RICHTLINIE DER KOMMISSION

vom 8. Juli 1980

zur Festlegung gemeinschaftlicher Analysemethoden für die amtliche Prüfung des Gehalts an Vinylchlorid-Monomer in Materialien und Gegenständen, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen

(80/766/EWG)

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft,

gestützt auf die Richtlinie 78/142/EWG des Rates vom 30. Januar 1978 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Vinylchlorid-Monomer enthaltende Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen (1), insbesondere auf Artikel 3,

in Erwägung nachstehender Gründe:

Artikel 2 der Richtlinie 78/142/EWG bestimmt, daß Bedarfsgegenstände in 1 kg Enderzeugnis nicht mehr als 1 mg Vinylchlorid-Monomer enthalten dürfen. Die Einhaltung dieser Grenze ist nach Artikel 3 derselben Richtlinie durch eine gemeinschaftliche Analysemethode zu überwachen.

Ringuntersuchungen einer Reihe von Laboratorien haben gezeigt, daß die im Anhang beschriebene Methode hinreichend genau und wiederholbar ist, um als Methode der Gemeinschaft erlassen zu werden.

Die in dieser Richtlinie enthaltene Analysemethode entspricht der Stellungnahme des Ständigen Lebensmittelausschusses —

HAT FOLGENDE RICHTLINIE ERLASSEN:

Artikel 1

Die Mitgliedstaaten schreiben vor, daß die erforderlichen Analysen für die amtliche Nachprüfung des Gehalts an Vinylchlorid-Monomer in Materialien und Gegenständen, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, im Anhang „Bedarfsgegenstände" genannt, nach der im Anhang beschriebenen Methode durchgeführt werden.

Artikel 2

Die Mitgliedstaaten erlassen die erforderlichen Rechts- und Verwaltungsvorschriften, um dieser Richtlinie spätestens achtzehn Monate nach ihrer Bekanntgabe nachzukommen. Sie setzen die Kommission unverzüglich davon in Kenntnis.

Artikel 3

Diese Richtlinie ist an die Mitgliedstaaten gerichtet.

Brüssel, den 8. Juli 1980

Für die Kommission

Étienne DAVIGNON

Mitglied der Kommission

(1) ABl. Nr. L 44 vom 15. 2. 1978, S. 15.

ANHANG

BESTIMMUNG DES GEHALTS AN VINYLCHLORID-MONOMER IN BEDARFSGEGENSTÄNDEN

1. ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH

Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung des Gehalts an Vinylchlorid-Monomer in Bedarfsgegenständen.

2. PRINZIP

Der Gehalt an Vinylchlorid-Monomer in Bedarfsgegenständen wird mittels Gaschromatographie unter Verwendung der „head-space"-Technik nach Auflösung oder Suspendierung der Probe in N, N-Dimethylazetamid bestimmt.

3. REAGENZIEN

3.1. Vinylchlorid (VC), Reinheit mehr als 99,5 % (v/v);

3.2. N, N-Dimethylazetamid (DMA), frei von Beimengungen mit gleicher Retentionszeit wie VC oder der interne Standard (3.3) unter den Prüfbedingungen;

3.3. Diethyläther oder 2-cis-Buten in DMA (3.2) als interne Standardlösung. Die interne Standardlösung darf keine Beimengungen mit der gleichen Retentionszeit wie VC unter den Prüfbedingungen enthalten.

4. GERÄTE

Anmerkung:

Instrumente und Geräteteile werden nur dann vermerkt, wenn sie spezieller Art sind oder besondere Spezifikationen erfordern. Das Vorhandensein der üblichen Laborgeräte wird vorausgesetzt.

4.1. Gaschromatograph mit automatischer „head-space"-Vorrichtung oder einer Vorrichtung für manuelle Probeeingabe;

4.2. Flammionisationsdetektor oder andere unter 7 genannte Detektoren;

4.3. Gaschromatographiesäule. Die Säule muß den Luft-Peak, den VC-Peak und den Peak des internen Standards, falls ein solcher verwendet wird, vollständig trennen können.

Ferner muß die Kombination der Systeme nach 4.2 und 4.3 so beschaffen sein, daß das mit einer Lösung von 0,02 mg VC/Liter DMA oder 0,02 mg VC/kg DMA erhaltene Signal mindestens fünfmal so stark ist wie der Untergrund;

4.4. Fläschchen mit Septum aus Silicon oder Butylkautschuk für die Proben. Bei manuellen Verfahren kann die Probenahme im Lauftraum (head-space) mit Hilfe einer Spritze die Bildung eines Teilvakuums im Fläschchen zur Folge haben. Für manuelle Verfahren mit Fläschchen, die vor der Probenahme nicht unter Druck gesetzt worden sind, wird deshalb die Verwendung größerer Gläser empfohlen;

4.5. Mikro-Spritzen;

4.6. Gasdichte Spritzen für manuelle head-space-Probenahme;

4.7. Analysenwaage mit 0,1 mg Ablesegenauigkeit.

5. VERFAHREN

VORSICHT: VC ist ein gefährlicher Stoff und bei Raumtemperatur gasförmig; die Lösungen sollten deshalb in einem gut gelüfteten Abzugsschrank zubereitet werden.

Anmerkung:

— Verluste von VC oder DMA sind möglichst zu vermeiden.

— Bei manueller Probenahme sollte ein interner Standard (3.3) verwendet werden.

— Bei Verwendung eines internen Standards ist während des ganzen Verfahrens die gleiche Lösung zu verwenden.

5.1. **Herstellung der VC-Standardlösung (ca. 2 000 mg/kg)**

Ein passender Gasbehälter wird auf 0,1 mg genau gewogen und eine bestimmte Menge (z. B. 50 ml) DMA (3.2) eingefüllt. Man wiegt erneut. Man gibt flüssiges oder gasförmiges VC (3.1) in einer bestimmten Menge (z. B. 0,1 g) langsam zum DMA hinzu. Die Zugabe von VC kann auch durch Hineinspülen erfolgen, sofern eine Vorrichtung angewandt wird, mit der DMA-Verluste vermieden werden. Man wiegt nochmals auf 0,1 mg genau. Man wartet zur Einstellung des Gleichgewichts 2 Stunden ab. Die Standardlösung wird im Kühlschrank aufbewahrt.

5.2. **Herstellung der verdünnten VC-Standardlösung**

Man verdünnt eine eingewogene Menge konzentrierter VC-Standardlösung (5.1) mit DMA (3.2) oder interner Standardlösung (3.3) bis zu einem bekannten Volumen oder Gewicht. Die Konzentration der daraus resultierenden verdünnten Standardlösung wird in mg/l oder mg/kg angegeben.

5.3. **Festlegung der Eichkurve**

Anmerkung: — Die Kurve muß aus mindestens 7 Doppelbestimmungen ermittelt werden.

— Die Wiederholbarkeit des Meßwertes (1) muß unter 0,02 mg VC/l oder kg DMA liegen.

— Die Kurve wird nach den Punkten berechnet, die mit dem Verfahren der kleinsten Quadrate ermittelt werden, d. h. die Regressionsgerade wird mittels folgender Gleichung berechnet:

$$y = a_1 x + a_0$$

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

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

wo:
y = die Höhe oder Fläche des Peaks jeder einzelnen Bestimmung,
x = die entsprechende Konzentration auf der Regressionsgeraden,
n = Anzahl der durchgeführten Bestimmungen ($n \geq 14$).

— Die Kurve muß linear sein, d. h. die Standardabweichung (s) der Unterschiede zwischen den Meßwerten (y_i) und dem entsprechenden Wert der Regressionsgeraden (z_i), geteilt durch den Mittelwert ($\bar{y}$) aller Meßwerte, darf 0,07 nicht übersteigen.

Dies ist wie folgt zu berechnen: $\frac{s}{\bar{y}} \leq 0{,}07$

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

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

y_i = ein einzelner Meßwert,
z_i = der dem Meßwert (y_i) entsprechende Wert auf der Regressionsgeraden,
$n \geq 14$.

(1) Siehe Empfehlung ISO DIS 5 725: 1977.

Man stellt zwei Serien von je mindestens 7 Flächchen bereit (4.4). In jedes Fläschchen gibt man die notwendigen Mengen verdünnter VC-Standardlösung (5.2) und DMA (3.2) oder interne Standardlösung in DMA (3.3) damit die endgültige VC-Konzentration der doppelt hergestellten Lösungen ca. 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 usw. mg/l oder mg/kg DMA beträgt und alle Fläschchen dieselbe Menge des nach 5.5 zu verwendenden DMA enthalten. Fläschchen versiegeln und gemäß 5.6 fortfahren. Man stellt ein Diagramm her. Die Ordinate zeigt die Werte der Flächen (oder Höhen) der VC-Peaks der beiden Serien von je 7 Fläschchen oder das Verhältnis dieser Flächen (oder Höhen) zu denjenigen der entsprechenden Peaks des internen Standards. Die Abszisse zeigt die Werte der VC-Konzentrationen der beiden Serien von je 7 Fläschchen.

5.4. **Gültigkeitsprüfung der nach 5.1 und 5.2 hergestellten Standardlösung**

Man wiederholt das Verfahren nach 5.1 und 5.2, um eine zweite verdünnte Standardlösung mit einer Konzentration von 0,1 mg VC/l DMA oder interne Standardlösung zu erhalten. Der Mittelwert zweier gaschromatographischer Bestimmungen dieser Lösung darf nicht um mehr als 5 % vom entsprechenden Punkt der Eichkurve abweichen. Übersteigt der Unterschied 5 %, so sind alle nach 5.1, 5.2, 5.3 und 5.4 hergestellten Lösungen nicht annehmbar und das Verfahren ist neu zu beginnen.

5.5. **Vorbereitung der Proben von Bedarfsgegenständen**

Man stellt zwei Fläschchen (4.4) bereit. In jedes wägt man mindestens 200 mg (auf 0,1 mg genau) Probe aus einem einzelnen, zerkleinerten, zu untersuchenden Bedarfsgegenstand ein. Es muß versucht werden, in jedes Fläschchen die gleiche Menge zu geben. Die Fläschchen werden sofort verschlossen. Man gibt in jedes Fläschchen 10 ml oder 10 g DMA (3.2) oder 10 ml oder 10 g des internen Standards (3.3) je Gramm Probe hinzu. Man verschließt die Fläschchen und fährt gemäß 5.6 fort.

5.6. **Gaschromatographische Bestimmungen**

5.6.1. Man schüttelt die Fläschchen, wobei Berührungen zwischen Inhalt und Septum (4.4) zu vermeiden sind, um eine möglichst homogene Lösung oder Suspension der Probe des Bedarfsgegenstands (5.5) zu erhalten.

5.6.2. Alle verschlossenen Fläschchen (5.3, 5.4 und 5.5) werden während zwei Stunden bei 60 ° ± 1 °C ins Wasserbad zur Einstellung des Gleichgewichts gestellt. Man schüttelt erneut, sofern erforderlich.

5.6.3. Mann entnimmt eine Headspace-Probe aus dem Fläschchen. Bei manueller Probeentnahme ist darauf zu achten, daß diese reproduzierbar ist (siehe 4.4): insbesondere die Spritze ist auf die Temperatur der Probe vorzuwärmen. Man mißt die Fläche (oder Höhe) der dem VC entsprechenden und — falls benutzt — dem internen Standard entsprechenden Peaks.

5.6.4. Überschüssiges DMA ist mit einem geeigneten Verfahren aus der Säule (4.3) zu entfernen, sobald die DMA-Peaks auf dem Chromatogramm erscheinen.

6. BERECHNUNG DER ERGEBNISSE

6.1. Unbekannte Konzentrationen der beiden Probelösungen werden mittels Interpolation aufgrund der Eichkurve unter Berücksichtigung des internen Standards, falls verwendet, festgestellt. Der VC-Gehalt in jeder, der beiden Proben des zu prüfenden Bedarfsgegenstands ist nach folgender Formel zu berechnen:

$$X = \frac{C \times V}{M} 1000$$

wo:

X = VC-Konzentration in der Probe des Bedarfsgegenstandes in mg/kg,

C = VC-Konzentration im Fläschchen, die die Probe des Bedarfsgegenstands enthalten (siehe 5.5), in mg/l oder mg/kg,

V = DMA-Mengen oder -Masse im Fläschchen, die die Probe des Bedarfsgegenstands enthalten (siehe 5.5), in l oder kg,

M = Menge der Probe des Bedarfsgegenstands in g.

6.2. Die VC-Konzentration im geprüften Bedarfsgegenstand in Durchschnitt der beiden nach 6.1 bestimmten VC-Konzentrationen (mg/kg) unter der Voraussetzung, daß das Wiederholbarkeitskriterium (8) beachtet ist.

7. BESTÄTIGUNG DES VC-GEHALTS

Sofern der nach 6.2 errechnete VC-Gehalt der Bedarfsgegenstände die zulässige Höchstmenge übersteigt, so sind die Ergebnisse der Analysen der beiden Proben (5.6 und 6.1) nach einem der drei nachstehenden Verfahren zu bestätigen:

— Verwendung mindestens einer anderen Säule (4.3) mit einer stationären Phase mit verschiedener Polarität. Dieses Verfahren ist fortzusetzen, bis ein weiteres Chromatogramm erhalten wird, auf dem keine Überlappung von VC-Peak und/oder Peaks der internen Standardlösung mit den Komponenten der Probe des Bedarfsgegenstands festzustellen ist;

— Verwendung eines anderen Detektors, z. B. des Detektors zur Bestimmung der mikroelektrolytischen Leitfähigkeit (1);

— mittels Massenspektrometrie; wenn in diesem Fall Molekularionen mit den Massen (m/e) von 62 und 64 im Verhältnis von 3:1 gefunden werden, so kann dies mit hoher Wahrscheinlichkeit als Bestätigung des Vorhandenseins von VC betrachtet werden; im Zweifelsfalle ist das gesamte Massenspektrum zu prüfen.

8. WIEDERHOLBARKEIT

Die Differenz zwischen den Ergebnissen zweier Bestimmungen, die gleichzeitig oder unmittelbar nacheinander mit derselben Probe vom selben Untersucher und unter denselben Bedingungen durchgeführt worden sind, darf nicht unter 0,2 mg auf 1 kg der Probe betragen.

(1) Siehe Journal of Chromatographic Science, Vol. 12, März 1974, S. 152.