31981L0432

L 167/6 *EUROPOS BENDRIJŲ OFICIALUSIS LEIDINYS* 1981 6 24

KOMISIJOS DIREKTYVA

1981 m. balandžio 29 d.

nustatanti Bendrijos analizės metodą, naudojamą oficialiai vinilchlorido monomero, išsiskiriančio iš medžiagų ir gaminių į maisto produktus, kontrolei

(81/432/EEB)

EUROPOS BENDRIJŲ KOMISIJA,

atsižvelgdama į Europos ekonominės bendrijos steigimo sutartį,

atsižvelgdama į 1978 m. sausio 30 d. Tarybos direktyvą 78/142/EEB dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su medžiagomis ir gaminiais, kurių sudėtyje yra vinilo chlorido monomero ir kurie gali liestis su maisto produktais, suderinimo ([1]), ypač į jos 3 straipsnį,

kadangi Direktyvos 78/142/EEB 2 straipsnis nustato, kad iš medžiagų ir gaminių, kurie liečiasi ar gali liestis su maisto produktais, neturi išsiskirti vinilchloridas, kurį būtų galima aptikti metodu, kai nustatymo riba yra 0,01 mg/kg, o 3 straipsnis numato, kad ši riba turi būti kontroliuojama Bendrijos analizės metodu;

kadangi, remiantis tarplaboratoriniais bendrais bandymais, priede aprašytasis metodas pasirodė esąs pakankamai tikslus ir pakartojamas, todėl jį galima patvirtinti kaip Bendrijos metodą;

kadangi šioje direktyvoje numatytos priemonės atitinka Maisto produktų nuolatinio komiteto nuomonę,

PRIĖMĖ ŠIĄ DIREKTYVĄ:

1 straipsnis

Vinilchlorido monomero, išsiskiriančio iš medžiagų ir gaminių į maisto produktus, tyrimas, reikalingas oficialiai kontrolei vykdyti, atliekamas pagal šios direktyvos priede aprašytą metodą.

2 straipsnis

Valstybės narės priima įstatymus ir kitus teisės aktus, kurie, įsigalioję ne vėliau kaip 1982 m. spalio 1 d., įgyvendina šią direktyvą. Apie tai jos nedelsdamos praneša Komisijai.

3 straipsnis

Ši direktyva skirta valstybėms narėms.

Priimta Briuselyje, 1981 m. balandžio 29 d.

Komisijos vardu

Karl-Heinz NARJES

Komisijos narys

([1]) OL L 44, 1978 2 15, p. 15.

PRIEDAS

VINILCHLORIDO, IŠSISKIRIANČIO IŠ MEDŽIAGŲ IR GAMINIŲ Į MAISTO PRODUKTUS, NUSTATYMAS

1. TAIKYMO SRITIS IR TIKSLAS

Šiuo metodu nustatomas vinilchlorido kiekis maisto produktuose.

2. METODO ESMĖ

Vinilchlorido (VC) kiekis maisto produktuose nustatomas dujų chromatografijos būdu, naudojant „viršerdvės“ metodą.

3. REAGENTAI

3.1. Vinilchloridas (VC), kurio grynumas ne mažesnis kaip 99,5 %.

3.2. Grynas N, N-dimetilacetamidas (DMA), neturintis priemaišų, turintis tokį patį sulaikymo laiką kaip ir VC arba kaip vidinis standartas (3.3 punktas), esant tokioms pat tyrimo sąlygoms.

3.3. Dietileterio arba cis-2-buteno tirpalas DMA (3.2 punktas), kaip vidinio standarto tirpalas. Šie vidiniai standartai neturi turėti jokių priemaišų ir turėtų turėti tokį patį sulaikymo laiką kaip ir VC, esant tokioms pat tyrimo sąlygoms.

3.4. Distiliuotas arba atitinkamo grynumo demineralizuotas vanduo.

4. APARATŪRA

NB:

Prietaisai arba jų dalys minimi tik tuo atveju, kai jie yra specialūs arba pagaminti pagal specialius užsakymus. Įprasti laboratorijos prietaisai laikomi visiems prieinamais.

4.1. Dujų chromatografas, turintis automatinį mėginio iš „viršerdvės“ paėmimo įtaisą arba rankinį mėginio įpurškimo įrenginį.

4.2. Liepsnos jonizavimo detektorius arba kitokie detektoriai, paminėti 7 punkte.

4.3. Dujų chromatografinė kolonėlė.

Kolonėlėje turi atsiskirti oro, VC ir vidinio standarto, jeigu toks naudojamas, smailės.

Be to, sujungtoje pagal 4.2 ir 4.3 punktus sistemoje 0,005 mg VC/l DMA arba 0,005 mg VC/kg DMA tirpalui gautas signalas turi būti ne mažiau kaip 5 kartus stipresnis už foninį triukšmą.

4.4. Indai mėginiui su silikono ar butilo gumos pertvara.

Naudojant rankinę mėginių ėmimo įrangą, švirkštu imant mėginį iš „viršerdvės“, inde gali susidaryti dalinis vakuumas. Todėl, naudojant tokią įrangą, kai prieš paimant mėginį nepadidinamas slėgis, patartina naudoti didelius indus.

4.5. Mikrošvirkštai.

4.6. Hermetiški švirkštai mėginių ėmimui iš „viršerdvės“ rankomis.

4.7. Analizinės 0,l mg tikslumo svarstyklės.

5. DARBO EIGA

ĮSPĖJIMAS. Kambario temperatūroje VC yra pavojinga laki medžiaga, todėl tirpalai turi būti ruošiami gerai ventiliuojamoje traukos spintoje.

NB:

Imkitės visų reikalingų saugumo priemonių, kad nei VC, nei DMA nepatektų į aplinką.

Mėginius imant rankomis, turi būti naudojamas vidinis standartas (3.3 punktas).

Naudojant vidinį standartą, tas pats tirpalas turi būti naudojamas viso tyrimo metu.

5.1. **Etaloninio VC tirpalo (tirpalo A) paruošimas**

5.1.1. *Etaloninio VC tirpalo, kurio koncentracija yra apytiksliai 2 000 mg/kg, paruošimas*

0,1 mg tikslumu pasverkite tinkamą stiklinį indą ir į jį įpilkite tam tikrą kiekį (pvz., 50 ml) DMA (3.2 punktas). Pasverkite dar kartą. Lėtai įšvirkškite į DMA tam tikrą kiekį (pvz., 0,1g) skysto ar dujinio VC (3.1 punktas). VC taip pat gali būti įpurškiamas į DMA, jei naudojamas įtaisas, apsaugantis nuo DMA išlėkimo. Pasverkite dar kartą 0,1 mg tikslumu. Laukite 2 valandas, kol nusistovės pusiausvyra. Jeigu reikia naudoti vidinį standartą, pridėkite jo tiek, kad jo koncentracija koncentruotame standartiniame VC tirpale būtų tokia pat kaip vidinio standarto tirpale, paruoštame kaip nurodyta 3.3 punkte. Etaloninį tirpalą laikykite šaldytuve.

5.1.2. *Praskiesto etaloninio VC tirpalo paruošimas*

Pasverkite koncentruoto etaloninio VC tirpalo (5.1.1 punktas) tam tikrą kiekį ir praskieskite jį DMA (3.2 punktas) arba vidinio standarto tirpalu (3.3 punktas) iki reikiamo tūrio arba masės. Gauto praskiesto etaloninio tirpalo (tirpalo A) koncentracija išreiškiama atitinkamai mg/l arba mg/kg.

5.1.3. *Kalibracinės kreivės paruošimas naudojant A tirpalą*

NB:

Kreivė turi būti sudaryta pagal ne mažiau kaip septynias poras taškų.

Smailės plotų (aukščių) pakartojamumas ([1]) turi būti mažesnis nei 0,002 mg VC litrui ar kg DMA.

Kreivė per šiuos taškus turi būti apskaičiuota mažiausių kvadratų metodu, t. y. regresijos tiesė turi būti skaičiuojama pagal šią lygtį:

$$y = a_1 x + a_0$$

kur

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

ir

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

kur:

y = smailės aukštis arba plotas kiekviename atskirame nustatyme;

x = atitinkama koncentracija regresijos tiesėje;

n = atliktų nustatymų skaičius ($n \geq 14$).

Tai turi būti tiesė, t. y. išmatuotų smailės plotų (aukščių) verčių (y_i) standartinio nuokrypio (s), nustatymo lyginant su atitinkamomis smailės plotų (aukščių) vertėmis, paskaičiuotomis iš regresijos kreivės (z_i), santykis su vidutine išmatuotų smailės plotų (aukščių) verte ($\bar{y}$), neturi viršyti 0,07.

Tai turi būti apskaičiuota pagal formulę:

$$\frac{s}{\bar{y}} \leq 0{\cdot}07$$

([1]) Žr. ISO DIS 5725: 1977 m. rekomendaciją.

kurioje:

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

ir:

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

kurioje:

y_i – = kiekvienas atskirai išmatuotas smailės plotas (aukštis);

z_i – = atitinkama smailės ploto (aukščio) (y_i) gautoje regresijos tiesėje vertė;

n = ≥ 14.

Paruoškite dvi ne mažiau nei septynių stiklinių indų eiles (4.4 punktas). Į kiekvieną indą įpilkite praskiesto etaloninio VC tirpalo (5.1.2 punktas) ir DMA (3.2 punktas) arba vidinio standarto tirpalo DMA (3.3 punktas) tiek, kad galutinė lygiagrečiai pagamintų tirpalų VC koncentracija būtų apytiksliai lygi 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050 ir t. t. mg/l arba mg/kg DMA ir kad kiekviename stikliniame inde būtų toks pat tirpalo tūris. Praskiesto etaloninio VC tirpalo (5.1.2 punktas) kiekis turi būti toks, kad santykis tarp pridėto VC tirpalo bendro tūrio (µl) ir DMA (g arba ml) arba vidinio standarto tirpalo (3.3 punktas) kiekio neviršytų penkių. Indai uždaromi ir tęsiama toliau, kaip nurodyta 5.4.2., 5.4.3 ir 5.4.5 punktuose. Nubraižykite grafiką, kurio ordinatėje atidėtos VC lygiagrečių tirpalų smailių plotų (arba aukščių) vertės arba šių plotų (ar aukščių) santykio su atitinkamomis vidinio standarto smailių vertėmis, o abscisių ašyje – lygiagrečiai pagamintų tirpalų VC koncentracijų vertės.

5.2. **Etaloninių tirpalų, gautų pagal 5.1punktą, paruošimo patikrinimas**

5.2.1. *Antro etaloninio VC tirpalo (tirpalo B) paruošimas*

Pakartokite 5.1.1 ir 5.1.2 punktuose aprašytą procedūrą, kad gautumėte antrą praskiestą etaloninį tirpalą, kurio koncentracija apytiksliai lygi 0,02 mg/l VC, arba 0,02 mg VC/kg DMA arba vidinio standarto tirpalo. Paruošto tirpalo įpilkite į du stiklinius indus (4.4 punktas). Indus sandariai uždarykite ir tęskite toliau, kaip nurodyta 5.4.2, 5.4.3 ir 5.4.5 punktuose.

5.2.2. *Tirpalo A tinkamumo patvirtinimas*

Jeigu dviejų B tirpalo (5.2.1 punktas) nustatymų vidurkiai nesiskiria daugiau kaip 5 % nuo atitinkamos kalibracinės kreivės, gautos pagal 5.1.3 punktą, taško, A tirpalas yra patvirtintas. Jeigu skirtumas didesnis negu 5 %, atmeskite visus tirpalus, gautus pagal 5.1 ir 5.2 punktus, ir procedūrą pakartokite nuo pradžios.

5.3. **„Papildomos“ tiesės paruošimas**

NB:

Tiesė turi būti gauta pagal ne mažiau kaip septynias poras taškų.

Tiesė per šiuos taškus turi būti apskaičiuota mažiausių kvadratų metodu (5.1.3 punktas, trečioji pastraipa).

Tai turi būti tiesė, t. y. išmatuotų smailės plotų (aukščių) verčių (y_i) standartinio nuokrypio (s), nustatymo lyginant su atitinkamomis smailės plotų (aukščių) vertėmis, paskaičiuotomis iš regresijos kreivės (z_i), santykis su vidutine išmatuotų smailės plotų (aukščių) verte ($\overline{y}$), neturi viršyti 0,07 (5.1.3 punktas, ketvirta pastraipa).

5.3.1. *Mėginio paruošimas*

Tiriamo maisto produkto mėginys turi reprezentuoti tiriamąjį maisto produktą. Todėl prieš imant mėginį, maisto produktas turi būti sumaišytas arba susmulkintas ir sumaišytas.

5.3.2. *Darbo eiga*

Paruoškite dvi ne mažiau kaip septynių stiklinių indų eiles (4.4.). Į kiekvieną indą įdėkite ne mažiau kaip 5g tiriamosios medžiagos mėginio (5.3.1 punktas). Stenkitės, kad į kiekvieną indą būtų įdėtas vienodas kiekis. Indus tuoj pat uždarykite. Į kiekvieną indą kiekvienam mėginio gramui įpilkite 1 ml distiliuoto vandens arba bent jau tokios pat kokybės demineralizuoto vandens, arba, jei reikalinga, atitinkamo tirpiklio. (Pastaba: dirbant su homogeniškais maisto produktais, distiliuoto ar demineralizuoto vandens pilti nebūtina.) Į kiekvieną indą įpilkite praskiesto etaloninio VC tirpalo (5.1.2 punktas), turinčio, jei manoma, kad to reikia vidinio standarto (3.3 punktas), kad induose VC koncentracija būtų lygi 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040 ir 0,050 ir t. t. mg/kg maisto produkto. Užtikrinkite, kad bendras DMA arba DMA su vidiniu standartu (3.3 punktas) tūris kiekviename inde būtų vienodas. Praskiesto etaloninio VC tirpalo (5.1.2 punktas) ir papildomo DMA, kur jis buvo naudojamas, kiekis turi būti toks, kad santykis tarp bendro tirpalų tūrio (µl) ir maisto produktų, esančių induose, kiekio (g) būtų kiek įmanoma mažesnis, bei ne didesnis kaip penki, ir būtų vienodas visuose induose. Indus sandariai uždarykite ir tęskite toliau, kaip nurodyta 5.4 punkte.

5.4. **Dujų chromatografinė analizė**

5.4.1. Plakite skystį induose, stengdamiesi nesušlapinti pertvaros (4.4 punktas) tol, kol gausite kiek įmanoma vienalytiškesnį maisto produktų mėginių tirpalą arba suspensiją.

5.4.2. Visus uždarytus indus (5.2 ir 5.3 punktas) 2 valandoms įdėkite į 60 ± 1 °C vandens vonią, kad nusistovėtų pusiausvyra. Jeigu būtina, suplakite dar kartą.

5.4.3. Paimkite mėginį iš indo „viršerdvės“. Naudojant mėginių ėmimo rankomis metodą, turi būti užtikrinamas imamų mėginių atkuriamumas (4.4 punktas), ypač svarbu prieš naudojimą pašildyti švirkštus iki mėginio temperatūros. Išmatuokite VC ir vidinio standarto, jeigu toks naudojamas, smailės plotą (ar aukštį).

5.4.4. Nubraižykite grafiką, kuriame ordinačių ašyje būtų atidėta VC smailių ploto (ar aukščio) arba VC smailių plotų (ar aukščių) santykio su vidinio standarto smailės plotu (ar aukščiu) vertės, o abscisėje – pridėto VC kiekio (mg), tenkančio maisto produkto mėginio kiekiui kiekviename inde (kg) vertės. Iš grafiko nustatykite atkarpos abscisėje dydį. Taip gausite reikšmę, rodančią VC koncentraciją tiriamo maisto produkto mėginyje.

5.4.5. Kai tiktai DMA smailės pasirodys chromatogramoje, naudodami atitinkamą metodą, pašalinkite iš kolonėlės (4.3 punktas) DMA perteklių.

6. REZULTATAI

VC kiekis, kurį medžiagos ir gaminiai išskiria į tiriamuosius maisto produktus, išreikštas mg/kg, turi būti apibrėžiamas kaip dviejų nustatymų vidurkis (5.4 punktas), jei jis atitinka 8 punkte nurodytus pakartojamumo kriterijus.

7. VC PATVIRTINIMAS

Jei VC kiekis, išsiskyręs iš medžiagų ir gaminių į maisto produktus taip, kaip numatyta 6 punkte, viršija 1978 m. sausio 30 d. Tarybos direktyvos 78/142/EEB 2 straipsnio 2 dalyje nurodytus kriterijus, rezultatai, gauti kiekviename iš dviejų tyrimo pakartojimų (5.4 punktas), turi būti patvirtinti vienu iš trijų būdų:

i) naudojant bent vieną kitokią kolonėlę (4.3 punktas), turinčią skirtingo poliškumo nejudrią fazę. Ši procedūra turi būti tęsiama tol, kol chromatogramoje nebepersidengs VC ir (arba) vidinio standarto smailės ir maisto produktų mėginių sudedamųjų dalių smailės;

ii) naudojant kitus detektorius, pvz., mikroelektrolitinį laidumo detektorių [1];

iii) naudojant masių spektroskopiją: kai molekulių jonai, kurių santykinė masė (m/e) yra 62 ir 64, randami santykiu 3: 1, tai gali būti vertinama kaip didelė VC buvimo patvirtinimo tikimybė. Suabejojus, turi būti patikrintas bendras masių spektras.

[1] Žr. Chromotografinių mokslų žurnalą, t. 12, 1974 m. kovas, p. 152.

8. PAKARTOJAMUMAS

Skirtumas tarp dviejų rezultatų (5.4 punktas), gautų tuo pačiu metu arba tuoj pat vienas po kito, naudojant tą patį mėginį, dirbant tam pačiam laborantui chemikui vienodomis sąlygomis, neturi viršyti 0,003 mg VC/kg maisto produkto.