4.4). V vsako stehtamo najmanj 200 mg (na 0,1 mg točno) vzorca posameznega preiskovanega materiala ali izdelka, ki smo ga zdrobili ali razrezali na majhne delce. V vsako stekleničko po možnosti stehtamo enako količino vzorca. Stekleničko X takoj zapremo. V vsako stekleničko dodamo za vsak gram vzorca 10 ml ali 10 g DMA (3.2) ali 10 ml ali 10 g interne standardne raztopine (3.3). Stekleničke zatesnimo in nadaljujemo postopek, kakor je opisano v točki 5.6.

5.6 **Določitev s plinskim kromatografom**

5.6.1 Stekleničke stresamo, pri čemer tekočina ne sme priti v stik s tesnilom (4.4), dokler ne dobimo kar najbolj homogene raztopine ali suspenzije vzorca materiala ali izdelka (5.5).

5.6.2 Vse zatesnjene stekleničke (5.3, 5.4 in 5.5) postavimo v vodno kopel za dve uri pri 60 °C ± 1 °C, da se vzpostavi ravnotežje. Po potrebi ponovno pretresemo.

5.6.3 Vzorec se odvzame iz parne faze („headspace“) v steklenički. Pri ročnem postopku vzorčevanja pazimo na ponovljivost odvzema vzorcev (glej točko 4.4). Injekcija mora biti predgreta na temperaturo vzorca. Izmerimo površino (ali višino) kromatografskih vrhov VC in internega standarda, če je bil uporabljen.

5.6.4 S primernim postopkom iz kolone (4.3) odstranimo presežek DMA takoj, ko se vrhovi DMA pojavijo na kromatogramu.

6. IZRAČUN REZULTATOV

6.1 Z interpolacijo na krivuljo določimo koncentracijo vsake od obeh raztopin vzorca, pri čemer upoštevamo raztopine internega standarda, če je bila uporabljena. V vsakem od obeh preiskovanih vzorcev materiala ali izdelka izračunamo količino VC po naslednji formuli:

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

pri čemer je:

X = koncentracija VC v vzorcu materiala ali izdelka v mg/kg,

C = koncentracija VC v steklenički z vzorcem materiala ali izdelka (glej točko 5.5) v mg/l ali mg/kg,

V = volumen ali masa DMA v steklenički z vzorcem materiala ali izdelka (glej točko 5.5) v litrih ali kilogramih,

M = masa vzorca materiala ali izdelka v gramih.

6.2 Koncentracija VC v preiskovanem materialu ali izdelku, izražena v mg/kg, je povprečje obeh koncentracij VC (mg/kg) iz točke 6.1 pod pogojem, da je kriterij ponovljivosti iz točke 8 izpolnjen.

7. POTRDITEV VSEBNOSTI VC

Kadar vsebnost VC v materialih in izdelkih, izračunana po točki 6.2, presega najvišjo dovoljeno količino, je treba rezultate analize vsakega od obeh vzorcev (5.6 in 6.1) potrditi z enim od treh načinov:

— z uporabo najmanj ene druge kolone (4.3) s stacionarno fazo drugačne polarnosti. Postopek je treba nadaljevati toliko časa, dokler ne dobite kromatograma, pri katerem ni prekrivanja kromatografskih vrhov VC in/ali internega standarda z vrhovi sestavin vzorca materiala ali izdelka;

— z uporabo drugih detektorjev, npr. detektorji mikroelektrolitske prevodnosti [1],

— z uporabo masne spektrometrije. Če v masnem spektru dobimo ione pri (m/e) 62 in 64 v razmerju 3: 1, to najverjetneje potrjuje prisotnost VC. V dvomljivih primerih je treba preveriti ves masni spekter.

8. PONOVLJIVOST

Razlika v rezultatu dveh meritev (6.1) istega vzorca, ki potekata istočasno ali v kratkem času ena za drugo in ju opravi ista oseba pri enakih pogojih, ne sme biti večja od 0,2 mg VC/kg materiala ali izdelka.

[1] Glej Journal of Cromatographic Science, 12. marec 1974, str. 152.