31980L0766

DIRECTIVA COMISIEI
din 8 iulie 1980
de stabilire a metodei comunitare de analiză pentru controlul oficial al conținutului de monomer clorură de vinil în materialele și obiectele care vin în contact cu produsele alimentare

(80/766/CEE)

COMISIA COMUNITĂȚILOR EUROPENE,

având în vedere Tratatul de instituire a Comunității Economice Europene,

având în vedere Directiva 78/142/CEE a Consiliului din 30 ianuarie 1978 de apropiere a legislațiilor statelor membre privind materialele și obiectele care conțin monomerul clorură de vinil și care vin în contact cu produsele alimentare [1], în special articolul 3,

întrucât articolul 2 din Directiva 78/142/CEE prevede că aceste materiale și obiecte nu trebuie să conțină monomerul clorură de vinil într-o cantitate care depășește 1 miligram pe kilogram de produs finit și întrucât articolul 3 stipulează că această limită trebuie să fie controlată printr-o metodă de analiză comunitară;

întrucât, pe baza unor serii de experiențe efectuate prin colaborarea laboratoarelor, metoda descrisă în anexă s-a dovedit a fi suficient de precisă și reproductibilă încât să fie adoptată ca metodă comunitară;

întrucât, măsurile prevăzute de prezenta directivă sunt în conformitate cu avizul Comitetului permanent pentru produsele alimentare,

ADOPTĂ PREZENTA DIRECTIVĂ:

Articolul 1

Statele membre prevăd că analizele necesare pentru controlul oficial al conținutului de monomer clorură de vinil în materialele și obiectele care vin în contact cu alimentele, denumite în anexă „materiale și obiecte", să se efectueze în conformitate cu metoda prevăzute în anexă.

Articolul 2

Statele membre pun în aplicare actele cu putere de lege și actele administrative necesare pentru a se conforma prezentei directive în termen de 18 luni de la notificarea acesteia cel târziu. Statele membre informează de îndată Comisia cu privire la aceasta.

Articolul 3

Prezenta directivă se adresează statelor membre.

Adoptată la Bruxelles, 8 iulie 1980.

Pentru Comisie

Etienne DAVIGNON

Membru al Comisiei

[1] JO L 44, 15.2.1978, p. 15.

ANEXĂ

DETERMINAREA NIVELULUI MONOMERULUI CLORURĂ DE VINIL ÎN MATERIALE ŞI OBIECTE

1. SCOP ȘI DOMENIU DE APLICARE

Metoda permite stabilirea nivelul monomerului clorură de vinil în materiale și obiecte.

2. PRINCIPIU

Nivelul monomerului clorură de vinil (CV) în materiale și obiecte se determină prin cromatografie în fază gazoasă utilizându-se metoda „head space" după ce proba a fost dizolvată sau suspendată în N,N-dimetilacetamidă.

3. REACTIVI

3.1. Clorură de vinil (CV), cu o puritate mai mare de 99,5 % (v/v).

3.2. N,N-dimetilacetamidă (DMA), fără impurități care ar putea avea același timp de retenție ca și CV sau ca etalonul intern (3.3), în condițiile de testare.

3.3. Eter dietilic sau cis-2-butenă, în DMA (3.2) ca soluție etalon internă. În condițiile de testare aceste etaloane interne nu trebuie să conțină impurități cu același timp de retenție ca și CV.

4. APARATURĂ

NB: Se precizează un instrument sau un aparat numai dacă este special sau există specificații speciale pentru folosirea acestuia. Se presupune că sunt disponibile aparatele uzuale de laborator.

4.1. Cromatograf în fază gazoasă cu dispozitiv automat de prelevare a probei din „head space" sau cu facilități de injectare manuală a probei.

4.2. Detector de ionizare în flacără sau alte detectoare menționate la punctul 7.

4.3. Coloană cromatografică în fază gazoasă.

Coloana trebuie să permită separarea picurilor de aer, de CV sau de etalon intern, dacă este utilizat.

În plus, sistemul combinat 4.2 și 4.3 trebuie să permită ca semnalul obținut cu ajutorul unei soluții ce conține 0,02 mg CV/l DMA sau 0,02 CV/kg DMA să fie egal cu un zgomot de cel puțin cinci ori mai mare decât zgomotul de fond.

4.4. Eprubete sau flacoane cu probă închise etanș cu silicon sau cu membrane de cauciuc butilic (sintetic).

În cazul în care se folosesc tehnici manuale de luare a probelor, prelevarea unei probe din „head space" cu o seringă poate provoca formarea unui vid parțial în interiorul eprubetei sau flaconului. Astfel, pentru luarea manuală de probe în cazul în care eprubetele nu sunt puse sub presiune înainte de prelevarea probei, se recomandă utilizarea unor eprubete largi.

4.5. Microseringi.

4.6. Seringi etanșe la gaz pentru prelevarea manuală de probe din „head space".

4.7. Balanță analitică cu precizie de 0,1 mg.

5. MOD DE LUCRU

ATENȚIE: CV este o substanță periculoasă care se transformă în gaz la temperatură ambiantă; de aceea prepararea soluțiilor trebuie efectuată într-o hotă bine ventilată.

NB:

– se iau toate măsurile de precauție necesare pentru a împiedica orice pierdere de CV sau DMA;

– când se utilizează tehnicile manuale de prelevare a probelor, trebuie folosit un etalon intern (3.3);

– când se folosește un etalon intern, trebuie să se utilizeze aceeași soluție pe parcursul întregii proceduri.

5.1. **Prepararea soluției etalon concentrată de CV la aproximativ 2 000 mg/kg**

Se cântărește un vas din sticlă adecvat cu o precizie de 0,1 mg și se pune în el o cantitate (50 ml) de DMA (3.2). Se recântărește. Se adaugă la DMA o cantitate (0,1 g) de CV (3.1) sub formă lichidă sau gazoasă, injectându-se încet peste DMA. CV se poate adăuga și prin barbotare în DMA, cu condiția să se folosească un dispozitiv care previne pierderea de DMA. Se recântărește cu o precizie de 0,1 mg. Se așteaptă două ore pentru a se ajunge la un echilibru. Se păstrează soluția etalon într-un refrigerator.

5.2. **Prepararea soluției etalon diluate de CV**

Se ia o cantitate cântărită din soluția etalon concentrată de CV (5.1) și se diluează cu DMA (3.2) sau cu soluție etalon internă (3.3), până la un volum sau o greutate cunoscută. Concentrația soluției etalon diluate astfel obținută se exprimă în mg/l sau, respectiv, în mg/kg

5.3. **Prepararea curbei de etalonare**

NB: — curba trebuie să cuprindă cel puțin șapte perechi de puncte;

— repetabilitatea răspunsurilor [1] trebuie să fie mai mică de 0,02 mg CV/l sau kg de DMA;

— curba trebuie să fie calculată pornind de la aceste puncte prin tehnica celor mai mici pătrate, adică linia de regresie trebuie calculată cu ajutorul ecuației următoare:

$$y = a_1 x + a_0$$

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

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

unde:

y = înălțimea sau suprafața picurilor la fiecare determinare,

x = concentrația corespunzătoare pe linia de regresie,

n = numărul de determinări efectuate ($n \geq 14$),

– curba trebuie să fie liniară, adică devierea (devierile) etalon a diferențelor dintre răspunsurile măsurate (y_i) și valorile corespunzătoare ale răspunsurilor calculate pe linia de regresie (z_i) împărțită la valoarea medie ($\bar{y}$) a tuturor răspunsurilor măsurate nu va depăși 0,07.

Aceasta se va calcula astfel: $\frac{s}{\bar{y}} \leq 0.07$

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

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

y_i fiecare răspuns individual măsurat,

z_i valoarea corespunzătoare a răspunsului (y_i) pe linia de regresie calculată,

$n \geq 14$.

[1] A se vedea recomandarea ISO DIS 5725: 1977.

Se pregătesc două serii de câte cel puțin șapte eprubete (4.4). În fiecare eprubetă se adaugă volume de soluție etalon diluată de CV (5.2) și DMA (3.2) sau soluție etalon internă în DMA, astfel încât concentrația finală de CV a soluțiilor duplicat să fie aproximativ egală cu 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 etc. mg/l sau mg/kg de DMA și toate eprubetele să conțină aceeași cantitate de DMA care se va utiliza conform punctul 5.5. Eprubetele se închid etanș și se procedează conform punctului 5.6. Se alcătuiește un grafic în care valorile de pe ordonată arată suprafețele (înălțimile) picurilor de CV corespunzătoare soluțiilor duplicat sau proporția acestor suprafețe (sau înălțimi) cu suprafețele (sau înălțimile) picurilor etalonului intern relevant și valorile de pe abscisă arată concentrațiile de CV în soluțiile duplicat.

5.4. **Validarea preparării soluțiilor etalon obținute la punctele 5.1 și 5.2**

Se repetă procedura descrisă la punctele 5.1 și 5.2 pentru a se obține o a doua soluție etalon diluată cu o concentrație egală cu 0,1 mg CV/l sau 0,1 mg/kg de DMA sau soluție etalon internă. Media celor două determinări cromatografice în fază gazoasă ale acestei soluții nu trebuie să difere cu mai mult de 5 % față de punctul corespondent de pe curba etalon. Dacă diferența este mai mare de 5 %, se resping toate soluțiile obținute la punctele 5.1, 5.2, 5.3 și 5.4 și se repetă de la început procedura.

5.5. **Pregătirea probelor de material sau obiect**

Se pregătesc două eprubete (4.4). Pentru fiecare eprubetă se cântăresc nu mai puțin de 200 mg, cu o precizie de 0,1 mg, din proba obținută dintr-un singur material sau obiect investigat care a fost tăiat în bucățele mici. Se încearcă să se asigure o cantitate egală pentru fiecare eprubetă. Se astupă imediat eprubeta. În fiecare eprubetă se adaugă pentru fiecare gram de probă 10 ml sau 10 g de DMA (3.2) sau 10 ml sau 10 g de soluție etalon internă (3.3). Eprubetele se închid etanș și se procedează conform punctului 5.6.

5.6. **Determinările cromatografice în fază gazoasă**

5.6.1. Se agită eprubetele evitându-se contactul dintre conținutul lichid și membrană (4.4) pentru a se obține o soluție sau o suspensie cât mai omogenă a probelor de material sau obiect (5.5).

5.6.2. Pentru a se asigura atingerea echilibrului, toate eprubetele închise etanș (punctele 5.3, 5.4 și 5.5) se pun într-o baie de apă timp de două ore, la temperatura de 60 °C ± 1 °C. Dacă este necesar, se agită din nou.

5.6.3. Se prelevează o probă din „head space” în eprubetă. Dacă se folosesc tehnici manuale de prelevare a probelor trebuie să se aibă grijă să se obțină o probă reproductibilă (a se vedea punctul 4.4), în special seringa trebuie să fie anterior încălzită până la temperatura probei. Se măsoară suprafața (sau înălțimea) picurilor aferente CV și a etalonului intern, dacă este utilizat.

5.6.4. De îndată ce picurile de DMA apar pe cromatogramă, se elimină din coloană (4.3) excesul de DMA utilizându-se o metodă adecvată.

6. CALCULAREA REZULTATELOR

6.1. Se determină, prin interpolare pe curbă, concentrația necunoscută a fiecăreia dintre cele două soluții de probă luând în considerare soluția etalon internă, dacă este utilizată. Se calculează cantitatea de CV din fiecare dintre cele două probe de material sau obiect analizat prin aplicarea formulei următoare:

$$X = \frac{C \times V}{M} 1\,000$$

unde:

X = concentrația de CV din proba de material sau obiect exprimată în mg/kg,

C = concentrația de CV din eprubeta care conține proba de material sau obiect (a se vedea punctul 5.5) exprimată în mg/l sau mg/kg,

V = volumul sau masa de DMA din eprubeta care conține proba de material sau obiect (a se vedea punctul 5.5) exprimată în litri sau kilograme,

M = masa probei de material sau obiect, exprimată în grame.

6.2. Concentrația de CV din materialul sau obiectul investigat exprimată în mg/kg va fi media dintre cele două concentrații de CV (mg/kg) determinate la punctul 6.1 cu condiția respectării criteriului de repetabilitate de la punctul 8.

7. CONFIRMAREA CONȚINUTULUI DE CV

În cazurile în care conținutul de CV în materiale și obiecte calculat conform punctului 6.2 depășește valoarea maximă admisibilă, rezultatele obținute prin analiza ambelor probe (5.6 și 6.1) trebuie confirmată prin una dintre următoarele trei metode:

— prin utilizarea a cel puțin unei alte coloane (4.3) care să prezinte o fază staționară cu o polaritate diferită. Această procedură trebuie să continue până când se obține o cromatogramă pe care picurile de CV și/sau de etalon intern nu se suprapun cu constituenții probei de material sau obiect;

— prin utilizarea altor detectori, de exemplu, detector de conductivitate microelectrolitic ([1]);

— prin utilizarea spectrometriei de masă. În acest caz, dacă ionii moleculari cu mase apropiate (m/e) de 62 și 64 sunt găsiți în raport de 3:1, atunci se poate considera că este cel mai probabil confirmată prezența CV. În caz că există vreo îndoială trebuie verificat spectrul total de masă.

8. REPETABILITATEA

Diferența între rezultatele celor două determinări (6.1) simultan efectuate sau efectuate într-o succesiune rapidă pe aceeași probă, de către același analist, în aceleași condiții, nu trebuie să depășească 0,2 mg CV/kg de material sau obiect.

([1]) A se vedea Journal of Chromatographic Science, vol. 12, martie 1974, p. 152.