KOMMISSIONENS DIREKTIV

af 8. juli 1980

om fastsættelse af den fællesskabsanalysemetode, der skal anvendes ved officiel kontrol af indholdet af monomert vinylchlorid i materialer og genstande, som er bestemt til at komme i berøring med levnedsmidler

(80/766/EØF)

KOMMISSIONEN FOR DE EUROPÆISKE FÆLLESSKABER HAR —

under henvisning til traktaten om oprettelse af Det europæiske økonomiske Fællesskab,

under henvisning til Rådets direktiv 78/142/EØF af 30. januar 1978 om indbyrdes tilnærmelse af medlemsstaternes lovgivning vedrørende materialer og genstande, som indeholder monomert vinylchlorid, og som er bestemt til at komme i berøring med levnedsmidler (1), særlig artikel 3, og

ud fra følgende betragtninger:

Ved artikel 2 i direktiv 78/142/EØF er det fastsat, at sådanne materialer og genstande ikke må indeholde monomert vinylchlorid i mængder, der overstiger 1 mg/kg i den færdige vare, og ved artikel 3 i nævnte direktiv, at denne grænse skal kontrolleres ved hjælp af en fællesskabsanalysemetode;

den i bilaget angivne metode har på grundlag af fælles afprøvninger på forskellige laboratorier vist sig tilstrækkelig nøjagtig og reproducerbar til at kunne vedtages som fællesskabsanalysemetode;

de i dette direktiv fastsatte foranstaltninger er i overensstemmelse med udtalelse fra Den stående Levnedsmiddelkomite —

UDSTEDT FØLGENDE DIREKTIV:

Artikel 1

Medlemsstaterne fastsætter, at de analyser, der er nødvendige for en officiel kontrol med indholdet af monomert vinylchlorid i materialer og genstande, som er bestemt til at komme i berøring med levnedsmidler — i bilaget benævnt »materialer og genstande« — foretages efter den metode, der er beskrevet i bilaget.

Artikel 2

Medlemsstaterne sætter de nødvendige administrative eller ved lov fastsatte bestemmelser i kraft for at efterkomme dette direktiv inden atten måneder efter dets meddelelse. De underretter straks Kommissionen herom.

Artikel 3

Dette direktiv er rettet til medlemsstaterne.

Udfærdiget i Bruxelles, den 8. juli 1980.

På Kommissionens vegne

Étienne DAVIGNON

Medlem af Kommissionen

(1) EFT nr. L 44 af 15. 2. 1978, s. 15.

BILAG

BESTEMMELSE AF INDHOLDET AF MONOMERT VINYLCHLORID I MATERIALER OG GENSTANDE

1. ANVENDELSESFORMÅL OG -OMRÅDE

Med denne metode er det muligt at bestemme indholdet af monomert vinylchlorid i materialer og genstande.

2. PRINCIP

Indholdet af monomert vinylchlorid i materialer og genstande bestemmes ved gaskromatografi under anvendelse af »head-space« — teknik efter opløsning eller suspension af prøven i N,N-dimethylacetamid.

3. REAGENSER

3.1 Vinylchlorid (VC), over 99,5 % (v/v) rent.

3.2 N,N-dimethylacetamid (DMA), fri for urenheder med samme retentionstid som VC eller som den interne standard (3.3) under prøvebetingelserne.

3.3 Diethylether eller cis-2-buten opløst i DMA (3.2) som intern standardopløsning. Disse interne standarder skal være fri for urenheder med samme retentionstid som VC under prøvebetingelserne.

4. APPARATUR

N.B. Kun specielle instrumenter og apparater, der kræver særlige specifikationer, er nævnt; sædvanligt laboratorieudstyr forudsættes at være til stede.

4.1 Gaskromatograf enten med automatisk headspace-prøveudtagning eller med udstyr til manuel prøveindsprøjtning.

4.2 Flammeionisationsdetektor eller andre under punkt 7 nævnte detektorer.

4.3 Gaskromatografikolonne.

Kolonnen skal være i stand til at adskille toppene fra luft, VC og den interne standard, hvis en sådan benyttes.

I øvrigt skal det kombinerede system 4.2 og 4.3 have en sådan følsomhed, at det signal, som opnås med en opløsning indeholdene 0,02 mg VC/1 DMA eller 0,02 mg VC/kg DMA, er mindst fem gange så kraftig som baggrundsstøjen.

4.4 Glas eller kolber med silicone- eller butylgummimembra. Når der anvendes manuel prøveindsprøjtning, kan udtagelse af headspaceprøven med sprøjten bevirke et delvist vakuum i glasset eller kolben. Ved manuel fremgangsmåde anbefales det derfor at anvende et større glas, dersom glasset ikke sættes under tryk før udtagelsen af prøven.

4.5 Mikrosprøjter.

4.6 Gastætte sprøjter til manuel headspace-prøveudtagning.

4.7 Analysevægt, præcision 0,1 mg.

5. FREMGANGSMÅDE

ADVARSEL: VC er et farligt stof og er i gasform ved stuetemperatur. Tilberedningen af opløsninger bør derfor udføres i et stinkskab med god udluftning.

N.B.

— Der må træffes fornødne foranstaltninger for at undgå tab af VC eller DMA;

— Når der benyttes manuel prøveudtagning, bør der anvendes en intern standard (3.3);

— Hvis der anvendes en intern standard, skal den samme opløsning anvendes under hele proceduren.

5.1 **Fremstilling af koncentreret VC-standardopløsning på ca. 2 000 mg/kg**

En egnet glasbeholder afvejes med en nøjagtighed på 0,1 mg. Derefter anbringes en vis mængde (f.eks. 50 ml) DMA (3.2) i beholderen, og der vejes på ny. Der tilsættes en vis mængde (f.eks. 0,1 g) VC (3.1) i flydende form eller som gas til DMA ved langsomt at sprøjte det ind. VC kan også tilsættes ved at blæse det gennem DMA på betingelse af, at der benyttes en indretning, hvorved man undgår tab af DMA. Der vejes igen med en nøjagtighed på 0,1 mg og ventes to timer for at opnå ligevægt. Standardopløsningen opbevares i køleskab.

5.2 **Fremstilling af fortyndet VC-standardopløsning**

Der udtages en afvejet mængde koncentreret VC-standardopløsning (5.1), som fortyndes med DMA (3.2) eller med intern standardopløsning (3.3) til et kendt rumfang eller en kendt vægt. Den fremkomne fortyndede standardopløsnings koncentration udtrykkes i henholdsvis mg/l eller mg/kg.

5.3 **Udarbejdelse af standardkurve**

N.B. — kurven skal omfatte mindst syv dobbeltpunkter;

— repeterbarheden af svarene (1) skal være mindre end 0,02 mg VC/l eller kg DMA;

— kurven skal beregnes fra disse punkter ved hjælp af de mindste kvadraters metode, dvs. standardkurven skal beregnes efter følgende ligning

$$y = a_1 x + a_0$$

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

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

hvor:

y = højde eller areal af toppene i den enkelte bestemmelse

x = den tilsvarende koncentration på standardkurven

$n = \geq 14$.

— kurven skal være lineær, dvs. standardafgivelsen (s) af differencerne mellem det målte udslag (y_i) og den tilsvarende beregnede værdi fra standardkurven (z_i) divideret med det gennemsnitlige udslag ($\bar{y}$) af alle udslagene må ikke være større end 0,07.

Beregningen udføres således: $\frac{s}{\bar{y}} \leq 0{,}07$

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

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

y_i = det enkelte målte udslag,

z_i = den til yi svarende værdi på standardkurven,

$n \geq 14$.

(1) Se ISO rekommandationen DIS 5725 : 1977.

Der fremstilles to serier hver på mindst 7 glas (4.4). Til hvert glas sættes en sådan mængde fortyndet VC-standardopløsning (5.2) og DMA (3.2) eller intern standardopløsning i DMA (3.3), at den endelige VC-koncentration i paralleloplosningerne vil være på ca. 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 osv. mg/l eller mg/kg DMA, og at alle glas indeholder samme mængde DMA, som skal anvendes under 5.5. Glassene forsegles, og der fortsættes som beskrevet under punkt 5.6. Der konstrueres en kurve med arealerne (eller højderne) af VC-toppene fra de to serier eller forholdene mellem disse arealer (eller højderne) og arealerne af toppene for den interne standard som ordinat og koncentrationerne af de to serier af opløsninger som abcisse.

5.4 **Kontrol af fremstilling af standardopløsningerne under punkterne 5.1 og 5.2**

Den under punkterne 5.1 og 5.2 beskrevne fremgangsmåde gentages for at opnå endnu en fortyndet standardopløsning med en koncentration svarende til 0,1 mg VC/l eller kg DMA eller intern standardopløsning. Gennemsnittet af to gaskromatografiske bestemmelser må ikke afvige mere end 5 % fra det tilsvarende punkt på standardkurven. Er forskellen større end 5 %, bortkastes alle opløsninger fremkommet under punkterne 5.1, 5.2, 5.3 og 5.4, og fremgangsmåden gentages helt fra begyndelsen.

5.5 **Fremstilling af prøver af materialer eller genstande**

To glas (4.4) gøres klar, og med en nøjagtighed på 0,1 mg afvejes i hvert glas ikke under 200 mg af prøven fra et enkelt prøveemne, der skal undersøges, og som er blevet findelt. Man må forsøge at sikre, at der kommer en lige stor mængde i hvert glas. Glasset lukkes straks. Hvert glas tilsættes for hvert gram prøve 10 ml eller 10 g DMA (3.2) eller 10 ml eller 10 g af den interne standardopløsning (3.3). Glassene forsegles, og der fortsættes som beskrevet under punkt 5.6.

5.6 **Gaskromatografisk bestemmelse**

5.6.1 Glassene rystes på en sådan måde, at man undgår kontakt mellem væsken i glasset og membranen (4.4) for at opnå en opløsning eller suspension af materialeprøverne (5.5), der er så homogen som muligt.

5.6.2 Alle de forseglede glas (5.3, 5.4 og 5.5) anbringes i to timer i et vandbad ved 60° ± 1° C for at opnå temperaturligevægt. Om nødvendigt rystes glassene igen.

5.6.3 Der udtages en headspaceprøve i glasset. Når der anvendes manuel prøveindsprøjtning, må der anvendes stor omhu for at opnå en reproducerbar prøve (se punkt 4.4). Det er navnlig vigtigt, at sprøjten på forhånd opvarmes til prøvens temperatur. Man måler arealet (eller højden) af toppene, der svarer til VC og den interne standard, hvis en sådan anvendes.

5.6.4 Fjern overskydende DMA fra søjlen (4.3) med en egnet metode, så snart der viser sig toppe fra DMA på kromatogrammet.

6. BEREGNING AF RESULTATER

6.1 Ved interpolation på kurven findes den ukendte koncentration af hver af de to prøveopløsninger under hensyntagen til den interne standard, hvis en sådan anvendes. Derefter beregnes det undersøgte materiales indhold af VC i hver af de to prøver ved anvendelse af følgende formel:

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

hvor:

X = VC-koncentrationen i prøven af materialet eller genstanden udtrykt i mg/kg.

C = VC-koncentrationen i glasset med prøven af materialet eller genstanden (se under punkt 5.5) udtrykt i mg/l eller mg/kg

V = DMA-rumfanget eller vægten i glasset indeholdende prøven af materialet eller genstanden (se under punkt 5.5) undtrykt i liter eller kg.

M = prøvemængden af materialet eller genstanden, udtrykt i gram.

6.2 VC-koncentrationer i det undersøgte materiale eller den undersøgte genstand udtrykt i mg/kg skal være gennemsnittet af de to under punkt 6.1 beregnede VC-koncentrationer under forudsætning af at kriteriet for repeterbarhed i punkt 8 er opfyldt.

7. BEKRÆFTELSE AF VC-INDHOLDET

I tilfælde af, at indholdet af VC i materialer og genstande som beregnet under punkt 6.2 overstiger den maksimalt tilladte mængde, skal de ved analyse af hver af de to prøver (5.6 og 6.1) opnåede resultater bekræftes på en af følgende tre måder:

— ved anvendelse af mindst en anden kolonne (4.3) med en stationær fase med en anden polaritet. Denne fremgangsmåde fortsættes, indtil der fremkommer et kromatogram uden tegn på overlapning af VC- og/eller interne standardtoppe med bestanddele af prøven af materialet eller genstanden.

— ved anvendelse af andre detektorer som f.eks. den mikroelektrolytiske ledningsevnedetektor (1).

— ved anvendelse af massespektrometri. I dette tilfælde kan tilstedeværelsen af molekylioner med masse (m/e) 62 og 64 i forholdet 3 : 1 betragtes som en bekræftelse på tilstedeværelsen af VC. I tvivlstilfælde skal hele massespektret kontrolleres.

8. REPETERBARHED

Forskellen mellem resultaterne af to bestemmelser (6.1) udført samtidig eller hurtigt efter hinanden af samme person på samme prøve fra samme materiale eller genstand under samme betingelser må ikke overstige 0,2 mg VC/kg materiale eller genstand.

(1) Se Journal af Chromatographic Science, bind 12, marts 1974, side 152.