RICHTLIJN VAN DE COMMISSIE

van 8 juli 1980

tot vaststelling van de communautaire analysemethode voor de officiële controle van het gehalte aan vinylchloride-monomeer in materialen en voorwerpen die zijn bestemd om met levensmiddelen in aanraking te komen

(80/766/EEG)

DE COMMISSIE VAN DE EUROPESE GEMEENSCHAPPEN,

Gelet op het Verdrag tot oprichting van de Europese Economische Gemeenschap,

Gelet op Richtlijn 78/142/EEG van de Raad van 30 januari 1978 betreffende de onderlinge aanpassing van de wetgevingen der Lid-Staten inzake materialen en voorwerpen die vinylchloride-monomeer bevatten en bestemd zijn om met levensmiddelen in aanraking te komen [1], inzonderheid op artikel 3,

Overwegende dat artikel 2 van Richtlijn 78/142/EEG voorschrijft, dat de betrokken materialen en voorwerpen niet meer vinylchloride-monomeer mogen bevatten dan 1 mg per kg eindprodukt en dat volgens artikel 3 van die richtlijn deze grens moet worden gecontroleerd volgens een communautaire analysemethode;

Overwegende dat op grond van een aantal gemeenschappelijke rondzendonderzoekingen is gebleken dat de methode, beschreven in de bijlage, voldoende nauwkeurig en reproduceerbaar is om te worden aangenomen als een methode van de Gemeenschap;

Overwegende dat de in deze richtlijn vervatte maatregelen in overeenstemming zijn met het advies van het Permanent Comité voor levensmiddelen,

HEEFT DE VOLGENDE RICHTLIJN VASTGESTELD:

Artikel 1

De Lid-Staten schrijven voor, dat de analyse die noodzakelijk is voor de officiële controle van het gehalte aan vinylchloride-monomeer in materialen en voorwerpen die zijn bestemd om met levensmiddelen in aanraking te komen — in de bijlage te noemen „materialen en voorwerpen" — wordt verricht volgens de methode die in de bijlage is beschreven.

Artikel 2

De Lid-Staten doen de nodige wettelijke en bestuursrechtelijke bepalingen in werking treden om uiterlijk 18 maanden na kennisgeving van deze richtlijn eraan te voldoen. Zij stellen de Commissie daarvan onverwijld in kennis.

Artikel 3

Deze richtlijn is gericht tot de Lid-Staten.

Gedaan te Brussel, 8 juli 1980.

Voor de Commissie

Étienne DAVIGNON

Lid van de Commissie

[1] PB nr. L 44 van 15. 2. 1978, blz. 15.

BIJLAGE

BEPALING VAN HET GEHALTE AAN VINYLCHLORIDE-MONOMEER IN MATERIALEN EN VOORWERPEN

1. DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode bepaalt het gehalte aan vinylchloride-monomeer in materialen en voorwerpen.

2. BEGINSEL

Het gehalte aan vinylchloride(VC)-monomeer in materialen en voorwerpen wordt bepaald door middel van gaschromatografie volgens de „topgas"-methode na oplossing of suspensie van het monster in N,N-dimethylacetamide.

3. Reagentia

3.1. Vinylchloride (VC), meer dan 99,5 % zuiver.

3.2. N,N-dimethylacetamide-(DMA) vrij van verontreinigingen met dezelfde chromatografische retentietijd als VC of als de interne standaard (3.3) onder de omstandigheden waarin de proef wordt verricht.

3.3. Diëthylether of cis-2-buteen in DMA (3.2) als interne standaardoplossing. Deze interne standaardoplossingen mogen geen verontreinigingen bevatten met dezelfde chromatografische retentietijd als VC onder de omstandigheden waarin de proef wordt verricht.

4. APPARATUUR

NB:

Alleen speciale instrumenten en apparaten en die welke bijzondere specificaties vereisen zijn aangegeven. Gewone laboratoriumapparatuur wordt aanwezig geacht.

4.1. Gaschromatograaf met een automatische inrichting om monsters van de damp boven de vloeistof (head space) te nemen dan wel voor het manueel injecteren van een monster.

4.2. Vlamionisatiedetector of de andere detectoren vermeld in punt 7.

4.3. Gaschromatografiekolom.
De kolom moet de scheiding mogelijk maken van de luchtpiek, de VC-piek (5.2.) en de piek van de interne standaard, indien deze wordt gebruikt.

Voorts moet het gecombineerde systeem van 4.2 en 4.3 mogelijk maken, dat het signaal, dat wordt verkregen met een oplossing die 0,02 mg VC/1 DMA of 0,2 mg VC/kg DMA bevat, gelijk is aan vijfmaal de ruis.

4.4. Monsterflesjes of -kolven met een septum van siliconen of butylrubber.
Bij monsterneming met de hand kan het nemen van monsters van de damp boven de vloeistof (head space) met een injectiespuit resulteren in het ontstaan van een gedeeltelijk vacuum in het flesje of de kolf. Voor manuele technieken, waarbij de flesjes voor het ontnemen van de monsters niet onder druk zijn gebracht, is derhalve het gebruik van grote kolven aanbevolen.

4.5. Microspuitjes.

4.6. Gasdichte injectiespuiten voor het manueel nemen van monsters van de damp boven de vloeistof (head space).

4.7. Analytische balans met een gevoeligheid van ten minste 0,1 mg.

5. WERKWIJZE

WAARSCHUWING: VC is een gevaarlijke stof en een gas bij kamertemperatuur. Oplossingen dus alleen bereiden in een goed geventileerde zuurkast.

NB:

— Laat geen VC of DMA verdampen.

— Bij monsterneming met de hand is het gebruik van een interne standaard (3.3) ten zeerste aanbevolen.

— Gebruik bij toepassing van een interne standaard dezelfde oplossing voor de hele proef.

5.1. **Bereiding van de geconcentreerde standaardoplossing van VC ((circa 2 000 mg/kg)**

Weeg tot op 0,1 mg nauwkeurig een geschikte glazen kolf. Giet (b. v. 50 ml) DMA (3.2) in het gewogen vat. Weeg opnieuw. Voeg (b. v. 0,1 g) vloeibaar of gasvorming VC (3.1) aan het DMA toe, waarbij het VC langzaam op het DMA wordt geïnjecteerd. Men kan het VC ook door het DMA leiden, maar dan moet men een inrichting gebruiken waarmede DMA-verlies wordt voorkomen. Weeg weer tot op 0,1 mg nauwkeurig en wacht twee uur om het evenwicht te bereiken. Bewaar de standaardoplossing in de koelkast.

5.2. **Bereiding van de verdunde standaardoplossing van VC**

Neem een gewogen boeveelheid van de geconcentreerde standaardoplossing van VC (5.1) en verdun tot een bekend volume of gewicht met DMA (3.2) of interne standaardoplossing (3.3). Het gehalte van de aldus bereide verdunde standaardoplossing wordt respectievelijk opgegeven in mg/l of mg/kg.

5.3. **Bereiding van de ijkcurve**

NB: — De curve moet uit ten minste zeven paar punten bestaan.

— De herhaalbaarheid van de responsen [1] moet lager zijn dan 0,02 mg VC/l of kg DMA.

— De curve moet vanuit deze punten worden berekend volgens de kleinste kwadratenmethode, d. w. z. de regressielijn moet met behulp van de volgende vergelijking berekend worden:

$$y = a_1 x + a_0$$

hierin is: $a_1 = \dfrac{n\sum xy - (\sum x)\cdot(\sum y)}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$

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

waarbij
y = de hoogte of oppervlakte in iedere enkele bepaling,
x = de bijhorende concentratie op de regressielijn,
n = aantaal uitgevoerde bepalingen ($n \leq 14$),

— De curve moet lineair zijn, d. w. z. de standaardafwijking (s) van de verschillen tussen de gemeten responsen (y_i) en de corresponderende waarde van de responsen berekend van de regressielijn (z_i) gedeeld door de gemiddelde waarde ($\bar{y}$) van al de gemeten responsen mag niet meer bedragen dan 0,07.

Dit moet worden berekend uit: $\dfrac{s}{\bar{y}} \leq$

hierin is: $s = \sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - z_i)^2}{n-1}}$

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

waarbij:
y_i = elk individueel gemeten respons,
z_i = de corresponderende waarde van de responsen (y_i) op de berekende regressielijn,
$n \leq 14$.

---

(1) Zie aanbeveling ISO DIS 5725: 1977.

Bereid twee series van zeven flesjes (4.4). Voeg aan ieder flesje zodanige volumes verdunde standaardoplossing van VC (5.2) en DMA (3.2) of interne standaardoplossing in DMA (3.3) toe dat uiteindelijk VC-concentraties in de duplicaatoplossingen worden verkregen van circa 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 en dat alle flesjes dezelfde hoeveelheid DMA bevatten, die in punt 5.5 zal worden gebruikt. Sluit de flesjes hermetisch af en volg verder de werkwijze die is beschreven onder de punten 5.6.1, 5.6.3 en 5.6.4. Maak een diagram met op de ordinaat de waarden van de gebieden (of hoogten) van de VC-pieken van de zeven duplicaatoplossingen of de verhouding tussen deze gebieden (of hoogten) en diegene die betrekking hebben op de pieken van interne standaard, en op de abscis de waarden van de VC-concentratie van de duplicaat-oplossingen.

5.4. **Validatie van de bereiding van de in de punten 5.1 en 5.2 verkregen standaardoplossingen**

Herhaal de bewerkingen bedoeld in de punten 5.1 en 5.2 ten einde een tweede verdunde standaardoplossing met een concentratie van 0,1 mg VC/1 of mg/kg DMA of interne standaardoplossing te verkrijgen. Het gemiddelde van twee gaschromatografische bepalingen van deze oplossing mag geen grotere afwijking dan 5 % vertonen ten opzichte van het overeenkomstige punt van de ijkcurve. Werp bij een groter verschil alle in de punten 5.1, 5.2, 5.3 en 5.4 verkregen oplossingen weg en herhaal de bewerking van voren af aan.

5.5. **Bepaling van de monsters van materialen of voorwerpen**

Bereid de twee flesjes (4.4). Weeg op 0,1 mg nauwkeurig in ieder flesje een minimumhoeveelheid van 200 mg van het monster ontnomen uit een afzonderlijk exemplaar van het te onderzoeken materiaal of voorwerp dat werd verdeeld in kleine stukjes. Probeer in de verschillende flesjes gelijke hoeveelheden te brengen. Sluit de flesjes onmiddellijk af. Voeg aan ieder flesje per gram monster 10 ml of 10 g DMA (3.2) of 10 ml of 10 g interne standaardoplossing (3.3) toe. Sluit de flesjes hermetisch af en volg voorts de werkwijze die is beschreven in punt 5.6.

5.6. **Gaschromatografische bepalingen**

5.6.1. Schud de flesjes en vermijd daarbij contact tussen de aanwezige vloeistof en het septum (4.4), ten einde een zo homogeen mogelijke oplossing van suspensie van de monsters van het materiaal of voorwerp(5.5) te verkrijgen.

5.6.2. Plaats alle hermetisch gesloten flesjes (5.3, 5.4 en 5.5) twee uur in een waterbad bij 60 °C ± 1 °C ten einde het evenwicht te verkrijgen. Schudden indien nodig.

5.6.3. Neem een monster van de damp boven de vloeistof (head space) in het flesje. Zorg bij manuele monsterneming voor een reproduceerbaar monster (zie punt 4.4) door met name de spuit voor te verwarmen tot te temperatuur van het monster. Meet de oppervlakte (of de hoogte) van de pieken, die aan het VC en de interne standaard, indien deze wordt gebruikt, zijn toe te schrijven.

5.6.4. Verwijder zonodig het overschot aan DMA van de kolom (4.3) met een daartoe geëigende methode, zodra er DMA-pieken op het chromatogram verschijnen.

6. BEREKENING VAN DE RESULTATEN

6.1. Bepaal door interpolatie op de curve de onbekende concentratie van ieder van de twee oplossingen van het monster waarbij de interne standaard, indien gebruikt, in acht moet worden genomen. Bereken de hoeveelheid VC in elk van de twee monsters van het te onderzoeken materiaal of voorwerp aan de hand van de volgend formule:

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

Hierin is:

X = concentratie van het VC in het monster van het materiaal of voorwerp in mg/kg;

C = concentratie van het VC in het flesje, dat het monster van het materiaal of voorwerp bevat (zie punt 5.5) in mg/l of mg/kg;

V = volume van het DMA in het flesje, dat het monster van het materiaal of voorwerp bevat (zie punt 5.5) in liters of in kg;

M = hoeveelheid van het monster van het materiaal of voorwerp in gram.

6.2. De concentratie van VC in het materiaal of voorwerp dat wordt onderzocht, uitgedrukt in mg/kg, moet het gemiddelde opleveren van de twee concentraties van VC (mg/kg), bepaald in punt 6.1 op voorwaarde dat aan het herhaalbaarheidscriterium van punt 8 is voldaan.

7. BEVESTIGING VAN HET VC-GEHALTE

Indien het gehalte aan VC in materiaal of voorwerpen, volgens de berekening aangegeven in 6.2 de maximaal toegestane grens overschrijdt, moeten de resultaten verkregen bij de analyse van elk van de twee monsters (5.6 en 6.1), op één van de volgende drie manieren worden bevestigd:

— door gebruik van ten minste één andere kolom (4.3) met een stationaire fase met een andere polariteit. Ga op deze wijze voort totdat een chromatogram wordt verkregen waaruit geen superpositie blijkt van de pieken van het VC en/of de interne standaard en bestanddelen van het monster van het materiaal of voorwerp;

— door gebruik van andere detectoren, b.v. door middel van micro-elektrische conductiviteit (1);

— door middel van massaspectrometrie. In dit laatste geval kan de aanwezigheid van moleculaire ionen met m/e gelijk aan 62 en 64 in verhouding van 3 : 1 met een hoge mate van waarschijnlijkheid worden beschouwd als een bevestiging van de aanwezigheid van VC. Bij twijfel moet het hele massaspectrum worden gecontroleerd.

8. HERHAALBAARHEID

Het verschil tussen de resultaten van twee bepalingen (6.1), tegelijkertijd of met korte tussentijd uitgevoerd in hetzelfde monster onder dezelfde omstandigheden door dezelfde analist, mag niet meer bedragen dan 0,2 mg VC/kg materiaal of artikel.

(1) Zie Journal of Chromatographic Science, deel 12 (maart 1974), blz. 152.