31981L0432

L 167/6 ÚRADNÝ VESTNÍK EURÓPSKYCH SPOLOČENSTIEV 24.6.1981

SMERNICA RADY

z 29. apríla 1981

stanovujúca analytické metódy spoločenstva pre úradnú kontrolu vinylchloridu uvoľneného z látok a výrobkov do potravín

(81/432/EHS)

KOMISIA EURÓPSKYCH SPOLOČENSTIEV,

so zreteľom na Zmluvu o založení Európskeho hospodárskeho spoločenstva,

so zreteľom na smernicu Rady 78/142/EHS z 30. januára 1978 o aproximácii právnych predpisov členských štátov, týkajúcich sa materiálov a predmetov, ktoré obsahujú monomér vinylchloridu a prichádzajú do styku s potravinami ([1]), najmä na jej článok 3,

keďže článok 2 smernice 78/142/EHS stanovuje, že z látok a výrobkov nesmie prenikať do potravín, ktoré sú alebo boli v styku s takýmito materiálmi alebo predmetmi, vinylchlorid preukázateľný metódou, ktorej hranica detekcie je 0,01 mg/kg a článok 3 stanovuje, že táto hranica sa musí kontrolovať analytickými metódami spoločenstva;

keďže na základe sérií spoločných pokusov vo viacerých laboratóriách sa metóda popísaná v prílohe ukázala ako dostatočne presná a reprodukovateľná, aby mohla byť prijatá ako metóda spoločenstva;

keďže opatrenia stanovené v tejto smernici sú v súlade so stanoviskom Stáleho výboru pre potraviny,

PRIJALA TÚTO SMERNICU:

Článok 1

Analýza nevyhnutná pre oficiálnu kontrolu vinylchloridu uvoľneného materiálmi a predmetmi do potravín sa uskutočňuje podľa metódy popísanej v prílohe k tejto smernici.

Článok 2

Členské štáty prijmú zákony, iné právne predpisy a správne opatrenia, ktoré musia byť v súlade s touto smernicou, najneskôr do 1.októbra 1982. Okamžite o tom informujú Komisiu.

Článok 3

Táto smernica je adresovaná členským štátom.

V Bruseli 29. apríla 1981

za Komisiu

Karl-Heinz NARJES

člen Komisie

([1]) Ú. v. ES L 44, 15.2.1978, s. 15.

PRÍLOHA

STANOVENIE VINYLCHLORIDU UVOĽNENÉHO Z MATERIÁLOV A PREDMETOV DO POTRAVÍN

1. ROZSAH A OBLASŤ POUŽITIA

Metódou sa stanovuje hladina vinylchloridu v potravinách.

2. PRINCÍP

Hladina vinylchloridu (VC) v potravinách sa stanovuje plynovou chromatografiou použitím „headspace“ metódy.

3. CHEMICKÉ ČINIDLÁ

3.1. Vinylchlorid (VC) o čistote vyššej ako 99,5 % (v/v).

3.2. N, N-dimetylacetamid (DMA) neobsahujúci nečistoty, ktorý má pri testovacích podmienkach rovnakú dobu retencie ako VC alebo ako vnútorný štandard (3.3).

3.3. Dietyléter alebo cis-2-butén v DMA (3.2) ako vnútorný štandardný roztok. Tieto vnútorné štandardy nesmú pri testovacích podmienkach obsahovať akékoľvek nečistoty, ktoré majú rovnakú dobu retencie ako VC.

3.4. Destilovaná voda alebo demineralizovaná voda ekvivalentnej čistoty.

4. APARATÚRA

NB:

Prístroj alebo časť aparatúry sa uvádzajú iba v prípade, ak sú špeciálne alebo vyrobené na základe konkrétnych špecifikácií. Predpokladá sa dostupnosť bežnej laboratórnej aparatúry.

4.1. Plynový chromatograf s automatickým headspace dávkovačom alebo vybavením pre ručné vstrekovanie vzorky.

4.2. Plameňový ionizačný detektor alebo iné detektory uvedené v bode 7.

4.3. Plynová chromatografická kolóna

Kolóna musí zabezpečiť separáciu vrcholov vzduchu, VC a vnútorného štandardu, ak je tento použitý.

Okrem toho musí kombinovaný systém 4.2 a 4.3. umožniť, aby sa signál získaný z roztoku obsahujúceho 0,005 mg VC/l DMA alebo 0,005 mg VC/kg DMA rovnal prinajmenšom päťnásobku základného šumu.

4.4. Ampulky alebo banky na vzorky vybavené prepážkami zo silikónu alebo butylkaučuku.

Pri použití manuálnych techník pri dávkovaní vzoriek môže odobratie vzorky z vrchného priestoru dávkovača injekčnou striekačkou spôsobiť čiastočné vákuum vo vnútri ampulky alebo banky. Preto sa pri manuálnych technikách, v prípade, keď ampulky nie sú pred odobratím vzorky pretlakované, odporúča použiť veľké ampulky.

4.5. Mikrostriekačky.

4.6. Plynotesné striekačky pre manuálne headspace dávkovanie vzoriek.

4.7. Analytické váhy s presnosťou na 0,1 mg.

5. POSTUP

UPOZORNENIE: VC je pri teplote okolia nebezpečná látka a v plynnom skupenstve, preto príprava roztokov by sa mala uskutočňovať v dobre vetranom digestore.

NB:

Dodržte všetky nevyhnutné opatrenia pre zabránenie stratám VC alebo DMA.

Pri odoberaní vzoriek použitím manuálnych techník by sa mal použiť vnútorný štandard (3.3).

V prípade použitia vnútorného štandardu sa musí použiť počas celého postupu ten istý roztok.

5.1. **Príprava štandardného roztoku VC (roztok A)**

5.1.1. *Koncentrovaný štandardný roztok VC približne 2 000 mg/kg*

Odvážte s presnosťou na 0,1 mg vhodnú sklenú nádobu a vložte do nej dávku DMA (napr. 50 ml) (3.2). Znovu odvážte. Ku DMA pridajte dávku (napr. 0,1 g) VC (3.1) v tekutej alebo plynnej forme pomalým vstrieknutím do DMA. VC je možné tiež pridať prebublaním do DMA za predpokladu, že sa použije zariadenie, ktoré zabráni stratám DMA. Znovu odvážte s presnosťou na 0,1 mg. Nechajte stáť dve hodiny, aby bola dosiahnutá rovnováha. Ak sa použije vnútorný štandard, pridajte vnútorný štandard tak, aby jeho koncentrácia v koncentrovanom štandardnom roztoku VC bola rovnaká ako vo vnútornom štandardnom roztoku pripravenom podľa bodu 3.3. Štandardný roztok uchovajte v chladničke.

5.1.2. *Príprava zriedeného štandardného roztoku VC*

Odoberte odvážené množstvo koncentrovaného štandardného roztoku VC (5.1.1) a zrieďte na známy objem alebo známe množstvo s DMA (3.2) alebo s vnútorným štandardným roztokom (3.3). Výsledná koncentrácia zriedeného štandardného roztoku (roztok A) je vyjadrená v mg/l alebo v mg/kg.

5.1.3. *Príprava odpovedajúcej krivky s roztokom A*

NB:

Krivka musí byť vytvorená aspoň siedmimi dvojicami bodov.

Reprodukovateľnosť odoziev ([1]) musí byť nižšia ako 0,002 mg VC/l alebo kg DMA.

Krivka sa musí vypočítať z týchto bodov technikou najmenších štvorcov, t.j. regresná čiara sa musí vypočítať podľa nasledujúcej 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 alebo oblasť vrcholov pri akomkoľvek samotnom stanovení;

x = korešpondujúca koncentrácia na regresnej čiare;

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

Krivka musí byť lineárna, t.j. štandardná odchýlka (s) rozdielov medzi meranými odozvami (y_i) a korešpondujúcou hodnotou odoziev vypočítaných z regresnej čiary (z_i) vydelená strednou hodnotou ($\bar{y}$) všetkých meraných odoziev nesmie byť vyššia ako 0,07.

Toto sa vypočíta z:

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

([1]) Pozri odporúčanie ISO DIS 5725: 1977.

kde:

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

a:

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

kde:

y_i = každá jednotlivá meraná odozva;

z_i = korešpondujúca hodnota odozvy (y_i) vypočítaná z regresnej čiary;

n = ≥ 14.

Pripravte dve série minimálne so siedmimi ampulkami (4.4). Do každej ampulky nalejte objemy zriedeného štandardného roztoku VC (5.1.2) a DMA (3.2) alebo vnútorného štandardného roztoku v DMA (3.3) tak, aby výsledná koncentrácia zásobných roztokov bola približne rovná 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050, atď., mg/l alebo mg/kg DMA a aby každá ampulka obsahovala rovnaký celkový objem roztoku. Množstvo zriedeného štandardného roztoku VC (5.1.2) musí byť také, aby pomer medzi celkovým objemom (μl) pridaného roztoku VC a množstvom (g alebo ml) DMA alebo vnútorného štandardného roztoku (3.3) nebol vyšší ako päť. Ampulky pevne uzatvorte a postupujte podľa popisu uvedeného v bodoch 5.4.2, 5.4.3 a 5.4.5. Zostrojte graf, v ktorom hodnoty súradnice y znázorňujú oblasti (alebo výšky) VC vrcholov zásobných roztokov alebo pomer týchto oblastí (alebo výšok) k zodpovedajúcim vrcholom vnútorného štandardu a hodnoty súradnice x znázorňujú koncentrácie zásobných roztokov VC.

5.2. **Kontrola platnosti prípravy štandardných roztokov pripravených podľa bodu 5.1**

5.2.1. *Príprava druhého štandardného roztoku VC (roztok B)*

Pri príprave druhého zriedeného štandardného roztoku opakujte postup uvedený v bodoch 5.1.1 a 5.1.2, v tomto prípade s koncentráciou približne rovnou 0,02 mg VC: 1 alebo 0,02 mg VC/kg DMA alebo vnútorného štandardného roztoku. Tento roztok nalejte do dvoch ampuliek (4.4). Ampulky pevne uzatvorte a postupujte podľa popisu uvedeného v bodoch 5.4.2, 5.4.3 a 5.4.5.

5.2.2. *Kontrola platnosti roztoku A*

Ak sa priemer dvoch plynovochromatografických stanovení prislúchajúcich roztoku B (5.2.1) nelíši o viac ako 5 % od korešpondujúceho bodu odpovedajúcej krivky zostrojenej podľa postupu uvedeného v 5.1.3, je roztok A vyhovujúci. Ak je rozdiel vyšší ako 5 %, všetky roztoky pripravené podľa bodu 5.1 a 5.2 zlikvidujte a opakujte postup od začiatku.

5.3. **Príprava „súčtovej" krivky**

NB:

Krivka musí byť vytvorená aspoň siedmimi dvojicami bodov.

Krivka musí byť vypočítaná z týchto bodov technikou najmenších štvorcov (5.1.3, tretia zarážka).

Krivka musí byť lineárna, t.j. štandardná odchýlka (S) rozdielov medzi meranými odozvami (y_i) a korešpondujúcou hodnotou odoziev vypočítaných z regresnej čiary (z_i) vydelená strednou hodnotou ($\bar{y}$) všetkých meraných odoziev nesmie byť vyššia ako 0,07 (5.1.3, štvrtá zarážka).

5.3.1. *Príprava vzorky*

Vzorka analyzovanej potraviny musí predstavovať reprezentatívnu vzorku potraviny určenej na analýzu. Potravina musí byť preto pred odobratím vzorky zmixovaná alebo rozdelená na malé kúsky.

5.3.2. *Postup*

Pripravte dve série minimálne so siedmimi ampulkami (4.4). Do každej ampulky vložte vzorku skúmanej potraviny (5.3.1) v množstve aspoň 5 g. Presvedčte sa, že do každej ampulky bolo dané rovnaké množstvo. Ampulky okamžite uzatvorte. Pridajte do každej ampulky na každý gram vzorky 1 ml, pokiaľ možno, destilovanej vody alebo demineralizovanej vody aspoň rovnakej čistoty alebo, ak je to nevyhnutné, vhodné rozpúšťadlo. (Poznámka: pre homogénne potraviny nie je nevyhnutné pridať destilovanú alebo demineralizovanú vodu.) Do každej ampulky pridajte zriedený štandardný roztok VC (5.1.2) obsahujúci, ak je to vhodné, vnútorný štandard (3.3) tak, aby koncentrácie VC pridaného do ampuliek zodpovedali 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040 a 0,050 atď., mg/kg potraviny. Presvedčte sa, že celkový objem DMA alebo DMA obsahujúci vnútorný štandard (3.3) v každej ampulky bol rovnaký. Množstvo zriedeného štandardného roztoku VC (5.1.2) a pridaného DMA, v prípade, ak sa použije, musí byť také, aby pomer medzi celkovým objemom (μl) týchto roztokov a množstvom (g) potraviny v ampulke bol čo možno najnižší, ale nie viac ako päť a rovnaký vo všetkých ampulkách. Ampulky uzavrite a postupujte podľa popisu uvedeného v bode 5.4.

5.4. **Plynovo-chromatografické stanovenia**

5.4.1. Pretrepávajte ampulky, aby nedošlo ku kontaktu medzi tekutinou a prepážkou (4.4) a aby sa získal čo možno najhomogénnejší roztok alebo suspenzia vzoriek potraviny.

5.4.2. Vložte všetky uzavreté ampulky (5.2 a 5.3) do vodného kúpeľa na dve hodiny pri teplote 60 ± 1°C, aby sa dosiahla rovnováha. Ak je to nevyhnutné, opäť pretrepávajte.

5.4.3. Odoberte vzorku z vrchnej časti ampulky. V prípade použitia manuálnych techník pri odoberaní vzoriek sa musí venovať pozornosť pri získaní reprodukovateľnej vzorky (4.4), predovšetkým striekačka musí byť predohriata na teplotu vzorky. Zmerajte oblasť (alebo výšku) vrcholov prislúchajúcich VC a vnútornému štandardu v prípade, ak sa tento použije.

5.4.4. Zostrojte graf, v ktorom hodnota súradnice y udáva oblasti (alebo výšky) VC vrcholov alebo pomer oblastí (alebo výšok) VC vrcholov k oblastiam (alebo výškam) vrcholov vnútorného štandardu a hodnoty súradnice x udávajú množstvá pridaného VC (mg) prislúchajúce množstvám vzorky odváženej potraviny v každej ampulke (kg). Zmerajte z grafu úseky na súradnici x. Takto získaná hodnota predstavuje koncentráciu VC vo vzorke skúmanej potraviny.

5.4.5. Odstráňte z kolóny (4.3) nadbytok DMA použitím vhodnej metódy, hneď ako sa na chromatograme objavia vrcholy DMA.

6. VÝSLEDKY

VC uvoľnený z látok alebo výrobkov do skúmanej potraviny vyjadrený v mg/kg definuje ako priemer dvoch stanovení (5.4) za predpokladu, že splnia kritériá reprodukovateľnosti uvedené v bode 8.

7. POTVRDENIE VC

V prípade, keď množstvo VC uvoľnené z látok alebo výrobkov do potraviny vypočítané podľa bodu 6 prekročí kritériá uvedené v článku 2 ods. 2 smernice Rady 78/142/EHS z 30. januára 1978, hodnoty získané v každej z oboch stanovení (5.4) musia byť potvrdené jedným z troch postupov:

i) použitím aspoň jednej ďalšej kolóny (4.3), ktorá má stacionárnu fázu odlišnej polarity. Tento postup by mal pokračovať dovtedy, kým sa nezíska chromatogram bez evidentného prekrytia vrcholov VC a vrcholov vnútorného štandardu so zložkami vzorky potraviny a/alebo vrcholov vnútorného štandardu so zložkami vzorky potraviny,

ii) použitím iných detektorov, napr. mikro-elektrolytického detektora vodivosti ([1]),

iii) použitím hmotnostnej spektrometrie; v tomto prípade, ak molekulové ióny základných látok (m/e) 62 a 64 sa nachádzajú v pomere 3:1, môže to byť s veľkou pravdepodobnosťou považované za potvrdenie prítomnosti VC. V prípade pochybností musí byť skontrolované celé hmotnostné spektrum.

([1]) Pozri Vestník chromatografickej vedy (zväzok 12), marec 1974, s. 152.

8. REPRODUKOVATEĽNOSŤ

Rozdiel medzi výsledkami dvoch stanovení (5.4) uskutočnených súčasne alebo v rýchlej postupnosti na tej istej vzorke, tým istým analytikom, za tých istých podmienok, nesmie byť vyšší ako 0,003 mg VC/kg potravy.