

31981L0432

24.6.1981

JURNALUL OFICIAL AL COMUNITĂȚILOR EUROPENE

L 167/6

DIRECTIVA COMISIEI
din 29 aprilie 1981
de stabilire a metodei comunitare de analiză pentru controlul oficial al clorurii de vinil eliberate de
materiale și obiecte în alimente

(81/432/CEE)

COMISIA COMUNITĂȚILOR EUROPENE,

ADOPTĂ PREZENTA DIRECTIVĂ:

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 alimentele ⁽¹⁾, în special articolul 3,

întrucât articolul 2 din Directiva 78/142/CEE prevede că materialele și obiectele nu trebuie să transfere alimentelor cu care vin în contact sau cu care au fost în contact clorură de vinil detectabilă printr-o metodă care are o limită de detectare de 0,01 mg/kg și întrucât articolul 3 prevede că această limită trebuie să fie controlată printr-o metodă comunitară de analiză;

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 măsura prevăzută de prezenta directivă este conformă cu avizul Comitetului permanent pentru produsele alimentare,

Articolul 1

Analiza necesară efectuării controlului oficial al clorurii de vinil eliberate de materiale și obiecte în alimente se realizează în conformitate cu metoda descrisă în anexa la prezenta directivă.

Articolul 2

Statele membre pun în aplicare actele cu putere de lege și actele administrative necesare pentru a se conforma prezentei directive până la 1 octombrie 1982. Statele membre informează de îndată Comisia cu privire la aceasta.

Articolul 3

Prezenta directivă se adresează statelor membre.

Adoptată la Bruxelles, 29 aprilie 1981.

Pentru Comisie

Karl-Heinz NARJES

Membru al Comisiei

⁽¹⁾ JO L 44, 15.2.1978, p. 15.

ANEXĂ

DETERMINAREA CLORURII DE VINIL ELIBERATE DE MATERIALE ȘI OBIECTE ÎN ALIMENTE

1. SCOPUL ȘI DOMENIUL DE APLICARE

Metoda determină concentrația clorurii de vinil în alimente.

2. PRINCIPIUL

Concentrația clorurii de vinil (CV) în alimente se determină prin cromatografie în fază gazoasă utilizându-se metoda „headspace”.

3. REACTIVII

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

3.2. N,N-dimetilacetamidă (DMA), fără impurități, care are același timp de retenție ca și CV sau 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.

3.4. Apă distilată sau apă demineralizată de puritate echivalentă.

4. APARATURA

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 „headspace” 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 ale etalonului intern, dacă este utilizat.

În plus, sistemul combinat 4.2 și 4.3 trebuie să permită ca semnalul obținut cu o soluție ce conține 0,005 mg CV/l DMA sau 0,005 mg 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 „headspace” 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. Micro-seringi.

4.6. Seringi etanșe la gaz pentru prelevarea manuală de probe din „headspace”.

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 temperatura 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 în decursul întregii proceduri.

5.1. Prepararea soluției etalon de CV (soluția A)

5.1.1. Soluția 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 de prevenire a pierderii de DMA. Se recântărește cu o precizie de 0,1 mg. Se așteaptă două ore pentru a se ajunge la echilibru. Dacă se utilizează un etalon intern, atunci acesta se adaugă astfel încât concentrația sa în soluția etalon concentrată de CV să fie aceeași cu cea a soluției etalon intern preparate la punctul 3.3. Soluția etalon se păstrează într-un refrigerat.

5.1.2. Prepararea soluției etalon diluate de CV

Se ia o cantitate cântărită din soluția etalon concentrată de CV (5.1.1) și se diluează cu DMA (3.2) sau cu soluție etalon intern (3.3), până se obține un volum sau o greutate cunoscută. Concentrația soluției etalon diluate astfel obținute (soluție A) se exprimă în mg/l sau respectiv în mg/kg.

5.1.3. Pregătirea curbei de etalonare cu soluție A

NB:

Curba trebuie să cuprindă cel puțin șapte perechi de puncte.

Repetabilitatea răspunsurilor ⁽¹⁾ trebuie să fie mai mică de 0,002 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 să fie 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 ≥ 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 calculează astfel:

$$\frac{s}{\bar{y}} \leq 0.07$$

⁽¹⁾ A se vedea recomandarea ISO DIS 5725: 1977.

unde:

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

și:

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

unde:

y_i = fiecare răspuns măsurat individual;

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

$n = \geq 14$.

Se prepară două serii de câte cel puțin șapte eprubete (4.4). În fiecare eprubetă se adaugă volume de soluție etalon diluată de CV (5.1.2) și DMA (3.2) sau soluție etalon intern în DMA (3.3) astfel încât concentrația finală de CV a soluțiilor duplicat să fie aproximativ egală cu 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 etc. mg/l sau mg/kg de DMA și toate eprubetele să conțină același volum de soluție. Cantitatea de soluție etalon diluată de CV (5.1.2) trebuie să fie astfel încât proporția dintre volumul total (μl) de soluție de CV adăugată și cantitatea (g sau ml) de DMA sau soluție etalon intern (3.3) nu depășește valoarea cinci. Se închid etanș eprubetele și se procedează în conformitate cu punctele 5.4.2, 5.4.3 și 5.4.5. Se alcătuieste 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.

5.2. Validarea preparării soluțiilor etalon obținute la punctul 5.1

5.2.1. Prepararea unei a doua soluții etalon de CV (soluție B)

Se repetă procedura descrisă la punctele 5.1.1 și 5.1.2 pentru a se obține o a doua soluție etalon diluată, în acest caz, cu o concentrație aproximativ egală cu 0,02 mg CV/l sau 0,02 mg CV/kg de DMA sau soluție etalon intern. Se adaugă această soluție la cele două eprubete (4.4). Se etanșează eprubetele și se procedează în conformitate cu punctele 5.4.2, 5.4.3 și 5.4.5.

5.2.2. Validarea soluției A

Dacă media celor două determinări cromatografice în fază gazoasă aferente soluției B (5.2.1) nu diferă cu mai mult de 5 % față de punctul corespundent al curbei de etalonare obținute la punctul 5.1.3, soluția A este validată. Dacă diferența este mai mare de 5 %, se renunță la toate soluțiile obținute la punctele 5.1 și 5.2 și se reia procedura de la început.

5.3. Pregătirea curbei „adiționale”

NB:

Curba trebuie să cuprindă cel puțin șapte perechi de puncte.

Curba trebuie să fie calculată pornind de la aceste puncte prin tehnica celor mai mici pătrate (5.1.3 al treilea paragraf).

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 (5.1.3 al patrulea paragraf).

5.3.1. Pregătirea probei

Proba din alimentul care urmează a fi analizat trebuie să fie reprezentativă pentru alimentul prezentat pentru analiză. De aceea, înainte de prelevarea probei, alimentul trebuie să fie amestecat sau tăiat în bucățele mici și amestecat.

5.3.2. Mod de lucru

Se pregătesc două serii de câte cel puțin șapte eprubete (4.4). În fiecare eprubetă se adaugă o cantitate, nu mai mică de 5 g, din proba obținută pentru alimentul investigat (5.3.1). Se asigură adăugarea unei cantități egale pentru fiecare eprubetă. Eprubeta se închide etanș imediat. Se adaugă în fiecare eprubetă pentru fiecare gram de probă 1 ml, preferabil de apă distilată, sau apă demineralizată de o puritate cel puțin echivalentă sau, dacă este necesar, un solvent corespunzător. (Notă: pentru alimentele omogene, nu este necesar a se adăuga apă distilată sau demineralizată). În fiecare eprubetă se adaugă volume de soluție etalon diluată de CV (5.1.2), care conține etalonul intern (3.3), dacă se consideră necesar, astfel încât concentrația de CV adăugată în eprubete este egală cu 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040 și 0,050 etc. mg/kg de alimente. Se asigură că volumul total de DMA sau de DMA cu conținut de etalon intern (3.3) este același în fiecare eprubetă. Cantitatea de soluție etalon diluată de CV (5.1.2) și de surplus de DMA, dacă este folosită, trebuie să fie astfel încât proporția dintre volumul total (μl) al acestor soluții și cantitatea (g) de aliment existent în eprubetă să fie cât mai mică posibil, dar să nu depășească valoarea cinci și să fie aceeași în toate eprubetele. Se închid etanș eprubetele și se procedează în conformitate cu punctul 5.4.

5.4. Determinările cromatografice în fază gazoasă

- 5.4.1. 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 aliment.
- 5.4.2. Pentru a se asigura atingerea echilibrului, toate eprubetele închise etanș (5.2 și 5.3) se pun într-o baie de apă timp de două ore, la o temperatură de $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dacă este necesar, se agită din nou.
- 5.4.3. Se prelevează o probă din „headspace” în eprubetă. Dacă se folosesc tehnici manuale de prelevare a probelor, trebuie să se aibă grijă să se obțină o probă reproductibilă (4.4), în special seringă trebuie să fie anterior încălzită până la temperatura probei. Se măsoară suprafața (sau înălțimea) picurilor aferente CV și etalonului intern, dacă este utilizat.
- 5.4.4. Se alcătuieste un grafic în care valorile de pe ordonată arată suprafețele (sau înălțimile) picurilor de CV sau raportul acestor suprafețe (sau înălțimi) cu suprafețele (sau înălțimile) picurilor etalonului intern și valorile de pe abscisă arată cantitățile de CV adăugate (mg) aferente cantităților de probă de aliment cântărite pentru fiecare eprubetă (kg). Se determină punctele de intersecție cu abscisa graficului. Valoarea astfel obținută reprezintă concentrația de CV în proba de aliment investigat.
- 5.4.5. De îndată ce picurile de DMA apar pe cromatogramă, se elimină din coloană (4.3) excesul de DMA, utilizându-se o metodă adecvată.

6. REZULTATELE

CV eliberată de materiale și obiecte în alimentele investigate exprimată în mg/kg se definește ca medie a celor două determinări (5.4), cu condiția respectării criteriului de repetabilitate de la punctul 8.

7. CONFIRMAREA PREZENȚEI CV

În cazurile în care CV eliberată de materiale și obiecte în alimente calculată în conformitate cu punctul 6 depășește limita stabilită la articolul 2 alineatul (2) din Directiva 78/142/CEE a Consiliului din 30 ianuarie 1978, valorile obținute la fiecare dintre cele două determinări (5.4) trebuie confirmate prin una dintre următoarele trei metode:

- (i) 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 aliment;
- (ii) prin utilizarea altor detectori, de exemplu detector de conductivitate microelectrolitic ⁽¹⁾;
- (iii) 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.

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

8. REPETABILITATEA

Diferența între rezultatele celor două determinări (5.4) simultan efectuate sau efectuate într-o succesiune rapidă pe aceeași probă, de către același analist, în aceleași condiții, nu trebuie să depășească 0,003 mg CV/kg de aliment.
