31980L0766

L 213/42 *ÚŘEDNÍ VĚSTNÍK EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ* 16.8.1980

SMĚRNICE KOMISE

ze dne 8. července 1980,

kterou se stanoví analytická metoda Společenství pro úřední kontrolu obsahu monomerního vinylchloridu v materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami

(80/766/EHS)

KOMISE EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ,

s ohledem na Smlouvu o založení Evropského hospodářského společenství,

s ohledem na směrnici Rady 78/142/EHS ze dne 30. ledna 1978 o sbližování právních předpisů členských států týkajících se materiálů a předmětů obsahujících monomerní vinylchlorid a určených pro styk s potravinami [1], a zejména na článek 3 uvedené směrnice,

vzhledem k tomu, že se článek 2 směrnice 78/142/EHS stanoví, že tyto materiály a předměty nesmějí obsahovat monomerní vinylchlorid v množství vyšším než jeden miligram na kilogram konečného výrobku, a článek 3 stanoví, že tento limit musí být kontrolován analytickou metodou Společenství;

vzhledem k tomu, že se metoda popsaná v příloze ukázala na základě řady mezilaboratorních okružních zkoušek jako dostatečně přesná a opakovatelná, aby mohla být přijata jako metoda Společenství;

vzhledem k tomu, že opatření této směrnice jsou v souladu se stanoviskem Stálého výboru pro potraviny,

PŘIJALA TUTO SMĚRNICI:

Článek 1

Členské státy stanoví, že analýzy nezbytné pro úřední kontrolu obsahu monomerního vinylchloridu v materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami (v příloze uváděny jako „materiály a předměty“) musí být prováděny metodou popsanou v příloze.

Článek 2

Členské státy uvedou v účinnost právní a správní předpisy nezbytné pro dosažení souladu s touto směrnicí nejpozději do 18 měsíců od oznámení této směrnice. Neprodleně o nich uvědomí Komisi.

Článek 3

Tato směrnice je určena členským státům.

V Bruselu dne 8. července 1980.

Za Komisi

Étienne DAVIGNON

člen Komise

[1] Úř. věst.L 44, 15.2.1978, s. 15.

PŘÍLOHA

STANOVENÍ OBSAHU MONOMERNÍHO VINYLCHLORIDU V MATERIÁLECH A PŘEDMĚTECH

1. ROZSAH A OBLAST POUŽITÍ

Touto metodou se stanoví obsah monomerního vinylchloridu v materiálech a předmětech.

2. PODSTATA METODY

Obsah monomerního vinylchloridu (VC) v materiálech nebo předmětech se stanoví plynovou chromatografií, metodou „headspace“, dávkování vzorku z prostoru nad substrátem, po rozpuštění nebo suspendování vzorku v N,Ndimethylacetamidu.

3. REAKČNÍ ČINIDLA

3.1. Vinylchlorid o čistotě vyšší než 99,5 % (V/V).

3.2. N,Ndimethylacetamid (DMA) bez veškerých nečistot se stejným retenčním časem za podmínek zkoušky jako VC nebo jako vnitřní standard (3.3.).

3.3. Diethylether nebo cis-but-2-en v DMA (3.2.) jako roztok vnitřního standardu. Tyto vnitřní standardy nesmějí obsahovat žádné nečistoty se stejným retenčním časem jako má VC za podmínek zkoušky.

4. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Poznámka:

Přístroj nebo díl přístroje je zmíněn pouze tehdy, jedná-li se o zvláštní typ nebo o zvláštní specifikaci. Předpokládá se, že obvyklé laboratorní zařízení je k dispozici.

4.1. Plynový chromatograf vybavený dávkovačem „headspace“ nebo zařízením pro ruční vstřikování vzorků.

4.2. Plameno-ionizační detektor nebo jiné detektory uvedené v bodě 7.

4.3. Kolona pro plynovou chromatografii.

Kolona musí umožňovat oddělení píku vzduchu, VC a vnitřního standardu, pokud je použit.

Dále musí být kombinace systémů 4.2. a 4.3. uzpůsobena tak, aby signál získaný pro roztok obsahující 0,02 mg VC/litr DMA nebo 0,02 mg VC/kg DMA byl pětkrát vyšší než pozadí.

4.4. Ampule nebo lahvičky musejí být opatřeny septy ze silikonu nebo butylové pryže.

Při technikách ručního dávkování vzorku může v ampuli nebo v lahvičce při dávkování vzorku z prostoru nad substrátem pomocí injekční stříkačky vzniknout podtlak. Proto se pro ruční techniky, při nichž nejsou ampule před dávkováním natlakovány, doporučuje použití velkých ampulí.

4.5. Injekční mikrostříkačky.

4.6. Plynotěsné stříkačky pro ruční dávkování vzorku z prostoru nad substrátem.

4.7. Analytické váhy s přesností 0,1 mg.

5. POSTUP

UPOZORNĚNÍ: VC je nebezpečná látka a při pokojové teplotě je v plynném stavu. Příprava roztoku by tedy měla být prováděna v dobře odvětrané digestoři.

Poznámka:

— Proveďte všechna nezbytná opatření pro zabránění úniku VC nebo DMA.

— Při ručních technikách dávkování vzorku by měl být použit vnitřní standard (3.3.).

— Při použití vnitřního standardu by měl být během celé analýzy používán tentýž roztok.

5.1. **Příprava koncentrovaného standardního roztoku VC o koncentraci přibližně 2 000 mg/kg**

Do vhodné skleněné nádoby zvážené s přesností na 0,1 mg se vpraví určité množství (například 50 ml) DMA (3.2.). Vážení se zopakuje. K DMA se pomalu stříkačkou přidá určité množství (například 0,1 g) VC v kapalné nebo plynné formě. VC lze přidat také jeho probubláním za předpokladu, že se použije zařízení, které zabrání ztrátám DMA. Vážení s přesností na 0,1 mg se zopakuje. Vyčká se dvě hodiny do ustavení rovnováhy. Standardní roztok se uchovává v ledničce.

5.2. **Příprava zředěného standardního roztoku VC**

Odebere se zvážené množství koncentrovaného standardního roztoku VC (5.1.) a zředí se na známý objem nebo na známou hmotnost DMA (3.2.) nebo roztokem vnitřního standardu (3.3.). Koncentrace výsledného zředěného standardního roztoku se vyjádří v mg/l nebo mg/kg.

5.3. **Sestrojení kalibrační křivky**

Poznámka: — kalibrační křivka musí být sestrojena pomocí bodů z alespoň sedmi duplicitních stanovení,

— opakovatelnost naměřených hodnot ([1]) musí být menší než 0,02 mg VC/l nebo kg DMA,

— kalibrační křivka musí být těmito body proložena metodou nejmenších čtverců, tzn. regresní křivka musí být vypočtena pomocí této rovnice:

$$y = a_1 x + a_0$$

kde: $$a_1 = \frac{n\sum xy - \left(\sum x\right)\cdot\left(\sum y\right)}{n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2}$$

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

kde:

y = výška nebo plocha píku každého jednotlivého stanovení,

x = koncentrace odpovídající bodům na regresní křivce,

n = počet provedených stanovení ($n \geq 14$).

— křivka musí být lineární, tzn. směrodatná odchylka (s) rozdílů mezi naměřenými hodnotami (y_i) a odpovídajícími hodnotami vypočtenými z regresní křivky (z_i) dělená střední hodnotou všech naměřených hodnot ($\bar{y}$) nesmí překročit 0,07,

což je vyjádřeno rovnicí $\frac{s}{\bar{y}} \leq 0.07$

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

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

y_i = každá jednotlivá naměřená hodnota,

z_i = hodnota vypočtená z kalibrační křivky odpovídající hodnotě (y_i),

$n \geq 14$.

([1]) Viz doporučení ISO DIS 5725: 1977.

Připraví se dvě série alespoň sedmi ampulí (4.4.). Do každé ampule se přidá zředěný standardní roztok VC (5.2.) a DMA (3.2.) nebo roztok vnitřního standardu v DMA (3.3.) v takovém objemu, aby výsledné koncentrace VC duplicitních roztoků byly přibližně 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 atd. mg/l nebo mg/kg DMA a aby všechny ampule obsahovaly stejné množství DMA, jaké má být použito podle bodu 5.5. Ampule se těsně uzavřou a dále se postupuje podle bodu 5.6. Sestrojí se graf, v němž jsou na svislé ose vyneseny plochy (nebo výšky) píků VC ze stanovení duplicitních roztoků nebo poměry těchto ploch (nebo výšek) píků a ploch (nebo výšek) píků odpovídajících vnitřním standardům a na vodorovné ose jsou vyneseny koncentrace VC v duplicitních roztocích.

5.4. **Ověření správnosti přípravy standardních roztoků připravených podle bodů 5.1. a 5.2.**

Zopakuje se postup popsaný v bodech 5.1. a 5.2. a připraví se druhý zředěný standardní roztok o koncentraci rovnající se 0,1 mg VC/litr nebo kg DMA nebo roztoku vnitřního standardu. Průměr dvou stanovení tohoto roztoku plynovou chromatografií se nesmí lišit o více než 5 % od odpovídajícího bodu na kalibrační křivce. Pokud je rozdíl větší než 5 %, roztoky připravené podle bodů 5.1., 5.2., 5.3. a 5.4. se vyřadí a postup se opakuje od začátku.

5.5. **Příprava vzorků materiálů nebo předmětů**

Připraví se dvě ampule (4.4.). Do každé ampule se s přesností na 0,1 mg naváží alespoň 200 mg vzorku z jednoho zkoumaného materiálu nebo předmětu rozdrceného na malé kousky. Je třeba zajistit, aby do každé ampule bylo naváženo stejné množství. Ampule se ihned uzavřou. Do každé ampule se na každý gram vzorku přidá 10 ml nebo 10 gramů DMA (3.2.) nebo 10 ml nebo 10 gramů roztoku vnitřního standardu (3.3.). Ampule se těsně uzavřou a dále se postupuje podle bodu 5.6.

5.6. **Stanovení plynovou chromatografií**

5.6.1. Ampule se protřepou tak, aby nedošlo ke styku kapaliny a septa (4.4.) a vytvoří se co nejhomogennější roztok nebo suspenze vzorků materiálu nebo předmětu (5.5.).

5.6.2. Všechny těsně uzavřené ampule (5.3., 5.4. a 5.5.) se vloží na dvě hodiny do vodní lázně při 60 ± 1 °C, aby se ustavila rovnováha. Podle potřeby se ampule opět protřepou.

5.6.3. Z ampule, z prostoru nad substrátem, se odebere vzorek. Pokud se provádí ruční dávkování, musí se při odběru reprodukovatelného vzorku (viz bod 4.4.) postupovat opatrně. Zvláště stříkačka musí být předehřáta na teplotu vzorku. Měří se plocha (nebo výška) píků odpovídajících VC a vnitřnímu standardu, pokud byl použit.

5.6.4. Jakmile se v chromatogramu objeví píky DMA, odstraní se z kolony (4.3.) vhodnou metodou přebytečný DMA.

6. VÝPOČET VÝSLEDKŮ

6.1. Z křivky se interpolací odečte neznámá koncentrace každého ze dvou roztoků vzorků, přičemž se vezme v úvahu vnitřní standard, pokud byl použit. Množství VC v každém ze dvou vzorků zkoumaného materiálu nebo předmětu se vypočte pomocí tohoto vzorce:

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

kde:

X = koncentrace VC ve vzorku materiálu nebo předmětu vyjádřená v mg/kg,

C = koncentrace VC v ampuli obsahující vzorek materiálu nebo předmětu (viz bod 5.5.) vyjádřená v mg/l nebo v mg/kg,

V = objem nebo hmotnost DMA v ampuli obsahující vzorek materiálu nebo předmětu (viz bod 5.5.), vyjádřeno v litrech nebo kg,

M = množství vzorku nebo předmětu vyjádřené v gramech.

6.2. Koncentrace VC ve zkoumaném materiálu nebo v předmětu, vyjádřená v mg/kg, je průměrem dvou koncentrací VC (mg/kg) stanovených podle bodu 6.1. za předpokladu, že je splněno kritérium opakovatelnosti podle bodu 8.

7. POTVRZENÍ OBSAHU VC

V případech, kdy obsah VC v materiálech nebo předmětech vypočtený podle bodu 6.2. překračuje nejvyšší přípustné množství, musí být výsledky získané analýzou každého ze dvou vzorků (5.6. a 6.1.) potvrzeny jedním ze tří způsobů:

— použitím alespoň jedné jiné kolony (4.3.) se stacionární fází jiné polarity. Tento postup by se měl opakovat tak dlouho, dokud nebude získán chromatogram bez známek překryvu píku VC nebo píku vnitřního standardu s píky složek vzorku materiálu nebo předmětu,

— použitím jiných detektorů, například mikro-elektrolytického vodivostního detektoru ([1]);

— použitím hmotnostní spektrometrie. Pokud jsou v tomto případě nalezeny molekulové ionty o hmotnosti (m/e) 62 a 64 v poměru 3:1, lze tuto skutečnost považovat s velkou pravděpodobností za potvrzení přítomnosti VC. V případě pochybností musí být zkontrolováno celé hmotové spektrum.

8. OPAKOVATELNOST

Rozdíl výsledků dvou zkoušek (6.1.) provedených současně nebo rychle za sebou se stejným vzorkem, stejným analytikem a za stejných podmínek nesmí překročit 0,2 mg VC/kg materiálu nebo předmětu.

([1]) Viz *Journal of Chromatografic Science*, Vol. 12, březen 1974, s. 152.