

TGK-MADDE VE MALZEMELERDEKİ VİNİL KLORÜR MONOMER MİKTARI ANALİZ METODU TEBLİĞİ (2002/22)

(Yayımlandığı R.G.: 22.03.2002 –24703)

1-Değişiklik 22.08.2006/26267 sayılı R.G.

Amaç

Madde 1- Bu Tebliğin amacı, gıda maddeleri ile temasta bulunan madde ve malzemelerdeki vinil klorür monomer miktarının belirlenmesi için kullanılacak analiz metodunu belirlemektir.

Kapsam

Madde 2- Bu Tebliğ, madde ve malzemelerdeki vinil klorür monomer miktarının belirlenmesi için kullanılacak analiz metodunu kapsar.

Hukuki dayanak

Madde 3- 16/11/1997 tarihli ve 23172 mükerrer sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği’ne göre hazırlanmıştır.

Analiz metodu

Madde 4- Madde ve malzemelerdeki vinil klorür monomer miktarı, numunenin N,N-dimetil asetamid’de çözülmesi veya süspansiyonu sonrası headspace metodu kullanılarak gaz kromatografisi ile EK - I’e göre belirlenir.

Avrupa Birliği’ne uyum

Madde 5- Bu Tebliğ, 80/766/EEC sayılı “Madde ve Malzemelerdeki Vinil Klorür Monomer Miktarı Analiz Metodları” Komisyon Direktifi dikkate alınarak, Avrupa Birliği’ne uyum çerçevesinde hazırlanmıştır. Bu Tebliğ, laboratuvarların kendi mevzuatına uygun denenmiş ve bilimsel geçerliliği olan yöntemleri kullanmasını engellemez. Avrupa

Birliği ile olan ilişkilerde zorunlu olarak uygulanır.

Geçici Madde 1- Halen faaliyet gösteren ve bu Tebliğ kapsamında yer alan analiz yöntemlerini kullanan laboratuvarlar 2 yıl içerisinde bu Tebliğ hükümlerine uymak zorundadırlar.

Yürürlük

Madde 6- Bu Tebliğ yayımı tarihinde yürürlüğe girer.

Yürütme

Madde 7- Bu Tebliğ hükümlerini Sağlık Bakanı ile Tarım ve Köyşleri Bakanı yürütür.

EK – I

Madde ve Malzemelerdeki Vinil Klorür Monomer Miktarının Belirlenmesi

1. Uygulamanın Alanı ve Kapsamı

Bu metod, madde ve malzemelerdeki vinil klorür monomer miktarını belirler.

2. Prensip

Madde ve malzemedeki vinil klorür monomer miktarı, numunenin N,N-dimetil asetamid’de çözülmesi veya süspansiyonu sonrası headspace metodu kullanılarak gaz kromatografisi ile belirlenir.

3. Reaktifler

3.1. Vinil klorür, hacimce en az % 99.5 saflıkta olmalıdır.

3.2. N,N- dimetil asetamid, DMA; vinil klorürle veya 3.3'de anlatılan internal standartla deney koşullarında aynı alıkonma süresine sahip olan safsızlık içermemelidir.

3.3. İnternal standart; DMA içinde dietil eter veya cis-2-buten, bu internal standartlar deney koşulları altında, vinil klorür ile aynı alıkonma süresine sahip olan herhangi bir safsızlık içermemelidirler.

4. Cihazlar

Cihaz veya cihazın parçası tanımlamaları, yalnızca özel koşul gerektiren cihaz veya cihaz parçaları için kullanılmıştır.

4.1. Gaz kromatografisi, (GC); otomatik headspace örnekleyicisi bulunan veya el ile örnek enjeksiyonu yapılabilen.

4.2. Alev iyonizasyon dedektörü veya madde 7'de belirtilen diğer dedektörler,

4.3. Gaz kromatografi kolonu; hava, vinil klorür ve eğer kullanılıyorsa internal standardın piklerinin ayrılabilmesini sağlamalıdır.

Ayrıca, 4.2 ve 4.3 de belirtilen kombine sistem, 0.02 mg vinil klorür/L DMA veya 0.02 mg vinil klorür/kg DMA içeren çözeltilerden elde edilen sinyalin, cihazın kendi alt yapı sesinden en az 5 kat fazla olmasını sağlamalıdır.

4.4. Örnek vialleri veya cam şişeler; silikon veya butil kauçuk kapaklı olmalıdır.

Elle örnekleme tekniği kullanıldığında, headspaceden enjektörle örnek alımı, vial veya cam şişe içinde vakum oluşmasına yol açabilir. Bu nedenle, örnek alınmadan önce vialin basınca tabi tutulmadığı elle örnekleme tekniklerinde büyük hacimli viallerin kullanılması önerilir.

4.5. Mikro enjektör

4.6. Enjektör; elle örnekleme için gaz sızdırmazlığı olmalıdır.

4.7. Analitik terazi; 0.1 mg duyarlılıkta olmalıdır.

5. İşlem

Vinil klorür tehlikeli bir maddedir ve oda sıcaklığında gazdır. Bu nedenle, çözeltiler iyi havalandırılmalı çeker ocakta hazırlanmalıdır.

Vinil klorür veya DMA kaybı olmaması için gerekli bütün önlemler alınmalıdır.

El ile örnekleme tekniği uygulandığında 3.3'de belirtilen internal standart kullanılmalıdır.

İnternal standart kullanıldığında işlem boyunca aynı çözeltilerden yararlanılır.

5.1. Yaklaşık 2000 mg/kg'da konsantrite standart vinil klorür çözeltilerinin hazırlanması:

Uygun bir cam kap, 0.1 mg duyarlılıkta tartılır ve bir miktar, örneğin 50 mL, DMA konur. Tekrar tartılır. DMA üzerine bir miktar, örneğin 0.1 g sıvı veya gaz formda vinil klorür, yavaşça enjekte edilerek eklenir. Vinil klorür DMA'ya, DMA kaybını önleyecek bir cihazın kullanılmasıyla gaz kabarcıkları şeklinde de eklenebilir. 0.1 mg duyarlılıkta tekrar tartılır. Dengeye ulaşması için 2 saat beklenir. Standart çözeltiler buzdolabında saklanır.

5.2. Seyreltik vinil klorür standart çözeltilerinin hazırlanması Tartılmış bir miktar konsantrite vinil klorür standart çözeltilerinden alınır ve DMA veya internal standart çözeltilerine ile bilinen bir hacme veya ağırlığa seyreltilir. Seyreltik son standart çözeltilerinin konsantrasyonu, çözeltiler A, sırasıyla mg/L veya mg/kg olarak belirtilir.

5.3. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması:

Eğri en az yedi çift noktadan geçmelidir.

Tekrarlanabilirliği, 0.02 mg Vinil klorür/L veya kg DMA'dan düşük olmalıdır.

Regresyon doğrusu, en küçük kareler tekniği kullanılarak aşağıdaki formülle hesaplanmalıdır:

$$y = a_1x + a_0$$
$$a_1 = \frac{n\sum xy - (\sum x) \cdot (\sum y)}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

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

y= herhangi bir tanımlamadaki pik yüksekliği veya alanı

x= regresyon doğrusundaki ilgili konsantrasyon

n= çalışma sayısı (n ≥ 14),

Eğri doğrusal olmalıdır. Ölçülen tepkiler, y, arasındaki fark ile regresyon doğrusundan hesaplanan bunlara karşılık gelen konsantrasyonların standart sapmasının, s, ortalama değere bölünmesi ile elde edilen sonuç, tüm ölçülen tepkiler için 0.07'yi aşmamalıdır.

Bu $s/\bar{y} \leq 0.07$ şeklinde hesaplanır.

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

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

y_i = ayrı ayrı ölçülmüş herbir tepki

z_i = regresyon doğrusundan hesaplanan, tepkinin karşılık gelen değeri

n ≥ 14

İki seri halinde en az yedi vial (4.4) hazırlanır. Her bir vialde, paralel karışım çözeltisindeki son vinil klorür konsantrasyonu yaklaşık 0, 0.050, 0.075, 0.100, 0.125, 0.150, 0.200 mg/L veya mg/kg DMA olacak şekilde seyreltik standart vinil klorür (5.2) çözeltisi, DMA (3.2) veya DMA içindeki internal standart (3.3) çözeltisinden eklenir. Tüm vialler aynı toplam hacimde çözelti içermelidir. Vialler kapatılır ve 5.6'daki işlemler uygulanır. Ordinat değerleri, paralel çözeltilerdeki vinil klorür piklerinin alanlarını veya yüksekliklerini gösteren ve de ilişkili internal standart piklerinin alanları veya yüksekliklerinin oranlarını ve absis değerleri paralel çözeltilerin vinil klorür konsantrasyonlarını gösteren bir grafik çizilir. 5.4. 5.1 ve 5.2'de elde edilen standart çözeltinin geçerliliği

5.1 ve 5.2'de anlatılan yöntem, konsantrasyonu 0.1 mg vinil klorür/L veya 0.1 mg/kg DMA veya internal standart çözeltisi konsantrasyonuna eşit olacak şekilde ikinci bir seyreltik standart çözeltisi elde etmek için tekrarlanır. Bu çözeltinin iki gaz kromatografik tanımlamasının ortalaması kalibrasyon eğrisindeki ilgili noktaya göre % 5'den fazla fark göstermemelidir. Farkın % 5'den fazla olması durumunda 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4'de tanımlanan çözeltiler kabul edilmez ve işlem baştan itibaren tekrarlanır.

5.5.(Değişiklik 22.08.2006/26267 sayılı R.G.) Madde ve malzeme örneklerinin hazırlanması:

İki vial hazırlanır. Bir madde ve malzemedan elde edilmiş, küçük parçalara ayrılmış örnek 0.1 mg duyarlılıkla 200 mg'dan az olmayacak şekilde viallere tartılır. Her bir vialde tartılan miktar eşit olmalıdır. Vial hemen kapatılır. Her bir vialde örneğin her gramı için 10

mL veya 10 g DMA ya da 10 mL veya 10 g internal standart çözeltisi eklenir. Vialler kapatılır ve 5.6'da anlatılan işlem uygulanır.

5.6. Gaz kromatografisinde uygulanan işlemler:

5.6.1. Vialler, sıvı kısım ve kapak temas etmeyecek şekilde mümkün olduğunca homojen bir örnek çözeltisi veya süspansiyonu elde etmek için çalkalanır.

5.6.2 Kapalı tüm vialler, 60 ± 1 °C'deki su banyosunda iki saat dengeye gelmesi için bekletilir. Gerekirse tekrar çalkalanır.

5.6.3 Vialin tepe boşluğundan örnek alınır. El ile örnekleme teknikleri kullanılırken, tekrarlanabilir örnekleme için el becerisi kazanılmalıdır. Enjektör, örnek sıcaklığına yakın gelecek şekilde ön ısınmaya tabi tutulmalıdır. Vinil klorür ve eğer kullanıldıysa internal standart piklerinin alan veya yükseklikleri ölçülür.

5.6.4 Kolondaki fazla DMA, kromatogramda DMA pikleri görülür görülmez uygun bir yöntemle uzaklaştırılır.

6. Sonuçların hesaplanması

6.1. Eğride, interpolasyon ile, internal standart kullanıldı ise her iki örneğin çözeltideki bilinmeyen konsantrasyonu bulunur. Her iki örnekteki vinil klorür miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır.

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

X : Madde ve malzemenin içerdiği vinil klorür konsantrasyonu, mg/kg

C : Madde ve malzeme örneğinin bulunduğu vialdeki vinil klorür konsantrasyonu, mg/L veya mg/kg

V : Madde ve malzemelerin bulunduğu vialdeki DMA'nın hacmi veya kütlesi, L veya kg

M : Madde ve malzeme örneğinin miktarı, g

6.2. İncelemedeki madde ve malzemelerdeki vinil klorür konsantrasyonu, 6.1'de tespit edilen iki vinil klorür konsantrasyonunun ortalaması olarak mg/kg cinsinden, madde 8'deki tekrarlanabilirlik kriterlerini sağlıyorsa verilebilir.

7. Vinil klorür miktarının doğrulanması

Madde 6.2'ye göre hesaplanan madde ve malzemelerdeki vinil klorür miktarı, izin verilen en fazla düzeyi aşıyorsa, her iki örneğin analizinden elde edilen sonuçlar, aşağıdaki üç yoldan biriyle doğrulanmalıdır;

a) Durgun fazı, farklı polaritede en az bir diğer kolon (4.3) kullanılabilir. Madde ve malzemeler örneği bileşenlerinin vinil klorür ve/veya internal standart piklerinin üst üste binmediği bir kromatogram elde edilene kadar bu işleme devam edilir.

b) Mikro-elektrolitik iletkenlik dedektörü gibi başka dedektörler kullanılabilir.

c) Kütle spektrofotometrisi kullanılabilir. Bu durumda; ana kütleleri (kütle/iyon) olan moleküler iyonların 3:1 oranında bulunması, yüksek olasılıkla vinil klorür varlığının göstergesidir. Şüphe halinde toplam kütle spektrumu kontrol edilmelidir.

8. Tekrarlanabilirlik

6.1'e göre yapılan iki belirleme arasındaki fark, eş zamanlı veya kısa zaman aralığı ile aynı analizci tarafından aynı

şartlarda yapıldığında, madde ve malzemenin kg'ı için 0.2 mg vinil klorürü geçmemelidir.