

PRILOGA III:

ANALITSKA METODA ZA DOLOČANJE VSEBNOSTI MONOMERE VINIL KLORIDA V MATERIALIH IN IZDELKIH, KI SO NAMENJENI ZA STIK Z ŽIVILI

1. NAMEN IN PODROČJE UPORABE

Z metodo se določa vsebnost monomere vinil klorida v materialih in izdelkih.

2. PRINCIP

Vsebnost monomere vinil klorida (v nadaljnjem besedilu: VC) v materialih in izdelkih se določa s plinsko kromatografijo z uporabo "head space" metode potem, ko se vzorec raztopi ali suspendira v N,N-dimetilacetamidu (v nadaljnjem besedilu: DMA).

3. REAGENTI

3.1 Vinil klorid (VC), čistosti večje od 99,5% (v/v).

3.2 N,N-dimetilacetamid (DMA), brez nečistoč, ki imajo enak retenzijski čas kot VC ali kot interni standard iz 3.3 točke te priloge pri pogojih preskušanja.

3.3 Dietileter ali cis-2-buten v DMA iz točke 3.2 te priloge kot raztopina internega standarda. Interni standardi ne smejo vsebovati nikakršnih nečistoč, ki imajo enak retenzijski čas kot VC pri pogojih preskušanja.

4. APARATURA

Opomba

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

4.1 Plinski kromatograf, opremljen z avtomatskim head-space vzorčevalnikom ali s pripomočki za ročno injiciranje vzorca.

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

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 te priloge in kolone iz točke 4.3 te priloge omogočati, da je signal raztopine z 0,02 mg VC/liter DMA ali 0,02 mg VC/kg DMA najmanj petkrat višji (intenzivnejši) od šuma ozadja.

4.4 Steklениčke za vzorce (viale) s tesnilom iz silikona ali butil kavčuka.

Pri ročnem vzorčenju lahko pri odvzemu vzorca z injekcijsko iglo iz "head space" v steklenički nastane vakuum. Zato je pri ročnem postopku, pri katerem se pred odvzemom vzorca pritisk v vialah ne poveča, priporočljivo uporabiti večje stekleničke (viale).

4.5 Mikro injekcijske igle

4.6 Plinsko tesne injekcijske igle za ročno head-space vzorčenje

4.7 Analitska tehtnica z najmanjšim razdelkom 0,1 mg

5. POSTOPEK

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

Opomba

- potrebno je zagotoviti, da ne pride do izgub VC ali DMA.
- Pri postopku ročnega vzorčevanja se uporabi interni standard iz točke 3.3 te priloge,
- Pri delu z internim standardom je treba uporabiti v celotnem postopku isto raztopino.

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

Na 0,1 mg točno se stehta primerno stekleno posodico, jo napolni z določeno količino (npr. 50 ml) DMA iz točke 3.2 te priloge in ponovno stehta. Doda se določeno količino (npr. 0,1 g) VC iz točke 3.1 te priloge v tekoči ali plinski obliki tako, da se počasi injicira na DMA. VC se lahko dodaja tudi z vpihavanjem, pri čemer se mora uporabiti pripravo, ki preprečuje izgubo DMA. Ponovno se stehta na 0,1 mg. Počaka se dve uri, da se vzpostavi ravnotežje. Standardna raztopina se hrani v hladilniku.

5.2 Priprava razredčene standardne raztopine VC

Zatehta se določeno količino koncentrirane standardne raztopine VC iz točke 5.1 te priloge in se razredči do znanega volumna ali znane mase z DMA iz točke 3.2 ali z raztopino internega standarda iz točke 3.3 te priloge. Koncentracijo nastale razredčene standardne raztopine se izrazi v mg/l ali mg/kg.

5.3 Priprava umeritvene krivulje

Opombe:

- Krivulja se določi iz najmanj sedmih parov točk,
- Ponovljivost odzivov ⁽¹⁾ mora biti nižja od 0,02 mg VC/l ali kg DMA,
- Krivulja se izračuna iz teh točk z metodo najmanjših kvadratov, to pomeni, da se regresijska premica izračuna po naslednji enačbi:

$$y = a_1 X + a_0$$

$$a_1 = \frac{n \sum xy - (\sum x) * (\sum y)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$a_0 = \frac{(\sum y) + (\sum x^2) - (\sum x) * (\sum XY)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

Kjer je:

y = višina ali površina vrhov pri posamezni meritvi,

x = odgovarjajoča koncentracija na regresijski premici,

n = število izvedenih meritev (n ≥ 14)

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

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

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

kjer pomeni:

y_i = posamezna meritev (odziv),

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

$n \geq 14$.

Pripravi se dve seriji po najmanj sedem stekleničk (vial) iz točke 4.4 te priloge. V vsako se da tako količino (volumen) razredčene standardne raztopine VC iz točke 5.2 in DMA iz točke 3.2 ali raztopine v DMA iz točke 3.3 te priloge, 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 in da vse stekleničke vsebujejo enako količino DMA kot je predvideno v točki 5.5 te priloge. Stekleničke se zatesni in nadaljuje kot je opisano v točki 5.6. Nariše se diagram, v katerem se na ordinato nanesejo vrednosti površin (ali višin) vrhov VC obeh serij po 7 stekleničk ali razmerje teh površin (ali višin) z odgovarjajočimi 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 te priloge.

Postopek, opisan v točkah 5.1 in 5.2 te priloge, se ponovi, da se dobi 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 ne sme odstopati za več kot 5 % odgovarjajoče točke umeritvene krivulje. Če je razlika večja od 5 %, se zavrže vse raztopine, pripravljene po točkah 5.1, 5.2, 5.3 in 5.4 te priloge in se postopek ponovi od začetka.

5.5 Priprava vzorcev materiala in izdelka

Pripravi se dve steklenički-viali iz točke 4.4 te priloge. V vsako se zatehta najmanj 200 mg (na 0,1 mg točno) vzorca posameznega preiskovanega materiala in izdelka, ki smo ga zdrobili (razrezali) na majhne delce. V vsako stekleničko se po možnosti zatehta enako količino vzorca. Stekleničko se takoj zapre. V vsako stekleničko se doda za vsak gram vzorca 10 ml ali 10 g DMA iz točke 3.2 te priloge ali 10 ml ali 10 g interne standardne raztopine iz točke 3.3 te priloge. Steklenički se zatesnita in postopek se nadaljuje kot je opisano v točki 5.6 te priloge.

5.6 Določitev s plinskim kromatografom

5.6.1 Stekleničke se stresajo, pri čemer tekočina ne sme priti v stik s tesnilom iz točke 4.4 te priloge, dokler se ne dobi kar najbolj homogena raztopina ali suspenzija vzorca materiala in izdelka iz točke 5.5 te priloge.

5.6.2 Vse zatesnjene stekleničke (iz točk 5.3, 5.4, in 5.5 te priloge) se postavi v vodno kopel za dve uri pri 60 ± 1 °C, da se vzpostavi ravnotežje. Po potrebi se stekleničke ponovno pretrese.

5.6.3 Vzorec se odvzame iz head-space (plinske faze) v steklenički. Pri ročnem postopku vzorčevanja je potrebno paziti na ponovljivost odvzema vzorcev (točka 4.4 te priloge). Injekcija mora biti predgreta na temperaturo vzorca. Izmeri se površino (ali višino) kromatografskih vrhov VC in internega standarda, če je bil uporabljen.

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

6. IZRAČUN REZULTATOV

6.1 Z interpolacijo na krivuljo se določi koncentracijo vsake od obeh raztopin vzorca, pri čemer se upošteva raztopina internega standarda, če je bila uporabljena. V vsakem od obeh preiskovanih vzorcev materiala in izdelka se izračuna koncentracijo VC po naslednji formuli:

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

kjer je:

X - koncentracija VC v vzorcu materiala in izdelka v mg/kg,

C - koncentracija VC v steklenički z vzorcem materiala in izdelka (točka 5.5 te priloge) v mg/l ali mg/kg,

V - volumen ali masa DMA v steklenički z vzorcem materiala in izdelka (točka 5.5 te priloge) v litrih ali kilogramih,

M – masa vzorca materiala in izdelka v gramih.

6.2 Koncentracija VC v preiskovanem materialu in 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

V primerih ko vsebnost VC v materialih in izdelkih, izračunana po točki 6.2 te priloge, presega najvišje dovoljene količine iz pravilnika o izdelkih in snoveh, je treba rezultate analize vsakega od obeh vzorcev (iz točk 5.6 in 6.1 te priloge) potrditi z enim od treh načinov:

- z uporabo najmanj ene drugačne kolone iz točke 4.3 te priloge s stacionarno fazo drugačne polarosti.

Postopek je treba nadaljevati toliko časa, dokler se ne dobi kromatograma, kjer ni prekrivanja kromatografskih vrhov VC in/ali internega standarda z vrhovi sestavin vzorca materiala in izdelka,

- z uporabo drugih detektorjev npr. detektorji mikro-elektrolitske prevodnosti ⁽²⁾,
- z uporabo masne spektrometrije. Če se v masnem spektru dobi 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 iz točke 6.1 istega vzorca, ki potekata istočasno ali v kratkem času ena za drugo in ju opravi ista oseba pod enakimi pogoji, ne sme biti večja od 0,2 mg VC/kg materiala in izdelka.

Opomba

⁽¹⁾ Glej Priporočilo ISO DIS 5725: 1977

⁽²⁾ Glej Journal of Chromatographic Science, 12, marec 1974, str. 152.