

31980L0766

L 213/42

AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK HIVATALOS LAPJA

1980.8.16.

A BIZOTTSÁG IRÁNYELVE**(1980. július 8.)****az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő anyagok és tárgyak vinil-klorid-monomer szintjének hatósági ellenőrzésére szolgáló közösségi vizsgálati módszer megállapításáról****(80/766/EGK)**

AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK BIZOTTSÁGA,

tekintettel az Európai Közösséget létrehozó szerződésre,

tekintettel a vinil-klorid-monomert tartalmazó és élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő anyagokra és tárgyakra vonatkozó tagállami jogszabályok közelítéséről szóló, 1978. január 30-i 78/142/EGK tanácsi irányelvre⁽¹⁾ és különösen annak 3. cikkére,

mivel a 78/142/EGK irányelv 2. cikke megállapítja, hogy az ilyen anyagok és tárgyak a végtermékben nem tartalmazhatnak kilogrammonként 1 milligrammnál nagyobb mennyiségű vinil-klorid-monomert, a 3. cikk pedig előírja, hogy e határértéket egy közösségi vizsgálati módszerrel kell ellenőrizni;

mivel a laboratóriumok közötti együttműködésben végzett próbák alapján a mellékletben leírt módszer kellően pontosnak és megismételhetőnek bizonyult ahhoz, hogy azt közösségi módszerként el lehessen fogadni;

mivel az ezen irányelvben előírt intézkedések összhangban vannak az Élelmiszerügyi Állandó Bizottság véleményével,

ELFOGADTA EZT AZ IRÁNYELVET:

1. cikk

A tagállamok megkövetelik, hogy a mellékletben „anyagok és tárgyak”-ként említett, az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen

érintkezésbe kerülő anyagok és tárgyak vinil-klorid-monomer szintjének hatósági ellenőrzéséhez szükséges vizsgálatot a mellékletben leírt módszerrel összhangban végezzék.

2. cikk

A tagállamok hatályba léptetik azokat a törvényi, rendeleti és közigazgatási rendelkezéseket, amelyek szükségesek ahhoz, hogy ennek az irányelvnek az értesítéstől számított 18 hónapon belül megfeleljenek. Erről haladéktalanul tájékoztatják a Bizottságot.

3. cikk

Ennek az irányelvnek a tagállamok a címzettjei.

Kelt Brüsszelben, 1980. július 8-án.

a Bizottság részéről

Etienne DAVIGNON

a Bizottság tagja⁽¹⁾ HL L 44., 1978.2.15., 15. o.

MELLÉKLET

A VINIL-KLORID-MONOMER SZINTJÉNEK MEGHATÁROZÁSA AZ ANYAGOKBAN ÉS TÁRGYAKBAN

1. TÁRGY ÉS ALKALMAZÁSI KÖR

A módszerrel anyagokban és tárgyokban levő vinil-klorid-monomer szintjét lehet meghatározni.

2. VIZSGÁLATI ALAPELV

Az anyagokban és tárgyokban levő vinil-klorid (VC) mennyiségét gázkromatográfiával határozzák meg a *headspace*-módszer segítségével, miután a mintát N,N-dimetilacetamidban feloldották vagy szuszpendálták.

3. REAGENSEK

3.1. 99,5 térfogatszázaléknál nagyobb tisztaságú vinil-klorid (VC).

3.2. N,N-dimetilacetamid (DMA), szennyeződésmentes, a vinil-kloriddal vagy a mérési körülmények között a belső standarddal (3.3.) azonos retenció idejű.

3.3. DMA-ban (3.2.) oldott dietil-éter vagy cisz-2-butén, mint belső standardoldat. E belső standardok nem tartalmazhatnak olyan szennyeződést, amelynek retenció ideje a mérési körülmények között azonos a vinil-kloridéval.

4. ESZKÖZÖK

Megjegyzés:

Csak akkor szerepel a felsorolásban egy műszer vagy készülék, ha az speciális vagy pedig különleges előírások alapján készült. Feltételezzük, hogy a szokásos laboratóriumi készülékek rendelkezésre állnak.

4.1. Gázkromatográf, automata *headspace* mintavevővel vagy kézi mintabefecskendezővel ellátva.

4.2. Lángionizációs detektor vagy a 7. pontban említett egyéb detektorok.

4.3. Gázkromatográfiás oszlop

Az oszlopnak lehetővé kell tennie a levegő, a VC, és ha alkalmazzák, a belső standard csúcsainak elkülönítését.

Emellett a kombinált 4.2. és 4.3. pont szerinti rendszereknek biztosítaniuk kell, hogy az 1 liter DMA-ban 0,02 mg VC-ot vagy az 1 kilogramm DMA-ban 0,02 mg VC-ot tartalmazó oldatokkal kapott jel legalább ötszöröse legyen a háttérzajnak.

4.4. Mintaflolák vagy -palackok, szilikon vagy butilkaucsuk septummal ellátva.

A kézi mintavételi technika alkalmazásakor a minta fecskendő segítségével történő kivétele a *headspace*-ből részleges vákuum képződését okozhatja a fiola vagy a palack belsejében. Ezért kézi technikáknál, ahol a mintavétel előtt a fiolákat nem helyezik nyomás alá, nagy fiolák használata ajánlatos.

4.5. Mikrofecskendők.

4.6. Légzáró fecskendők a kézi *headspace* mintavételhez.

4.7. 0,1 mg pontosságú analitikai mérleg.

5. ELJÁRÁS

FIGYELMEZTETÉS: a VC veszélyes anyag, szobahőmérsékleten gáz halmazállapotú, ezért az oldatokat jól szellőző elszívófülkében kell elkészíteni.

Megjegyzés:

- Tegyük meg a szükséges óvintézkedéseket annak biztosítására, hogy egyáltalán ne jusson ki VC vagy DMA,
- Kézi mintavételi technika alkalmazásakor belső standardot (3.3.) kell használni,
- Belső standard használata esetén az egész eljárás alatt ugyanazon oldatot kell használni.

5.1 A körülbelül 2000 mg/kg-os koncentrált VC-standardoldat elkészítése

Egy megfelelő üvegedényt mérjük le 0,1 mg pontossággal, és helyezünk bele egy bizonyos mennyiségű (pl. 50 ml) DMA-t (3.2.). Mérjük le újra. A DMA-hoz lassan befecskendezve adjunk egy kevés (pl. 0,1 g) folyadék vagy gáz halmazállapotú VC-ot (3.1.). A VC-ot bele is fúvathatjuk a DMA-ba, ha olyan készüléket használunk, amely megelőzi a DMA-veszteséget. Mérjük le újra 0,1 mg pontossággal. Várjunk két órát, hogy kialakuljon az egyensúlyi állapot. A standardoldatot tartsuk hűtőszekrényben.

5.2. Hígított VC-standardoldat készítése

Mérjük le egy adott mennyiséget a koncentrált VC-standardoldatból (5.1.), és hígítsuk ismert térfogatra vagy ismert súlyra DMA-val (3.2.) vagy belső standardoldattal (3.3.). Az így keletkező híg standardoldat koncentrációját mg/literben, illetve mg/kg-ban fejezzük ki.

5.3. A kalibrációs görbe elkészítése

Megjegyzés: – a görbének legalább hét pontpárt kell tartalmaznia,

- a reakciók megismételhetőségének ⁽¹⁾ 1 liter vagy 1 kilogramm DMA-ban 0,02 mg VC-nál alacsonyabbnak kell lennie,
- a görbét a legkisebb négyzetek módszerével kell kiszámítani e pontokból, vagyis a regressziós vonalat a következő egyenlettel kell kiszámítani:

$$y = a_1 x + a_0$$

$$\text{ahol: } a_1 = \frac{n \sum xy - (\sum x) \cdot (\sum y)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$\text{és } a_0 = \frac{(\sum y) \cdot (\sum x^2) - (\sum x) \cdot (\sum xy)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

ahol:

y = az egyes méréseknél a csúcsok magassága vagy területe,

x = a megfelelő koncentráció a regressziós vonalon,

n = a végzett mérések száma (n ≥ 14),

- a görbének lineárisnak kell lennie, vagyis a mért reakciók (y_i) és a regressziós vonalból számított reakciók (z_i) megfelelő értékei közötti különbségek standard eltérése (s) osztva az összes reakció átlagértékével (\bar{y}) nem lehet több 0,07-nél.

Ezt a következő képletből lehet kiszámítani: $\frac{s}{\bar{y}} \leq 0.07$

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

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

y_i = az egyes mért reakciók,

z_i = a megfelelő reakcióérték (y_i) a számított regressziós vonalon,

n ≥ 14.

⁽¹⁾ Lásd az ISO DIS 5725: 1977 ajánlást.

Készítsünk két sorozatot legalább hét-hét fiolából (4.4.). Minden fiolába adjunk annyi híg VC-standardoldatot (5.2.) és DMA-t (3.2.) vagy DMA-ban oldott belső standardoldatot (3.3), hogy a kettős oldatok végső VC-koncentrációja körülbelül 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 stb. mg/liter vagy mg/kg DMA legyen, és az összes fiolában ugyanannyi legyen a DMA mennyisége, amelyet majd az 5.5. pont szerint használunk. Zárjuk le a fiolákat és végezzük el az 5.6. pontban leírt műveletet. Szerkesszünk egy grafikont, amelyben az ordinátaértékek mutatják a kettős oldat VC-csúcsainak területét (vagy magasságát), vagy e területek (vagy magasságok) arányát a megfelelő belső standardcsúcsokhoz viszonyítva, az abszcissaértékek pedig a kettős oldatok VC-koncentrációját.

5.4. Az 5.1. és 5.2. pontok szerinti standardoldatok elkészítésének hitelesítése

Ismételjük meg az 5.1. és 5.2. pontban leírt eljárást, hogy egy második híg standardoldatot kapjunk, amelynek a koncentrációja körülbelül 0,1 mg VC/l vagy 0,1 mg/kg DMA vagy belső standardoldat. Ezen oldattal végzett két gázkromatográfias meghatározás átlagértéke legfeljebb 5 %-kal térhet el a kalibrációs görbe megfelelő pontjától. Ha a különbség 5 %-nál nagyobb, öntsük ki az 5.1., 5.2., 5.3. és 5.4. pont szerint nyert valamennyi folyadékot, és ismételjük meg az eljárást az elejétől kezdve.

5.5. Az anyagok vagy tárgyak mintáinak elkészítése

Készítsünk elő két fiolát (4.4.). Mindegyik fiolába mérjünk be 0,1 mg pontossággal legalább 200 mg mintát egyetlen, apró darabokra zúzott vizsgálandó anyagból vagy tárgyból. Igyekezzünk mindkét fiolába azonos mennyiséget bemérni. Azonnal zárjuk le a fiolákat. Adjunk mindkét fiolához a minta minden egyes grammja után 10 ml vagy 10 g DMA-t (3.2.), vagy pedig 10 ml vagy 10 g belső standardoldatot (3.3.). Zárjuk le a fiolákat, és végezzük el az 5.6. pontban leírt műveletet.

5.6. Gázkromatográfias meghatározás

5.6.1. Rázzuk össze a fiolákat, hogy az anyag vagy tárgy mintáiból (5.5.) a lehető leghomogénebb oldatot vagy szuszpenziót kapjuk, ügyelve arra, hogy a bennük levő folyadék ne kerüljön érintkezésbe a septummal (4.4.).

5.6.2. Az összes lezárt fiolát (5.3., 5.4. és 5.5.) két órára helyezzük egy 60 ± 1 °C-os vízfürdőbe, hogy egyensúlyi állapotot érjünk el. Szükség esetén újra rázzuk össze.

5.6.3. Vegyünk a fiolába egy *headspace*-mintát. Ha kézi mintavételi technikát alkalmazunk, ügyelni kell arra, hogy reprodukálható mintát kapjunk (lásd a 4.4. pontot), ehhez különösen a fecskendőket kell előmelegíteni a minta hőmérsékletére. Mérjük le a VC-ra – és ha használjuk, a belső standardra – vonatkozó csúcsok területét (vagy magasságát).

5.6.4. Amint megjelennek a kromatogramon a DMA-csúcsok, egy megfelelő módszerrel távolítsuk el az oszlopról (4.3.) a felesleges DMA-t.

6. AZ EREDMÉNYEK KISZÁMÍTÁSA

6.1. A görbén interpolációval keressük meg a minta mindkét oldatának ismeretlen koncentrációját, figyelembe véve a belső standardoldatot is, ha használtuk. A vizsgált anyag vagy tárgy mindkét mintájából a következő képlet segítségével számítsuk ki a VC-tartalmat:

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

ahol:

X = a VC koncentrációja a vizsgált anyag vagy tárgy mintájában, mg/kg-ban kifejezve.

C = a VC koncentrációja az anyag vagy tárgy mintáját tartalmazó fiolában (lásd 5.5. pont), mg/l-ben vagy mg/kg-ban kifejezve.

V = a DMA térfogata vagy tömege az anyag vagy tárgy mintáját tartalmazó fiolában (lásd 5.5. pont), literben vagy kg-ban kifejezve.

M = az anyag vagy tárgy mintájának mennyisége, grammban kifejezve.

6.2. A vizsgált anyagban vagy tárgyban a VC mg/kg-ban kifejezett koncentrációja a 6.1. pont szerint meghatározott két VC-koncentráció átlaga lesz (mg/kg) feltéve, hogy teljesül a 8. pontban említett megismételhetőségi követelmény.

7. A VC-TARTALOM MEGERŐSÍTÉSE

Azon esetben, ha az anyagoknak és tárgyaknak a 6.2. pont szerint számított VC-tartalma meghaladja a maximális megengedhető mennyiséget, a két minta vizsgálata során kapott eredményeket (5.6. és 6.1.) a következő három módszer egyikével kell megerősíteni:

- legalább egy másik oszlop (4.3.) alkalmazása, amelynek eltérő polaritású álló fázisa van. Ezen eljárást addig kell folytatni, amíg olyan kromatogramot nem kapunk, amelyen nem látszik a VC és/vagy az anyag- vagy tárgyminta összetevőit tartalmazó belső standardcsúcsok közötti átfedés,
- egyéb detektorok, például mikroelektrolitikus vezetőképességű detektor ⁽¹⁾ alkalmazása,
- tömegspektrometriás módszer alkalmazása. Ez esetben, ha a 62-es és 64-es molekulatömegű (m/e) molekuláris ionok aránya 3:1, ezt nagy valószínűséggel úgy lehet tekinteni, hogy a VC jelenléte megerősítést nyert. Vitatható esetekben az egész tömegspektrumot ellenőrizni kell.

8. MEGISMÉTELHETŐSÉG

Az azonos mintákkal, azonos vizsgálatot végző személy által, egyidejűleg vagy gyorsan egymás után, azonos körülmények között végzett két meghatározás (6.1.) eredményei közötti különbség nem lehet nagyobb az anyag vagy a tárgy 1 kilogrammjára számított 0,2 mg VC-nál.

⁽¹⁾ Lásd Journal of Chromatographic Science (12. kötet), 1974. március, 152. oldal.