31981L0432

L 167/6 DZIENNIK URZĘDOWY WSPÓLNOT EUROPEJSKICH 24.6.1981

DYREKTYWA KOMISJI

z dnia 29 kwietnia 1981 r.

ustanawiająca wspólnotową metodę analizy do celów urzędowej kontroli chlorku winylu uwalnianego z materiałów i wyrobów do środków spożywczych

(81/432/EWG)

KOMISJA WSPÓLNOT EUROPEJSKICH,

uwzględniając Traktat ustanawiający Europejską Wspólnotę Gospodarczą,

uwzględniając dyrektywę Rady 78/142/EWG z dnia 30 stycznia 1978 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do materiałów i wyrobów zawierających monomer chlorku winylu, przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi [1], w szczególności jej art. 3,

a także mając na uwadze, co następuje:

artykuł 2 dyrektywy 78/142/EWG ustanawia, że materiały i wyroby, które przeznaczone są do kontaktu ze środkami spożywczymi lub już się z nimi zetknęły, nie mogą uwalniać do środków spożywczych chlorku winylu wykrywalnego metodą o granicy wykrywalności 0,01 mg/kg, oraz art. 3 stanowiący, że przestrzeganie niniejszej granicy należy kontrolować wspólnotową metodą analizy;

na podstawie wykonanych serii prób przeprowadzanych we współpracy między laboratoriami stwierdzono, że metoda opisana w Załączniku jest wystarczająco dokładna i powtarzalna, by mogła zostać przyjęta jako wspólnotowa metoda analizy;

środki przewidziane w niniejszej dyrektywie są zgodne z opinią Stałego Komitetu ds. Środków Spożywczych,

PRZYJMUJE NINIEJSZĄ DYREKTYWĘ:

Artykuł 1

Analizy niezbędne do celów urzędowej kontroli ilości chlorku winylu uwalnianego z materiałów i wyrobów do środków spożywczych należy wykonywać zgodnie z metodą opisaną w Załączniku.

Artykuł 2

Państwa Członkowskie wprowadzą w życie przepisy ustawowe, wykonawcze i administracyjne niezbędne do wykonania niniejszej dyrektywy nie później niż do dnia 1 października 1982 r. i niezwłocznie powiadomią o tym Komisję.

Artykuł 3

Niniejsza dyrektywa skierowana jest do Państw Członkowskich.

Sporządzono w Brukseli, dnia 29 kwietnia 1981 r.

W imieniu Komisji

Karl-Heinz NARJES

Członek Komisji

[1] Dz.U. L 44 z 15.2.1978, str. 15.

ZAŁĄCZNIK

OZNACZANIE CHLORKU WINYLU UWALNIANEGO Z MATERIAŁÓW I WYROBÓW DO ŚRODKÓW SPOŻYWCZYCH

1. ZAKRES I OBSZAR ZASTOSOWANIA

Metoda służy do oznaczania poziomu zawartości chlorku winylu w środkach spożywczych.

2. ZASADA

Poziom chlorku winylu (CV) w środkach spożywczych ustala się metodą chromatografii gazowej stosując metodę *headspace*.

3. ODCZYNNIKI

3.1. Chlorek winylu (CV), o czystości większej niż 99,5 % (v/v).

3.2. *N, N*-dimetyloacetamid (DMA), wolny od zanieczyszczeń, o czasie retencji takim samym jak dla CV lub wzorca wewnętrznego (3.3), zgodnie z warunkami badania.

3.3. Eter dietylu lub cis-2-buten w DMA (3.2) jako wzorzec wewnętrzny. Wzorce wewnętrzne nie mogą zawierać żadnych zanieczyszczeń o czasie retencji takim samym jak CV, w warunkach badania.

3.4. Woda destylowana lub demineralizowana o równoważnej czystości.

4. APARATURA

Uwaga:

Aparatura lub części aparatury wymieniane są tylko, jeśli są nietypowe lub wykonane na podstawie szczególnych specyfikacji. Zakłada się dostępność standardowych urządzeń laboratoryjnych.

4.1. Chromatograf gazowy z automatycznym urządzeniem do pobierania próbek znad roztworu lub z rozwiązaniami umożliwiającymi ręczne wprowadzanie próbek.

4.2. Płomieniowy detektor jonizacyjny lub inne detektory, wymienione w pkt 7.

4.3. Kolumna chromatograficzna

Kolumna musi umożliwiać rozdzielenie pików powietrza, CV i wzorca wewnętrznego, jeżeli jest on stosowany.

Ponadto system połączonych 4.2 i 4.3 musi zapewnić uzyskanie sygnału, który daje roztwór zawierający 0,005 mg CV/litr DMA lub 0,005 mg CV/kg DMA co najmniej pięciokrotnie silniejszy od szumu tła.

4.4. Ampułki próbek lub kolby z silikonową lub z gumową membraną

Jeśli ciśnienie w ampułce nie zostało sztucznie zwiększone, w celu uniknięcia powstawania w niej częściowej próżni w czasie ręcznego pobierania próbki z nad roztworu przy użyciu strzykawki zaleca się stosowanie dużych ampułek.

4.5. Mikrostrzykawki.

4.6. Strzykawki gazoszczelne do ręcznego pobierania próbek z fazy gazowej.

4.7. Waga analityczna o dokładności 0,1 mg.

5. PROCEDURA

OSTRZEŻENIE: Chlorek winylu jest substancją niebezpieczną, w temperaturze pokojowej jest gazem, dlatego przygotowanie roztworów powinno odbywać się pod dobrze działającym wyciągiem.

Uwaga:

Należy zachować wszelkie środki zapobiegające utracie CV lub DMA.

Przy ręcznym pobieraniu próbek należy stosować wzorzec wewnętrzny (3.3).

Stosując wzorzec wewnętrzny, przez całe badanie należy używać tego samego roztworu.

5.1. **Przygotowanie wzorcowego roztworu CV (roztwór A)**

5.1.1. *Stężony roztwór wzorcowy CV, o stężeniu około 2 000 mg/kg*

Zważyć z dokładnością do 0,1 mg odpowiednie naczynie szklane i umieść w nim pewną ilość (np. 50 ml) DMA (3.2). Zważyć ponownie. Do DMA dodać powoli pewną ilość (np. 0,1 g) CV (3.1) w postaci ciekłej lub gazowej. CV można również wprowadzić pod powierzchnię DMA, pod warunkiem że urządzenie wykorzystywane w tym celu zabezpieczone jest przed utratą DMA. Zważyć ponownie z dokładnością do 0,1 mg. Odczekać dwie godziny do osiągnięcia stanu równowagi. Jeśli będzie stosowany wzorzec wewnętrzny, dodać wzorzec wewnętrzny tak, aby stężenie wzorca wewnętrznego w stężonym roztworze wzorcowym CV było takie samo jak w roztworze wzorca wewnętrznego przygotowanego na mocy ppkt 3.3. Roztwór wzorcowy przechowywać w lodówce.

5.1.2. *Przygotowanie rozcieńczonego roztworu wzorcowego CV*

Pobrać zważoną ilość stężonego roztworu wzorcowego CV (5.1.1) i rozcieńczyć do znanej objętości lub masy przy pomocy DMA (3.2) lub roztworu wzorca wewnętrznego (3.3). Stężenie uzyskanego rozcieńczonego roztworu wzorcowego (roztwór A) wyrażane jest odpowiednio w mg/l lub w mg/kg.

5.1.3. *Przygotowanie krzywej wzorcowej roztworem A*

Uwaga:

Krzywa musi obejmować co najmniej siedem par punktów.

Powtarzalność sygnału [1] musi być mniejsza niż 0,002 mg CV/l lub kg DMA.

Przebieg krzywej należy wyznaczyć na podstawie punktów wyliczonych za pomocą metody najmniejszych kwadratów, tzn. linia regresji musi zostać obliczona według następującego równania:

$$y = a_1 x + a_0$$

gdzie:

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

oraz

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

gdzie:

y = wysokość lub pole powierzchni pod pikiem w pojedynczym oznaczeniu;

x = odpowiadające stężenie na linii regresji;

n = liczba wykonanych oznaczeń ($n \geq 14$).

Krzywa musi być liniowa, tzn. odchylenie standardowe s) różnic między zmierzonymi sygnałami (y_i) i odpowiadającymi im wartościami wyliczonymi na podstawie linii regresji (z_i), podzielone przez wartość średnią ($\bar{y}$) wszystkich zmierzonych sygnałów nie może przekraczać 0,07.

Obliczenie wykonuje się wg wzoru:

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

[1] Patrz: zalecenie ISO DIS 5725:1997.

gdzie:

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

oraz

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

gdzie:

y_i = każdy pojedynczy zmierzony sygnał;

z_i = wartość odpowiadająca sygnałowi (y_i) na obliczonej linii regresji;

n = ≥ 14.

Przygotować dwie serie po co najmniej siedem ampułek (4.4). Wlać do każdej ampułki pewną ilość rozcieńczonego standardowego roztworu CV (5.1.2) i DMA (3.2) lub roztworu wzorca wewnętrznego w DMA (3.3), tak aby końcowe stężenie CV w podwójnych roztworach wynosiło w przybliżeniu 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 itd. mg/l lub mg/kg DMA i aby wszystkie ampułki zawierały taką samą objętość roztworu. Ilość rozcieńczonego roztworu wzorcowego CV powinna być taka, aby stosunek między całkowitą objętością (µl) dodanego roztworu CV i ilością (g lub ml) DMA lub roztworem wzorca wewnętrznego (3.3) nie przekraczał pięciu. Zamknąć ampułki i postępować zgodnie ze wskazaniami ppkt 5.4.2, 5.4.3 i 5.4.5. Sporządzić wykres, na którym wartości rzędnej odpowiadają powierzchniom (lub wysokościom) pików CV z podwójnych roztworów (lub stosunkowi tych powierzchni (lub wysokości) do pików właściwego roztworu wzorca wewnętrznego), a wartości odciętej odpowiadają stężeniu CV roztworów podwójnych.

5.2. **Zatwierdzenie prawidłowości przygotowania roztworów wzorcowych otrzymanych wg ppkt 5.1**

5.2.1. *Przygotowanie drugiego roztworu wzorcowego CV (roztwór B)*

Powtórzyć procedurę opisaną na mocy ppkt 5.1.1 i 5.1.2 w celu uzyskania drugiego rozcieńczonego roztworu wzorcowego o stężeniu w przybliżeniu równym 0,02 mg CV/l lub 0,02 mg CV/kg DMA lub roztworu wzorca wewnętrznego. Umieścić ten roztwór w dwóch ampułkach (4.4). Zamknąć ampułki i postępować zgodnie z opisem podanym na mocy ppkt 5.4.2, 5.4.3 i 5.4.5.

5.2.2. *Zatwierdzenie roztworu A*

Jeśli średnia z dwóch oznaczeń chromatograficznych odnoszących się do roztworu B (5.2.1) nie różni się o więcej niż 5 % od odpowiedniego punktu na krzywej wzorcowej sporządzonej zgodnie z ppkt 5.1.3, roztwór jest zatwierdzony. Jeśli różnica jest większa niż 5 %, należy odrzucić wszystkie roztwory otrzymane zgodnie z ppkt 5.1 i 5.2 i powtórzyć całą procedurę od początku.

5.3. **Przygotowanie krzywej „dodatków”**

Uwaga:

Krzywa musi obejmować co najmniej siedem par punktów.

Przebieg krzywej należy wyznaczyć na podstawie punktów wyliczonych za pomocą metody najmniejszych kwadratów (5.1.3, tiret trzecie).

Krzywa musi być liniowa, tzn. że odchylenie standardowe s) różnic między zmierzonymi sygnałami (y_i) i odpowiadającymi im wartościami sygnałów (z_i) obliczonymi z linii regresji podzielone przez wartość średnią ($\bar{y}$) wszystkich zmierzonych sygnałów nie będzie przekraczać 0,07 (patrz 5.1.3, tiret czwarte).

5.3.1. *Przygotowanie próbki*

Próbka żywności do analizy musi być reprezentatywna dla badanego środka spożywczego. Środek spożywczy musi być wymieszany lub podzielony na niewielkie kawałki i wymieszany przed pobraniem próbki.

5.3.2. *Procedura*

Przygotować dwie serie co najmniej siedmiu ampułek (4.4). Dodać do każdej ampułki odpowiednią ilość, nie mniej niż 5 g, próbki badanego środka spożywczego (5.3.1). Upewnić się, że do każdej ampułki dodano próbkę takiej samej wielkości. Natychmiast zamknąć ampułki. Do każdej ampułki na każdy gram próbki dodać po 1 ml wody destylowanej lub wody zdemineralizowanej o równoważnej czystości lub, jeśli to konieczne, odpowiedniego rozpuszczalnika. (Uwaga: dodanie wody destylowanej lub zdemineralizowanej do jednorodnych środków spożywczych nie jest konieczne). Dodać do każdej ampułki odpowiednią objętość rozcieńczonego roztworu wzorcowego CV (5.1.2), zawierającego wzorzec wewnętrzny (3.3), jeśli to konieczne, tak aby stężenia CV dodanego do ampułek wynosiły: 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040 i 0,050 itd. mg/kg środka spożywczego. Upewnić się, że całkowita objętość DMA lub DMA zawierającego wzorzec wewnętrzny (3.3) w każdej ampułce jest taka sama. Ilość rozcieńczonego roztworu wzorcowego CV (5.1.2) i dodanego DMA, jeśli został wykorzystany, musi być taka, aby stosunek całkowitej objętości (µl) tych roztworów do ilości g) środka spożywczego umieszczonego w ampułkach był możliwie najniższy i nie większy niż pięć, i taki sam w każdej ampułce. Zamknąć ampułki i postępować na mocy opisu podanego na mocy ppkt 5.4.

5.4. **Oznaczenia chromatograficzne**

5.4.1. Wstrząsnąć ampułką, unikając kontaktu cieczy z zamknięciem (4.4), tak aby otrzymać możliwie jak najbardziej jednorodny roztwór lub zawiesinę próbki środka spożywczego.

5.4.2. Umieścić wszystkie zamknięte ampułki (5.2 i 5.3) w łaźni wodnej w temperaturze 60 ± 1 °C na dwie godziny do uzyskania równowagi. Ponownie wstrząsnąć, jeśli to konieczne.

5.4.3. Pobrać próbkę z przestrzeni ponad cieczą w ampułce. W przypadku stosowania ręcznej metody pobierania próbek należy postarać się, aby próbki były jak najbardziej do siebie podobne (4.4). W szczególności strzykawka musi być ogrzana do temperatury próbki. Zmierzyć powierzchnię (lub wysokość) pików odnoszących się do CV i wzorca wewnętrznego, jeżeli jest stosowany.

5.4.4. Sporządzić wykres, na którym wartość rzędnej odpowiada powierzchni (lub wysokości pików CV lub stosunkowi powierzchni/wysokości pików CV do powierzchni/wysokości pików wzorca wewnętrznego; wartości odciętej odpowiadają ilościom dodanego CV (mg) w odniesieniu do odważonych ilości próbek środka spożywczego w każdej ampułce (kg). Zaznaczyć na wykresie punkt przecięcia z osią odciętych. Otrzymana w ten sposób wartość odpowiada stężeniu CV w badanej próbce środka spożywczego.

5.4.5. W odpowiedni sposób usunąć z kolumny nadmiar DMA (4.3), gdy tylko na chromatogramie pokażą się piki DMA.

6. WYNIKI

Ilość uwalnianego CV z materiałów i wyrobów do badanego środka spożywczego, wyrażona w mg/kg, powinna być średnią z dwóch oznaczeń (5.4), pod warunkiem że spełnione jest kryterium powtarzalności w pkt 8.

7. POTWIERDZENIE OBECNOŚCI CV

W przypadkach gdy ilość uwalnianego CV z materiałów i wyrobów do środków spożywczych, obliczona na mocy pkt 6, przekracza kryterium określone w art. 2 ust. 2 dyrektywy Rady 78/142/EWG z dnia 30 stycznia 1978 r., wartości uzyskane w każdym z dwóch pomiarów (5.4) muszą być potwierdzone w jeden z trzech sposobów:

i) używając przynajmniej jednej innej kolumny (4.3) z fazą stacjonarną o innej polarności. Niniejszą procedurę należy powtarzać aż do uzyskania chromatogramu bez oznak nakładania się pików CV i/lub wzorca wewnętrznego ze składnikami próbki środka spożywczego,

ii) przy użyciu innych detektorów, np. mikroelektrolitycznego detektora przewodności [1],

iii) korzystając ze spektometrii masowej; w tym przypadku jeśli jony cząsteczkowe o podobnych masach (m/e) 62 i 64 są wykrywane w stosunku 3:1, z dużym prawdopodobieństwem można uznać to za potwierdzenie obecności CV. W razie wątpliwości należy sprawdzić całe widmo masowe.

[1] Patrz: Journal of Chromatographic Science (t. 12), marzec 1974 r., str. 152.

8. POWTARZALNOŚĆ

Różnice między wynikami dwóch oznaczeń (5.4) tej samej próbki, wykonanych jednocześnie lub w krótkich odstępach czasu przez tego samego analityka, w tych samych warunkach, nie mogą przekraczać 0,003 mg CV/kg środka spożywczego.