

31980L0766

L 213/42

DZIENNIK URZĘDOWY WSPÓLNOT EUROPEJSKICH

16.8.1980

**DYREKTYWA KOMISJI****z dnia 8 lipca 1980 r.****ustanawiająca wspólnotową metodę analizy do celów urzędowej kontroli poziomu monomeru chlorku winylu w materiałach i wyrobach, które przeznaczone są do kontaktu ze środkami spożywczymi**

(80/766/EWG)

KOMISJA WSPÓLNOT EUROPEJSKICH,

uwzględniając Traktat ustanawiający Wspólnoty Europejskie,

uwzględniając dyrektywę Rady 78/142/EWG z dnia 30 stycznia 1978 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do materiałów i wyrobów zawierających monomer chlorku winylu przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi<sup>(1)</sup>, w szczególności jej art. 3,

a także mając na uwadze, co następuje:

artykuł 2 dyrektywy 78/142/EWG ustanawia, że takie materiały i wyroby nie mogą zawierać monomeru chlorku winylu w ilości przekraczającej 1 miligram na 1 kilogram gotowego produktu, a art. 3 ustanawia, że granica ta musi być kontrolowana wspólnotową metodą analizy;

na podstawie serii prób przeprowadzonych we współpracy między laboratoriami stwierdzono, że metoda opisana w Załączniku jest wystarczająco dokładna i powtarzalna, by mogła zostać przyjęta jako wspólnotowa metoda analizy;

środki przewidziane w niniejszej dyrektywie są zgodne z opinią Stałego Komitetu ds. Środków Spożywczych,

PRZYJMUJE NINIEJSZĄ DYREKTYWĘ:

*Artykuł 1*

Państwa Członkowskie wymagają, aby analizy niezbędne do urzędowej kontroli poziomu monomeru chlorku winylu w materiałach i wyrobach przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi, określone w Załączniku jako „materiały i wyroby”, były wykonywane zgodnie z metodą opisaną w Załączniku.

*Artykuł 2*

Państwa Członkowskie wprowadzają w życie przepisy ustawowe, wykonawcze i administracyjne niezbędne do wykonania niniejszej dyrektywy najpóźniej w terminie osiemnastu miesięcy od jej notyfikacji. Państwa Członkowskie niezwłocznie informują o tym Komisję.

*Artykuł 3*

Niniejsza dyrektywa skierowana jest do Państw Członkowskich.

Sporządzono w Brukseli, dnia 8 lipca 1980 r.

W imieniu Komisji

Etienne DAVIGNON

Członek Komisji

<sup>(1)</sup> Dz.U. L 44 z 15.2.1978, str. 15.

## ZAŁĄCZNIK

**OZNACZANIE POZIOMU MONOMERU CHLORKU WINYLU W MATERIAŁACH I WYROBACH**

## 1. ZAKRES I OBSZAR ZASTOSOWANIA

Metoda określa poziom monomeru chlorku winylu w materiałach i wyrobach.

## 2. ZASADA

Poziom monomeru chlorku winylu (VC) w materiałach i wyrobach oznacza się metodą chromatografii gazowej, stosując technikę „headspace”, po sporządzeniu roztworu lub zawiesiny próbki w N,N-dimetyloacetamidzie.

## 3. ODCZYNNIKI

- 3.1. Chlorek winylu (VC), o stopniu czystości większym niż 99,5 % (v/v).
- 3.2. N,N-dimetyloacetamid (DMA), wolny od zanieczyszczeń, o czasie retencji takim samym jak dla VC lub wzorca wewnętrznego (ppkt 3.3) w warunkach badania.
- 3.3. Eter dietylu lub cis-2-buten w DMA (ppkt 3.2) jako wewnętrzny roztwór wzorcowy. Wzorce wewnętrzne nie mogą zawierać żadnych zanieczyszczeń o takim samym czasie retencji jak VC, w warunkach badania.

## 4. APARATURA

*Uwaga:*

Aparatura lub części aparatury wymieniane są tylko, jeśli są nietypowe lub wykonane na podstawie szczególnych specyfikacji. Zakłada się dostępność standardowych urządzeń laboratoryjnych.

- 4.1. Chromatograf gazowy z automatycznym urządzeniem do pobierania próbek z nad roztworu lub z rozwiązaniami umożliwiającymi ręczne wprowadzanie próbek.
- 4.2. Detektor płomieniowo-jonizacyjny lub inne detektory wymienione w pkt 7.
- 4.3. Kolumna chromatograficzna.  
  
Kolumna musi umożliwiać rozdzielenie pików powietrza, VC i wzorca wewnętrznego, jeżeli jest on stosowany.  
  
Ponadto system połączonych ppkt 4.2 i 4.3 musi zapewnić uzyskanie sygnału, który daje roztwór zawierający 0,02 mg VC/litr DMA lub 0,02 mg VC/kg DMA co najmniej pięciokrotnie silniejszy od szumu tła.
- 4.4. Fiolki próbek lub kolby z silikonową lub z gumową membraną.  
  
Jeśli ciśnienie w fiolce nie zostało sztucznie zwiększone, w celu uniknięcia powstawania w niej częściowej próżni w czasie ręcznego pobierania próbki z nad roztworu przy użyciu strzykawki (ppkt 4.5), zaleca się stosowanie dużych fiolek.
- 4.5. Mikrostrzykawki.
- 4.6. Strzykawki gazoszczelne do ręcznego pobierania próbek z fazy gazowej.
- 4.7. Waga analityczna o dokładności 0,1 mg.

## 5. PROCEDURA

UWAGA: Chlorek winylu jest substancją niebezpieczną, w temperaturze pokojowej jest gazem, dlatego przygotowanie roztworów powinno odbywać się pod dobrze działającym wyciągiem.

Uwaga:

- Należy zachować wszelkie środki zapobiegawcze przed utratą VC lub DMA;
- Przy ręcznym pobieraniu próbek należy stosować wzorzec wewnętrzny (ppkt 3.3);
- Stosując wzorzec wewnętrzny, przez całe badanie należy używać tego samego roztworu.

#### 5.1. Przygotowanie stężonego roztworu wzorcowego VC o stężeniu około 2000 mg/kg

Zważyć z dokładnością do 0,1 mg odpowiednie naczynie szklane i umieść w nim pewną ilość (np. 50 ml) DMA (ppkt 3.2). Zważyć ponownie. Do DMA dodać powoli pewną ilość (np. 0,1g) VC (ppkt 3.1) w postaci ciekłej lub gazowej. VC można również wprowadzić pod powierzchnię DMA, pod warunkiem że urządzenie wykorzystywane w tym celu zabezpieczone jest przed utratą DMA. Zważyć ponownie z dokładnością do 0,1 mg. Odczekać dwie godziny do osiągnięcia stanu równowagi. Roztwór wzorcowy przechowywać w lodówce.

#### 5.2. Przygotowanie rozcieńczonego roztworu wzorcowego VC

Pobrać zważoną ilość stężonego roztworu wzorcowego VC (ppkt 5.1) i rozcieńczyć do znanej masy lub objętości przy pomocy DMA (ppkt 3.2) lub wewnętrznego roztworu wzorcowego (ppkt 3.3). Stężenie uzyskanego roztworu wzorcowego wyrażane jest odpowiednio w mg/l lub w mg/kg.

#### 5.3. Przygotowanie krzywej wzorcowej

Uwaga: — krzywa musi obejmować co najmniej siedem par punktów,

- powtarzalność sygnału <sup>(1)</sup> musi być mniejsza niż 0,02 mg VC/l lub kg DMA.
- przebieg krzywej należy wyznaczyć na podstawie punktów wyliczonych za pomocą metody najmniejszych kwadratów, tj. linia regresji powinna zostać obliczona według następującego równania:

$$y = a_1 x + a_0$$

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

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

gdzie:

y = wysokość lub pole powierzchni pod pikiem w pojedynczym oznaczeniu,

x = odpowiadające stężenie na linii regresji,

n = liczba wykonanych oznaczeń (n ≥ 14),

- krzywa musi być liniowa, tzn. standardowe odchylenie (s) różnic między zmierzonymi sygnałami (y<sub>i</sub>) i odpowiadającymi im wartościami wyliczonymi na podstawie linii regresji (z<sub>i</sub>), podzielone przez wartość średnią ( $\bar{y}$ ) wszystkich zmierzonych sygnałów nie może przekraczać 0,07:

Obliczenie wykonuje się wg wzoru:  $\frac{s}{\bar{y}} \leq 0,07$

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

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

y<sub>i</sub> = każdy pojedynczy zmierzony sygnał,

z<sub>i</sub> = wartość odpowiadająca sygnałowi (y<sub>i</sub>) na obliczonej linii regresji,

n ≥ 14.

<sup>(1)</sup> Patrz: zalecenie ISO DIS 5725: 1977.

Należy przygotować dwie serie, po co najmniej siedem fiolek (ppkt 4.4). Wlać do każdej fiołki pewną objętość rozcieńczonego roztworu wzorcowego VC (ppkt 5.2) i DMA (ppkt 3.2) lub wewnętrznego roztworu wzorcowego w DMA (ppkt 3.3), tak aby końcowe stężenie VC wynosiło 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 itd. mg/l lub kg DMA i aby wszystkie fiołki zawierały taką samą ilość DMA, która ma być użyta zgodnie z ppkt 5.5. Zamknąć fiołki i postępować zgodnie ze wskazaniami ppkt 5.6. Przygotować wykres, na którym wartości rzędnej odpowiadają powierzchni (lub wysokości) pików VC z podwójnych roztworów (lub stosunkowi tych powierzchni/wysokości do pików wzorca wewnętrznego), a wartości odciętej odpowiadają stężeniu VC w roztworach.

#### 5.4. Uzasadnienie przygotowania roztworów wzorcowych otrzymanych w ppkt 5.1. i 5.2

Powtórzyć procedurę opisaną w ppkt 5.1 i 5.2 w celu otrzymania drugiego rozcieńczonego roztworu wzorcowego o stężeniu równym 0,1 mg VC/l lub kg DMA lub roztworu wzorca wewnętrznego. Średnia z dwóch oznaczeń chromatograficznych tego roztworu nie może różnić się o więcej niż 5 % od odpowiadającego punktu na krzywej wzorcowej. Jeżeli różnica jest większa niż 5 %, należy odrzucić wszystkie roztwory otrzymane w ppkt 5.1, 5.2, 5.3 i 5.4 i powtórzyć procedurę od początku.

#### 5.5. Przygotowanie próbek materiałów lub wyrobów

Przygotować dwie fiołki (ppkt 4.4). Do każdej odważyć z dokładnością do 0,1 mg nie mniej niż 200 mg próbki pobranej z badanego materiału lub wyrobu pociętego na małe kawałki. Ilości materiału wprowadzonego do obydwu fiołek powinny być równe. Natychmiast zamknąć fiołki. Do każdej fiołki na jeden gram próbki wprowadzić 10 ml lub 10 g DMA (ppkt 3.2) lub 10 ml lub 10 g wewnętrznego roztworu wzorcowego (ppkt 3.3). Zamknąć fiołki i postępować zgodnie z ppkt 5.6.

#### 5.6. Oznaczenia chromatograficzne

- 5.6.1. Wstrząsnąć fiołką, unikając kontaktu cieczy z zamknięciem (ppkt 4.4), tak aby otrzymać możliwie jak najbardziej jednorodny roztwór lub zawiesinę próbek materiału lub wyrobu (ppkt 5.5).
- 5.6.2. Umieścić wszystkie zamknięte fiołki (ppkt 5.3, 5.4 i 5.5) w łaźni wodnej w temperaturze  $60^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$  na dwie godziny do uzyskania równowagi. Ponownie wstrząsnąć, jeśli to konieczne.
- 5.6.3. Pobrać próbkę z przestrzeni ponad cieczą w fiołce. W przypadku stosowania ręcznej metody pobierania próbek należy postarać się, aby próbki były jak najbardziej do siebie podobne (patrz ppkt 4.4), w szczególności strzykawka musi być ogrzana do temperatury próbki. Zmierzyć powierzchnię (lub wysokość) pików VC i stosowanego wzorca wewnętrznego, jeżeli jest używany.
- 5.6.4. W odpowiedni sposób usunąć z kolumny nadmiar DMA (ppkt 4.3), gdy tylko na chromatogramie pokażą się piki DMA.

#### 6. OBLICZANIE WYNIKÓW

- 6.1. Przez interpolację krzywej obliczyć nieznanne stężenie każdego z dwóch roztworów próbki, uwzględniając wewnętrzny roztwór wzorcowy, jeśli był użyty. Obliczyć ilość VC w każdej z dwóch próbek badanego materiału lub towaru, stosując następujący wzór:

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

gdzie:

X = stężenie VC w próbce materiału lub towaru wyrażone w mg/kg.

C = stężenie VC w fiołce zawierającej próbkę materiału lub wyrobu (patrz ppkt 5.5) wyrażone w mg/l lub mg/kg.

V = objętość lub masa DMA w fiołce z próbką materiału lub wyrobu (patrz ppkt 5.5) wyrażona w litrach lub kilogramach.

M = ilość próbki materiału lub wyrobu wyrażona w gramach.

- 6.2. Stężenie VC w badanym materiale lub towarze wyrażone w mg/kg powinno być średnią dwóch stężeń VC (mg/kg) oznaczonych w ppkt 6.1, pod warunkiem że spełnione jest kryterium powtarzalności z pkt 8.

#### 7. POTWIERDZENIE POZIOMU VC

W przypadkach gdy zawartość VC w materiałach i wyrobach obliczona zgodnie z ppkt 6.2 przekracza maksymalną dopuszczalną ilość, wyniki otrzymane w analizie każdej z dwóch próbek (ppkt 5.6 i 6.1.) należy potwierdzić w jeden z trzech poniższych sposobów:

- przy użyciu przynajmniej jednej innej kolumny (ppkt 4.3) z fazą spoczynkową o innej biegunowości. Procedurę tę należy powtarzać aż do uzyskania chromatogramu bez oznak nakładania się pików VC i/lub wzorca wewnętrznego ze składnikami próbki materiału lub wyrobu,
- przy użyciu innych detektorów, np. mikroelektrolitycznego detektora przewodności <sup>(1)</sup>;
- przy użyciu spektrometrii mas; w tym przypadku, jeśli jony cząsteczkowe o podobnych masach (m/e) 62 i 64 są wykrywane w stosunku 3:1, z dużym prawdopodobieństwem można uznać to za potwierdzenie obecności VC; w razie wątpliwości należy sprawdzić całe widmo mas.

#### 8. POWTARZALNOŚĆ

Różnice między wynikami dwóch oznaczeń (ppkt 6.1) tej samej próbki, wykonanych jednocześnie lub w krótkich odstępach czasu, przez tego samego analityka, w tych samych warunkach, nie mogą przekraczać 0,2 mg VC/kg materiału lub wyrobu.

---

<sup>(1)</sup> Patrz: „Journal of Chromatographic Science”, t. 12, marzec 1974, str. 152.