31981L0432

L 167/6 *ÚŘEDNÍ VĚSTNÍK EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ* 24.6.1981

SMĚRNICE KOMISE

ze dne 29. dubna 1981,

kterou se stanoví analytická metoda Společenství pro úřední kontrolu vinylchloridu uvolňovaného z materiálů a předmětů do potravin

(81/432/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 článek 2 směrnice 78/142/EHS stanoví, že materiály a předměty nesmějí do potravin, které jsou s nimi ve styku nebo které s nimi byly ve styku, uvolňovat žádný vinylchlorid zjistitelný metodou, jejíž detekční limit je 0,01 mg/kg, 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

Analýzy nezbytné pro úřední kontrolu vinylchloridu uvolňovaného materiály a předměty do potravin se provádějí metodou popsanou v příloze této směrnice.

Článek 2

Členské státy uvedou v účinnost právní a správní předpisy nezbytné pro dosažení souladu s touto směrnicí nejpozději do 1. října 1982. Neprodleně o nich uvědomí Komisi.

Článek 3

Tato směrnice je určena členským státům.

V Bruselu dne 29. dubna 1981.

Za Komisi

Karl-Heinz NARJES

člen Komise

[1] Úř. věst. L 44, 15.2.1978, s. 15.

PŘÍLOHA

STANOVENÍ VINYLCHLORIDU UVOLNĚNÉHO MATERIÁLY A PŘEDMĚTY DO POTRAVIN

1. ROZSAH A OBLAST POUŽITÍ

Touto metodou se stanoví obsah vinylchloridu v potravinách.

2. PODSTATA METODY

Obsah vinylchloridu (VC) v potravinách se stanoví plynovou chromatografií, metodou „*head space*“, tj. odběru vzorku z prostoru nad substrátem.

3. REAKČNÍ ČINIDLA

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

3.2. *N,N*-dimethylacetamid (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.

3.4. Destilovaná nebo demineralizovaná voda rovnocenné čistoty.

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 „*head space*“ 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 kombinace systémů 4.2 a 4.3 musí umožňovat, aby signál získaný pro roztok obsahující 0,005 mg VC/litr DMA nebo 0,005 mg VC/kg DMA byl nejméně pětkrát vyšší než pozadí.

4.4. Ampule nebo lahvičky na vzorky musí 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 před dávkováním ampule 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 standardního roztoku VC (roztok A)**

5.1.1. *Koncentrovaný standardní roztok 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 pomalým vstřikováním přidá určité množství (například 0,1 g) VC (3.1) v kapalné nebo plynné formě. VC lze přidat také jeho probubláním do DMA 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. Při použití vnitřního standardu se vnitřní standard přidá v takovém množství, aby koncentrace vnitřního standardu v koncentrovaném standardním roztoku VC byla stejná jako koncentrace roztoku vnitřního standardu připraveného podle bodu 3.3. Standardní roztok se uchovává v ledničce.

5.1.2. *Příprava zředěného standardního roztoku VC*

Odebere se zvážené množství koncentrovaného standardního roztoku VC (5.1.1) a zředí se na známý objem nebo na známou hmotnost DMA (3.2) nebo roztokem vnitřního standardu (3.3). Koncentrace výsledného zředěného standardního roztoku (roztok A) se vyjádří v mg/l nebo mg/kg.

5.1.3. *Sestrojení kalibrační křivky pomocí roztoku A*

Poznámka:

Kalibrační křivka musí být sestrojena pomocí bodů z alespoň sedmi duplicitních stanovení.

Opakovatelnost naměřených hodnot [1] musí být menší než 0,002 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 bodu 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:

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

[1] Viz doporučení 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 naměřená hodnota,

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

n = ≥ 14.

Připraví se dvě série alespoň sedmi ampulí (4.4). Do každé ampule se přidá zředěný standardní roztok VC (5.1.2) a DMA (3.2) nebo roztok vnitřního standardu v DMA (3.3) v takovém objemu, aby výsledné koncentrace VC duplicitních roztoků byly přibližně 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050 atd. mg/l nebo mg/kg DMA a aby všechny ampule obsahovaly stejné množství roztoku. Množství zředěného standardního roztoku VC (5.1.2) musí být takové, aby poměr mezi celkovým objemem (µl) přidaného roztoku VC a množstvím (g nebo ml) DMA nebo roztoku vnitřního standardu (3.3) nebyl vyšší než pět. Ampule se těsně uzavřou a dále se postupuje podle bodů 5.4.2, 5.4.3 a 5.4.5. 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.

5.2. **Ověření správnosti přípravy standardních roztoků připravených podle bodu 5.1**

5.2.1. *Příprava druhého standardního roztoku VC (roztok B)*

Zopakuje se postup popsaný v bodech 5.1.1 a 5.1.2 a připraví se druhý zředěný standardní roztok, v tomto případě o koncentraci rovné 0,02 mg VC/litr nebo 0,02 mg VC/kg DMA nebo roztoku vnitřního standardu. Tento roztok se vpraví do dvou ampulí (4.4). Ampule se těsně uzavřou a dále se postupuje podle bodů 5.4.2, 5.4.3 a 5.4.5.

5.2.2. *Ověření roztoku A*

Pokud se průměr dvou stanovení s roztokem B (5.2.1) plynovou chromatografií neliší o více než 5 % od odpovídajícího bodu na kalibrační křivce sestrojené v bodě 5.1.3, je roztok ověřen. Pokud je rozdíl větší než 5 %, roztoky připravené podle bodů 5.1 a 5.2 se vyřadí a postup se opakuje od začátku.

5.3. **Sestrojení kalibrační křivky pro metodu se standardním přídavkem**

Poznámka:

Křivka musí být sestrojena pomocí bodů ze sedmi duplicitních stanovení.

Křivka musí být těmito body proložena metodou nejmenších čtverců (5.1.3. druhá odrážka).

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 (5.1.3 čtvrtá odrážka).

5.3.1 *Příprava vzorku*

Vzorek potraviny, která má být analyzována, musí pocházet z reprezentativního vzorku potraviny dodané k analýze. Potravina musí tedy být před odběrem vzorku zhomogenizována nebo rozdrcena na malé kousky a promíchána.

5.3.2. *Postup*

Připraví se dvě série alespoň sedmi ampulí (4.4). Do každé ampule se naváží 5 g vzorku ze zkoumané potraviny (5.3.1). Je třeba zajistit, aby do každé ampule bylo naváženo stejné množství. Ampule se ihned uzavřou. Do každé ampule se na každý gram vzorku přidá 1 ml nejlépe destilované vody nebo demineralizované vody rovnocenné čistoty popřípadě vhodného rozpouštědla. (Poznámka: u homogenních vzorků není přidání destilované nebo demineralizované vody nezbytné.) Do každé ampule se přidá zředěný standardní roztok VC (5.1.2) obsahující, je-li to třeba, vnitřní standard (3.3) v takovém množství, aby koncentrace VC přidaného do ampulí byla rovna 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050 atd. mg/kg potraviny. Je třeba zajistit, aby celkový objem DMA nebo DMA obsahujícího vnitřní standard (3.3.) byl v každé ampuli stejný. Množství zředěného standardního roztoku VC (5.1.2.) a popřípadě přidaného DMA musí být takové, aby poměr mezi celkovým objemem (µl) těchto roztoků a množstvím potraviny (g) obsažené v ampuli byl co nejmenší a roven nejvýše pěti a byl pro všechny ampule stejný. Ampule se těsně uzavřou a dále se postupuje podle bodu 5.4.

5.4. **Stanovení plynovou chromatografií**

5.4.1. Ampule se protřepou tak, aby nedošlo ke styku kapaliny a septa (4.4) a aby se vytvořil co nejhomogennější roztok nebo suspenze vzorku potraviny.

5.4.2. Všechny těsně uzavřené ampule (5.2, 5.3) se vloží na dvě hodiny do vodní lázně při 60 ± 1 °C, aby se ustavila rovnováha. Podle potřeby se ampule opět protřepou.

5.4.3. 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. Zejména stříkačka musí být předehřáta na teplotu vzorku. Měří se plocha (nebo výška) píků odpovídajících VC a vnitřnímu standardu, pokud byl použit.

5.4.4. Sestrojí se graf, v němž jsou na svislé ose vyneseny plochy (nebo výšky) píků VC nebo poměry těchto ploch (nebo výšek) píků a ploch (nebo výšek) píků odpovídajících vnitřních standardů a na vodorovné ose jsou vynesena množství VC (mg) přidaného k vzorku potraviny naváženého do každé ampule (kg). Odečítá se velikost úseku na svislé ose grafu. Takto získaná hodnota je koncentrací VC ve vzorku zkoumané potraviny.

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

6. VÝSLEDKY

Množství VC uvolněné materiálem nebo předmětem do zkoumané potraviny vyjádřené v mg/kg je definováno jako průměr dvou stanovení (5.4) za předpokladu, že je splněno kritérium opakovatelnosti podle bodu 8.

7. POTVRZENÍ MNOŽSTVÍ VC

V případech, kdy množství VC uvolněného z materiálů nebo předmětů do potravin vypočtené podle bodu 6 překračuje kritérium v čl. 2 odst. 2 směrnice Rady 78/142/EHS ze dne 30. ledna 1978, musí být výsledky získané z každého ze dvou stanovení (5.4) potvrzeny jedním z těchto tří způsobů:

i) 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 potraviny;

ii) použitím jiného detektoru, například mikroelektrolytického vodivostního detektoru ([1]);

iii) 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.

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

8. OPAKOVATELNOST

Rozdíl výsledků dvou zkoušek (5.4) provedených současně nebo rychle za sebou se stejným vzorkem, stejným analytikem a za stejných podmínek nesmí překročit 0,003 mg VC/kg potraviny.