

ДИРЕКТИВА НА КОМИСИЯТА

от 29 април 1981 година

относно определяне на общностен метод за анализ за официален контрол на винилхлорид, отделян в храните от материали и предмети

(81/432/ЕИО)

КОМИСИЯТА НА ЕВРОПЕЙСКИТЕ ОБЩНОСТИ,

като взе предвид Договора за създаване на Европейската икономическа общност,

като взе предвид Директива 78/142/ЕИО на Съвета от 30 януари 1978 г. относно сближаване на законодателствата на държавите-членки по отношение на материалите и предметите, които съдържат винилхлориден мономер и са предназначени да влизат в контакт с храни¹, и по-специално член 3,

като взе предвид, че член 2 от Директива 78/142/ЕИО определя, че такива материали и предмети не трябва да прехвърлят върху храните, които се намират в тях, или които са поставени в контакт с такива материали и предмети, никакъв винилхлорид, който може да бъде определен посредством метод с граници на определяне 0,01 мг/кг, и че член 3 постановява, че тази граница трябва да бъде контролирана посредством метода за анализ на Общността;

като има предвид, че въз основа на серия от съвместни междулабораторни изследвания, е доказано, че описаният в приложението метод е достатъчно точен и възпроизводим, за да бъде приет като метод на Общността;

като има предвид, че мярката, предвидена в настоящата директива, е в съответствие със становището на Постоянния комитет по храните,

ПРИЕ НАСТОЯЩАТА ДИРЕКТИВА:

Член 1

Анализът, необходим за официален контрол на винилхлорид, отделян от материали и предмети в храните, се извършва в съответствие с метода, описан в приложението към настоящата директива.

¹ ОВ L 44, 15. 2. 1978 г., стр. 15.

Член 2

Държавите-членки приемат необходимите закони, подзаконови и административни разпоредби за спазване на настоящата директива най-късно до 1 октомври 1982 г. Те незабавно уведомяват Комисията за това.

Член 3

Адресати на настоящата директива са държавите-членки.

Съставено в Брюксел на 29 април 1981 година.

За Комисията

Karl-Heinz NARJES

Член на Комисията

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ВИНИЛХЛОРИД, ОСВОБОЖДАВАН ОТ МАТЕРИАЛИ И ПРЕДМЕТИ В ХРАНИТЕЛНИ ПРОДУКТИ

1. ОБХВАТ И СФЕРА НА ПРИЛОЖЕНИЕ

Методът позволява да се определи съдържанието на винилхлорид в храните.

2. ПРИНЦИП

Нивото на винилхлорид (ВХ) в храните се определя посредством газова хроматография, като се използва метода на парофазен анализ „(head Space)“.

3. РЕАКТИВИ

- 3.1. Винилхлорид (ВХ) с чистота по-голяма от 99,5 % (обем/обем).
- 3.2. N,N-диметилацетамид (ДМА), без никакви примеси, които могат да са със същото време на задържане както ВХ или като вътрешния стандарт (3.3) при условията на изпитването.
- 3.3. Диетилов етер или 2-цис-бутен, в ДМА (3.2) като разтвор за вътрешен стандарт. Тези вътрешни стандарти не трябва да съдържат никакви примеси със същото време на задържане както ВХ при условията на изпитването.
- 3.4. Дестилирана вода или деминерализирана вода с еквивалентна чистота.

4. АПАРАТУРА

NB:

Посочват се единствено инструментите или компонентите на апаратури от специален вид, които отговарят на специални спецификации. Приема се, че са налице обичайната лабораторна апаратура и оборудване.

- 4.1. Газов хроматограф, оборудван с автоматично устройство за вземане на проби за парофазен анализ или с устройство за ръчно инжектиране на пробите.
- 4.2. Пламъчно-йонизационен детектор или други детектори, упоменати в точка 7.
- 4.3. Газ-хроматографска колона.
Колоната трябва да позволява разделяне на пиковете на въздуха, ВХ и вътрешния стандарт, ако се използва такъв.
Освен това, комбинираната от точки 4.2 и 4.3 система трябва да позволява сигналът, получен с разтвор, който съдържа 0,005 мг ВХ/литър ДМА или 0,005 мг ВХ/кг ДМА, да бъде равен най-малко на пет пъти фоновия шум.
- 4.4. Флакони или епруветки за проби, оборудвани с прегради от силиконов или бутилов каучук.
Когато се използват ръчни техники за изследване на проби, вземането на проби за парофазен анализ със спринцовка може да предизвика образуването на частичен вакуум вътре във флакона или епруветката.
Следователно, при ръчно вземане на проби, когато флаконите не са

- херметизирани преди вземане на пробата, се препоръчва употребата на големи флакони.
- 4.5. Микроспринцовки.
 - 4.6. Непропускащи газ спринцовки за ръчно вземане на проби за парофазен анализ.
 - 4.7. Аналитична везна с точност до 0,1 мг.

5. ПРОЦЕДУРА

ВНИМАНИЕ: ВХ е опасна газова субстанция при температура на околната среда, следователно, приготвянето на разтвор трябва да става добре вентилирана камина.

NB:

Вземат се всички необходими предпазни мерки, за да се предотврати всякаква загуба на ВХ или ДМА.

Когато се използва ръчни техники за вземане на проби, трябва да се употребява вътрешен стандарт (3.3).

Когато се използва вътрешен стандарт, по време на цялата процедура трябва да се използва един и същ разтвор.

5.1. Приготвяне на стандартен разтвор на ВХ (разтвор А)

5.1.1. Концентриран стандартен разтвор на ВХ, приблизително 2000 мг/кг

Претегля се, с точност до 0,1 мг, подходящ стъклен съд; в този съд се поставя определено количество (например 50 мл) ДМА (3.2). Претегля се отново. Към ДМА се добавя определено количество (например 0,1 г) ВХ (3.1) в течна или газообразна форма, като се инжектира бавно върху ДМА. ВХ може и да бъде добавен и посредством продухване в ДМА, при условие че се използва устройство, предотвратяващо загубата на ДМА. Претегля се отново с точност до 0,1 мг. Изчаква се 2 часа, за да се постигне равновесие. Ако трябва да се използва вътрешен стандарт, се добавя вътрешен стандарт така, че концентрацията му в концентрирания стандартен разтвор на ВХ да е същата както в разтвора на вътрешен стандарт, приготвен в точка 3.3. Стандартният разтвор се съхранява в хладилник.

5.1.2. Приготвяне на разреден стандартен разтвор на ВХ

Взема се претеглено количество концентриран стандартен разтвор на ВХ (5.1.1) и се разрежда до известен обем или тегло с ДМА (3.2) или с вътрешен стандартен разтвор (3.3). Концентрацията на получения разреден стандартен разтвор (разтвор А) се изразява съответно в мг/л или мг/кг.

5.1.3. Подготвяне на калибровъчна крива с помощта на разтвор А

NB:

Кривата трябва да включва най-малко седем двойки от точки,

повторяемостта на отговорите² трябва да бъде по-ниска 0,002 мг ВХ/л или кг ДМА.

Кривата трябва да бъде изчислена от тези точки по метода на най-малките квадрати, т.е. регресионната линия трябва да бъде изчислена, като се използва следното уравнение:

$$y = a_1x + a_0$$

където:

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

и:

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

където:

y = височината или площта на пикетите при всяко отделно определяне;

x = съответната концентрация по регресионната линия;

n = брой на извършените определяния (n ≥ 14)

Кривата трябва да бъде линейна, т.е. стандартното отклонение (s) на разликите между измерените отговори (y_i) и съответната стойност на отговорите, изчислена от регресионната линия (z_i), разделена на средната стойност ($\bar{y}$) на всички измерени отговори, не трябва да превишава 0,07.

Това се изчислява от:

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

където:

и:

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

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

където:

y_i = всеки отделен измерен отговор;

z_i = съответната стойност на отговора (y_i) по изчислената регресионна линия;

² Виж препоръка ISO DIS 5725:1977 г.

$n \geq 14$.

Приготвят се две серии от най-малко седем флакона (4.4). Към всеки флакон се добавят обеми разреден стандартен разтвор на ВХ (5.1.2) и ДМА (3.2) или вътрешен стандартен разтвор в ДМА (3.3), така че крайната концентрация на ВХ в двойките разтвори да бъде приблизително равна на 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 и т.н. мг/л или мг/кг ДМА и всеки флакон съдържа един и същ обем разтвор. Количеството разреден стандартен разтвор на ВХ (5.1.2) трябва да бъде такова, че съотношението между общия обем (мкл) на добавения разтвор на ВХ и количеството (г или мл) ДМА, или вътрешен стандартен разтвор (3.3) да не превишава 5. Флаконите се запечатват и се процедира съгласно точки 5.4.2, 5.4.3 и 5.4.5. Построява се графика, в която стойностите по ординатата показват площите (или височините) на пиковите на ВХ на двойките разтвори или съотношението на тези площи (или височини) към тези на съответните пикове на вътрешния стандарт, а по абсцисата стойностите показват концентрациите на ВХ на двойките разтвори.

5.2. Валидиране на приготвянето на стандартни разтвори, получени в точка 5.1

5.2.1. Приготвяне на втори стандартен разтвор на ВХ (разтвор В)

Повторете процедурата, описана в точки 5.1.1 и 5.1.2, за да получите втори разреден стандартен разтвор с концентрация, в този случай, приблизително равна на 0,02 мг ВХ/л или 0,02 мг ВХ/кг ДМА или вътрешен стандартен разтвор. Този разтвор се добавя в два флакона (4.4). Флаконите се запечатват и се продължава съгласно указанията в точки 5.4.2, 5.4.3 и 5.4.5.

5.2.2. Валидиране на разтвор А

Ако средната стойност от две газ-хроматографски определяния, отнасящи се до разтвор В (5.2.1), не се различава с повече от 5 % от съответната точка по кривата на реакция, получена в точка 5.1.3, разтвор А е валидиран. Ако разликата е по-голяма от 5 %, се отхвърлят всички разтвори, получени в точки 5.1 и 5.2, и процедурата се започва отначало.

5.3. Построяване крива на „добавяне“

NB:

кривата трябва да включва най-малко седем двойки точки,
кривата трябва да бъде изчислена от тези точки по метода на най-малките квадрати (5.1.3, трето тире),
кривата трябва да бъде линейна, т.е. стандартното отклонение(я) на разликите между измерените отговори (y_i) и съответната стойност на отговорите, изчислена по регресионната линия (z_i), разделена на средната стойност ($\bar{y}$) на всички измерени отговори не трябва да превишава 0,07 (5.1.3, четвърто тире).

5.3.1. Приготвяне на пробата

Пробата хранителен продукт за анализ трябва да бъде представителна за съответния представен за анализиране хранителен продукт. Следователно, хранителният продукт трябва да бъде размесен или разделен на малки парчета и да бъде разбъркан преди вземане на пробата.

5.3.2. Процедура

Пригответе две серии от най-малко седем флакона (4.4). Към всеки флакон се добавя проба от изследвания хранителен продукт в количество, което е не по-малко от 5 г (5.3.1). Следи се към всеки флакон да е добавено еднакво количество. Флаконът се затваря незабавно. Към всеки флакон, за всеки грам проба, се добавя по 1 мл вода, за предпочитане дестилирана, или деминерализирана с най-малко еквивалентна чистота или, ако е необходимо, подходящ разтворител. (Забележка: за хомогенни храни добавянето на дестилирана или деминерализирана вода не е необходимо.) Към всеки флакон се добавят обеми разреден стандартен разтвор на ВХ (5.1.2), съдържащ вътрешен стандарт (3.3), ако това се счита за целесъобразно, така че концентрацията на добавения към флаконите ВХ да е равна на 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040 и 0,050 и т.н. мг/кг от храните. Следи се общият обем ДМА или съдържащия ДМА вътрешен стандарт (3.3) да е еднакъв във всеки флакон. Количеството на разредения стандартен разтвор на ВХ (5.1.2) и допълнителният ДМА, където е използван, трябва да бъде такова, че съотношението между общия обем (мкл) на тези разтвори и количеството (г) хранителен продукт, съдържащи се във флакона, да бъде колкото е възможно по-малко, но не по-голямо от пет, и едно и също във всички флакони. Флаконите се запечатват и се продължава съгласно указанията в точка 5.4.

5.4. Газ-хроматографски определяния

- 5.4.1. Флаконите се разклащат като се избягва контакт между съдържащата се течност и преградата (4.4), за да се получат колкото е възможно по-хомогенни разтвор или суспензия на пробите материал или предмет (5.5).
- 5.4.2. Всички запечатани флакони (5.3, 5.4 и 5.5) се поставят на водна баня за два часа при $60^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$, за да се постигне равновесие. Ако е необходимо, се разклаща отново.
- 5.4.3. Взема се проба за парофазен анализ от флакона. Когато се използва ръчна техника за вземане на пробите, трябва да се следи за получаването на възпроизводим проба (виж точка 4.4); спринцовката, по-специално, трябва да бъде предварително затоплена до температурата на пробата. Измерете площта (или височината) на пиковите, свързани с ВХ и вътрешния стандарт, ако е използван такъв
- 5.4.4. Построява се графика, в която стойността по ординатата показва площите (или височините) на пиковите на ВХ или съотношението на площите (или височините) на пиковите на ВХ към пиковите на вътрешния стандарт, а стойностите по абсцисата показват количествата добавен ВХ (мг) по отношение на количествата на пробите хранителен продукт, претеглени във всеки флакон (кг). Измерва се отсечката по абсцисата на графиката.

Получената по този начин стойност представлява концентрацията на ВХ в пробата изследван хранителен продукт.

5.4.5. Веднага след като на хроматограмата се появят пиковите на ДМА, от колоната (4.3) се отстранява излишния ДМА, посредством използване на подходящ метод.

6. РЕЗУЛТАТИ

Освободеният от материалите и артикулите в изследвания хранителен продукт ВХ, изразен в мг/кг, се определя като средната стойност от двете определяния (виж точка 5.4), при условие, че отговарят на критерия за повторяемост (виж точка 8)

7. ПОТВЪРЖДАВАНЕ НА ВХ

В случаите, когато освободеният от материали и продукти в хранителни продукти ВХ, изчислен по точка 6, превишава критерия в член 2, параграф 2 от Директива 78/142/ЕИО на Съвета от 30 януари 1978 г., стойностите, получени при всяко от двете определяния (5.4), трябва да бъдат потвърдени по един от трите начина:

- (i) чрез използване на най-малко една друга колона (4.3), която има стационарна фаза с различна полярност. Процедурата трябва да продължи докато бъде получена хроматограма без данни за наслагване на пиковите на ВХ и/или вътрешния стандарт със съставките на пробата хранителен продукт,
- (ii) чрез използване на други детектори, например микроелектролитен детектор на проводимост³.
- (iii) чрез използване на мас-спектрометрия; в този случай, ако молекулните йони с маси на изходните продукти (маса/заряд) 62 и 64 бъдат открити в съотношение 3:1, може да се счита с голяма вероятност, че е потвърдено наличието на ВХ. В случай на съмнение, трябва да бъде проверен целият мас спектър.

8. ПОВТАРЯЕМОСТ

Разликата между резултатите от две определяния (5.4), извършени едновременно или в бърза последователност върху една и съща проба, от един и същ лаборант, при едни и същи условия, не трябва да превишава 0,003 мг ВХ/кг хранителен продукт.

³ Виж *Списание за хроматография*, том 2, март 1974 г., стр. 152.