

27. melléklet a 152/2009. (XI. 12.) FVM rendelethez

A Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-80/766 számú előírása az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő anyagok és tárgyak vinil-klorid monomer tartalmának meghatározásáról

Élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő anyagok és tárgyak (továbbiakban: anyagok és tárgyak) vinil-klorid monomer tartalmát az alábbiak szerint kell meghatározni.

1. Tárgy és alkalmazási terület

Az eljárás az anyagok és tárgyak vinil-klorid monomer tartalmának meghatározására alkalmas.

2. A módszer elve

Az anyagok és tárgyak vinil-klorid monomer tartalmát a minta N,N-dimetil-acetamidban történő oldása vagy szuszpendálása után gázkromatográfia segítségével „head-space” technika alkalmazásával határozzuk meg.

3. Vegyszerek

3.1. Vinil-klorid (VC). Tisztaság: legalább 99,5 % (V/V)

3.2. N,N-dimetil-acetamid (DMA), amely mentes a vizsgálati feltételek között a VC-dal vagy a belső standarddal (3.3.) azonos retenciós idejű szennyeződésektől.

3.3. Dietil-éter vagy cisz-2-butén, DMA-ban (3.2.) készített oldata, mint belső standard-oldat. A belső standard-oldat a vizsgálati körülmények között a VC-dal azonos retenciós idejű szennyeződéseket nem tartalmazhat.

4. Eszközök

A szokásos laboratóriumi eszközök, valamint:

4.1. Gázkromatográf automatikus „head-space” előtéttel vagy kézi mintaadagoló előtéttel.

4.2. Lángionizációs detektor, vagy más, a 7. alatt említett detektorok.

4.3. Gázkromatográfiás oszlop. Az oszlopnak a levegőcsúcsot, a VC csúcsot és – ha használunk olyat – a belső standard-csúcsot teljesen el kell választania. A 4.2. és a 4.3. szerinti rendszert úgy kell kialakítani, hogy a 0,02 mg VC/liter DMA, vagy a 0,02 mg VC/kg DMA oldattal kapott jel legalább ötször erősebb legyen, mint a háttérzaj.

4.4. Szilikon vagy butilkaucsuk septummal rendelkező mintatartó üvegek. Kézi eljárásnál a gőztérből „head-space” fecskendő segítségével történő mintavétel a mintatartó üvegben részleges vákuum kialakulásához vezethet, ezért a kézi eljárásnál ha a mintavétel előtt az üvegben nem uralkodott túlnyomás, nagyobb üvegek alkalmazása ajánlatos.

4.5. Mikro-fecskendők

4.6. Gáz-fecskendők kézi „head-space” mintavételhez.

4.7. Analitikai mérleg 0,1 mg leolvasási pontossággal.

5. A vizsgálat módja

VIGYÁZAT: a VC veszélyes anyag és szobahőmérsékleten gázhalmazállapotú; az oldatokat ezért jól szellőztetett elszívófülkében készítjük elő.

Megjegyzés:

- A VC vagy DMA veszteséget lehetőleg kerüljük.
- Kézi mintavétel esetén használjunk belső standardot (3.3.).
- Belső standard alkalmazása esetén az egész eljárás folyamán ugyanazt az oldatot használjuk.

5.1. VC standard-oldat (kb. 2000 mg/kg) előállítása

Egy megfelelő bemérő edényt 0,1 mg pontossággal lemérünk, meghatározott mennyiségű (pl. 50 ml) DMA-t (3.2.) töltünk bele, majd ismételten lemérjük. A DMA-hoz lassan, meghatározott mennyiségű (pl. 0,1 g) folyadék vagy gázhalmazállapotú VC-ot (3.1.) adunk. A VC hozzáadása beáramoltatással is történhet, amennyiben olyan feltétet alkalmazunk, ami a DMA veszteséget megakadályozza. Utána ismételten lemérjük 0,1 mg pontossággal. Az egyensúly beállítására 2 órát várunk. A standard-oldatot hűtőszekrényben tartjuk.

5.2. Hígított VC standard-oldat előállítása

Lemért mennyiségű koncentrált VC standard-oldatot (5.1.) DMA-val (3.2.) vagy belső standard-oldattal (3.3.) ismert térfogatúra vagy tömegűre hígítunk. Az így kapott hígított standard-oldat koncentrációját mg/l-ben vagy mg/kg-ban adjuk meg.

5.3. A kalibrációs görbe felvétele, koncentráció érték:

Megjegyzés:

- A görbét legalább 7 koncentráció érték párhuzamos meghatározása alapján kell felvenni.
- A mért értékek ismételhetőségének¹ 0,02 mg VC/l vagy kg DMA alatt kell lennie.
- A görbét a legkisebb négyzetek módszerével kell kiszámítani, azaz a regressziós egyenes a következő egyenlet segítségével számítható:

$$y = a_1 \cdot x + a_0$$

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

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

y = az egyes meghatározásoknál a VC csúcsának magassága vagy területe,

x = a megfelelő koncentrációk a regressziós egyenesen,

n = az elvégzett meghatározások száma (n ≥ 14)

- A görbének lineárisnak kell lennie, azaz a mért értékek (y_i) és a regressziós egyenes megfelelő értékei (z_i) közti különbségek standard eltérése (s), osztva az összes mért érték középértékével (\bar{y}), a 0,07-et nem haladhatja meg.

Ez az alábbiak szerint számítható $\frac{s}{\bar{y}} \geq 0,07$.

ahol:

¹ ISO DIS 5725; 1977 ajánlás

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

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

y_i = egyedi mérési adat,

z_i = a mérési adatnak (y_i) megfelelő érték a regressziós egyenesen,

$n \geq 14$.

Két sorozatot készítünk elő, egyenként legalább hét mintatartó üveggel (4.4.). Mindegyik üvegbe betesszük a szükséges mennyiségű hígított VC standard-oldatot (5.2.) és DMA-t (3.2.), vagy a DMA-ban készített belső standard-oldatot (3.3.), hogy a párhuzamos oldatok végső VC-koncentrációja kb. 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 stb. mg/l ill. mg/kg DMA legyen és mindegyik mintatartó üveg az 5.5. szerint felhasználandó DM-val azonos mennyiségű DMA-t tartalmazzon. Az üvegeket lezárva az 5.6. szerint járunk el. Felveszünk egy diagramot. Az ordináta mutatja az egyenként 7 üvegből álló két sorozat VC csúcsainak területét (vagy magasságát), vagy ezen területeknek (vagy magasságoknak) és a belső standard megfelelő csúcsterületeinek (vagy magasságainak) arányát. Az abszcissa az egyenként 7 üvegből álló két sorozat VC koncentrációinak értékét mutatja.

5.4. Az 5.1. és 5.2. szerint előállított standard-oldat ellenőrző vizsgálata

Megismételjük az 5.1. és 5.2. eljárást, hogy egy második 0,1 mg VC/l koncentrációjú hígított standard oldatot kapjunk, amelyet DMA-ban vagy belső standard oldatban készítünk. Ezen oldat két gázkromatográfiás meghatározásának középértéke a hitelesítő görbe megfelelő pontjától nem térhet el 5%-nál nagyobb mértékben. Ha a különbség az 5%-ot túllépi, az 5.1., 5.2., 5.3. és 5.4. szerint előállított valamennyi oldat elfogadhatatlan, és az eljárást újra kell kezdeni.

5.5. Az anyagokból vagy tárgyakból vett minta előkészítése

Előkészítünk két mintatartó üveget (4.4.). Mindegyikbe bemérünk 0,1 mg pontossággal legalább 200 mg aprított mintát a vizsgálandó anyagból vagy tárgyból. Próbáljunk minden üvegbe azonos mennyiséget tenni. Az üvegeket azután azonnal zárjuk le. Mindegyik üveghez 10 ml vagy 10 g DMA-t (3.2.) vagy 10 ml ill. 10 g belső standard-oldatot (3.3.) adunk a minta minden grammjára számítva. Ezután az üvegeket lezárjuk, és az 5.6. szerint járunk el.

5.6. Gázkromatográfiás meghatározások

5.6.1. Megrázzuk az üvegeket, miközben a tartalmuk és a septum (4.4.) közötti érintkezést kerüljük, hogy az anyag vagy tárgy (5.5) mintájából lehetőleg homogén oldatot vagy szuszpenziót kapjunk.

5.6.2. A lezárt üvegeket (5.3. és 5.4. és 5.5.) 2 órán át 60 ± 1 °C-os vízfürdőben tartjuk az egyensúly beállítása érdekében. Amennyiben szükséges, újra meg rázzuk az üvegeket.

5.6.3. Az üvegekből „head-space” mintát veszünk. Kézi minta vételnél ügyeljünk arra, hogy az reprodukálható legyen (4.4.). Különösen fontos, hogy a fecskendő elömelegítsük a minta hőmérsékletére. Megmérjük a VC-nak és – ha használtunk – a belső-standardnak megfelelő csúcsok területeit (magasságait).

5.6.4. A DMA felesleget az oszlopból (4.3.) megfelelő eljárással el kell távolítani, míg a DMA csúcsok kromatogramból el nem tűnnek.

6. Az eredmények kiszámítása

6.1. A két mintaadat ismeretlen koncentrációját, ha használtunk belső-standardot, akkor annak figyelembevételével a hitelesítő görbe alapján interpolációval határozzuk meg. A VC tartalom a vizsgálandó anyag vagy tárgy két mintájában a következő képlettel számítható:

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

ahol:

X = az anyag vagy tárgy mintájának VC koncentrációja mg/kg-ban,

C = az anyag vagy tárgy mintáját tartalmazó üvegekben lévő VC koncentráció (5.5.) mg/l-ben vagy mg/kg-ban,

V = az anyag vagy tárgy mintáját tartalmazó üvegekben (5.5.) lévő DMA térfogata vagy tömege l-ben, vagy kg-ban,

M = az anyag vagy tárgy mintájának tömege g-ban.

6.2. A vizsgált anyag vagy tárgy VC koncentrációja a két 6.1. szerint meghatározott VC-koncentráció (mg/kg) átlaga, feltéve, hogy az ismételhetőségi kritérium (8) teljesül.

7. A VC-tartalom igazolása

Amennyiben az anyag vagy tárgy 6.2. szerint számított VC tartalma a megengedett legmagasabb értékeket meghaladja, akkor a két minta (5.6. és 6.1.) analízisének eredményét az alábbi három eljárás egyike szerint kell igazolni:

- Legalább egy másik oszlop (4.3.) alkalmazása különböző polaritású álló fázissal. Ezt az eljárást addig kell folytatni, amíg egy olyan további kromatogramot kapunk, amelyen a VC csúcsoknak és/vagy a belső standard oldathoz tartozó csúcsoknak az anyag vagy tárgy mintájának komponenseivel semmilyen átfedése nem állapítható meg;
- Másik detektor, pl. a mikroelektrolitikus vezető képesség meghatározására szolgáló detektor alkalmazása (Journal of Chromatographie Science 12. kötet 1974. március, 152 oldal);
- Tömegspektrometria: ha ez esetben a 62 és 64 tömegű (m/e) molekulaionok arányát 3:1-nek találjuk, akkor ezt nagy valószínűséggel a VC jelenlét igazolásának tekinthetjük; vitás esetben a teljes tömegspektrumot meg kell vizsgálni.

8. Ismételhetőség

Két egyidejűleg vagy közvetlenül egymás után, ugyanazon analitikus által, azonos körülmények között, ugyanazon mintából végzett meghatározás eredményének különbsége nem lehet nagyobb, mint 0,2 mg/kg minta.