

MINISTÈRE DE LA SANTÉ PUBLIQUE
ET DE LA FAMILLE

F. 83 — 861

17 MARS 1983. — Arrêté royal fixant les méthodes d'analyse pour la détermination du chlorure de vinyle dans les matériaux et objets, destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires et du chlorure de vinyle cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires

BAUDOUIN, Roi des Belges,

A tous, présents et à venir, Salut.

Vu la loi du 24 janvier 1977 relative à la protection des consommateurs, en ce qui concerne les denrées alimentaires et les autres produits, notamment l'article 12;

Vu la directive 80/766/C.E.E. du 8 juillet 1980 de la Commission des Communautés européennes, portant fixation de la méthode communautaire d'analyse pour le contrôle officiel de la teneur des matériaux et objets, destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires en chlorure de vinyle monomère;

Vu la directive 81/582/C.E.E. du 29 avril 1981 de la Commission des Communautés européennes, portant fixation de la méthode communautaire d'analyse pour le contrôle officiel du chlorure de vinyle cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires;

Vu les lois sur le Conseil d'Etat, coordonnées le 12 janvier 1973, notamment l'article 3, § 1er, modifié par la loi du 9 août 1980;

Vu l'urgence;

Considérant que l'urgence se justifie en ce que le délai imparti aux Etats Membres par les directives elles-mêmes, impose l'intervention immédiate d'un dispositif normatif;

Sur la proposition de Notre Ministre des Affaires sociales et de Notre Secrétaire d'Etat à la Santé publique et à l'Environnement,

Nous avons arrêté et arrêtons :

Article 1er. § 1er. La seule méthode d'analyse pour la détermination du chlorure de vinyle dans les matériaux et objets, destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, est fixée à l'annexe point I du présent arrêté.

§ 2. La seule méthode d'analyse pour la détermination du chlorure de vinyle, cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires, est fixée à l'annexe, point II du présent arrêté.

Art. 2. Notre Secrétaire d'Etat à la Santé publique et à l'Environnement est chargé de l'exécution du présent arrêté.

Donné à Bruxelles, le 17 mars 1983.

BAUDOUIN

Par le Roi :

Le Ministre des Affaires sociales,

J.-L. DEHAENE

Le Secrétaire d'Etat à la Santé publique et à l'Environnement,

F. AERTS

Annexe

I. Méthode d'analyse pour la détermination du chlorure de vinyle dans les matériaux et objets, destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires

1. Objet et domaine d'application.

La méthode permet de déterminer la teneur du chlorure de vinyle monomère dans les matériaux et objets.

MINISTERIE VAN VOLKSGEZONDHEID
EN VAN HET GEZIN

N. 83 — 861

17 MAART 1983. — Koninklijk besluit tot vaststelling van de ontledingmethode voor de bepaling van vinylchloride in materialen en voorwerpen, bestemd om in aanraking te komen met voedingsmiddelen en van het door materialen en voorwerpen aan voedingsmiddelen afgestane vinylchloride

BOUDEWIJN, Koning der Belgen,

Aan allen die nu zijn en hierna wezen zullen, Onze Groet.

Gelet op de wet van 24 januari 1977 betreffende de bescherming van de gezondheid van de verbruikers op het stuk van de voedingsmiddelen en andere produkten, inzonderheid op artikel 12;

Gelet op de richtlijn 80/766/E.E.G. van 8 juli 1980 van de Commissie van de Europese Gemeenschappen tot vaststelling van de communautaire analysemethode voor de officiële controle van het gehalte aan vinylchloride-monomer in materialen en voorwerpen, die zijn bestemd om met levensmiddelen in aanraking te komen;

Gelet op de richtlijn 81/582/E.E.G. van 29 april 1981 van de Commissie van de Europese Gemeenschappen tot vaststelling van de communautaire analysemethode voor de officiële controle van het door materialen en voorwerpen aan levensmiddelen afgegeven vinylchloride;

Gelet op de wetten op de Raad van State, gecoördineerd op 12 januari 1973, inzonderheid op artikel 3, § 1, gewijzigd bij de wet van 9 augustus 1980;

Gelet op de dringende noodzakelijkheid;

Overwegende dat de dringende noodzaak gerechtvaardigd is doordat de vervalddag van de termijn die werd toegekend aan de Lid-Staten door de richtlijn zelf, de onmiddellijke verwezenlijking vergt van een normatieve bepaling;

Op de voordracht van Onze Minister van Sociale Zaken en van Onze Staatssecretaris voor Volksgezondheid en Leefmilieu,

Hebben Wij besloten en besluiten Wij :

Artikel 1. § 1. De enige ontledingmethode voor de bepaling van vinylchloride in materialen en voorwerpen, bestemd om met voedingsmiddelen in aanraking te komen, is vastgesteld in bijlage, punt I van dit besluit.

§ 2. De enige ontledingmethode voor de bepaling van het door materialen en voorwerpen aan voedingsmiddelen afgegeven vinylchloride, is vastgesteld in bijlage, punt II van dit besluit.

Art. 2. Onze Staatssecretaris voor Volksgezondheid en Leefmilieu is belast met de uitvoering van dit besluit.

Gegeven te Brussel, 17 maart 1983.

BOUDEWIJN

Van Koningswege :

De Minister van Sociale Zaken,

J.-L. DEHAENE

De Staatssecretaris voor Volksgezondheid en Leefmilieu,

F. AERTS

Bijlage

I. Ontledingmethode voor de bepaling van vinylchloride in materialen en voorwerpen, bestemd om in aanraking te komen met voedingsmiddelen

1. Doel en toepassingsgebied.

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

2. Principe.

La détermination de la teneur du chlorure de vinyle monomère dans les matériaux et objets, est effectuée par chromatographie en phase gazeuse, selon la technique dite « espace de tête » après dissolution de l'échantillon dans la N,N-diméthylacétamide.

3. Réactifs.

3.1. Chlorure de vinyle (CV), de pureté supérieure à 99,5 % (v/v).

3.2. N,N-diméthylacétamide (DMA), exempt d'impuretés susceptibles d'avoir les mêmes temps de rétention que le CV ou que l'étalon interne (3.3.), dans les conditions de l'essai.

3.3. Ether diéthylique ou 2-cis-butène, dans le DMA (3.2.) comme étalon interne. Ces étalons internes doivent être exempts d'impuretés susceptibles d'avoir les mêmes temps de rétention que le CV, dans les conditions de l'essai.

4. Appareillage.

N.B. : Seuls les instruments ou éléments d'appareils de type spécial ou correspondant à des spécifications particulières, ont été mentionnés.

Les appareils et équipements de laboratoire usuels sont censés être disponibles.

4.1. Un chromatographe en phase gazeuse muni d'un dispositif automatique d'échantillonnage « espace de tête », ou équipé des appareils nécessaires pour l'injection manuelle de l'échantillon.

4.2. Un détecteur à ionisation de flamme ou autres détecteurs mentionnés au point 7.

4.3. Une colonne à chromatographie en phase gazeuse.

La colonne doit permettre la séparation des pics de l'air, du CV et de l'étalon interne, lorsque ce dernier a été utilisé.

En outre le système combiné 4.2. et 4.3 doit permettre que le signal obtenu à l'aide d'une solution de CV à 0,02 mg/l de DMA ou de CV à 0,02 mg/kg de DMA, soit égal à au moins 5 fois le bruit de fond.

4.4. Des fioles ou flacons contenant l'échantillon sont munis de diaphragmes en silicone ou en caoutchouc butylique.

L'utilisation des procédés manuels d'échantillonnage peut entraîner, lors du prélèvement de l'échantillon dans l'« espace de tête » au moyen d'une seringue, la formation d'un vide partiel dans la fiole ou le flacon. Aussi est-il recommandé d'utiliser des fioles plus grandes si l'on applique des procédés manuels ne permettant pas de pressuriser les fioles avant le prélèvement des échantillons.

4.5. Microseringues.

4.6. Seringues étanches au gaz pour l'échantillonnage manuel dans l'« espace de tête ».

4.7. Balance analytique, précision 0,1 mg.

5. Mode opératoire.

Attention : Le CV est une substance dangereuse qui, à la température ambiante, se présente sous la forme d'un gaz; c'est pourquoi la préparation des solutions doit être réalisée dans une hotte bien ventilée.

N.B. :

— Prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter toute perte de CV ou de DMA;

— en cas d'utilisation de techniques d'échantillonnage manuel, un étalon interne (3.3) peut être employé;

— en cas d'utilisation d'un étalon interne employer la même solution pendant toute l'opération.

5.1. Préparation de la solution étalon concentrée de CV à 2000 mg/kg environ.

Peser, à 0,1 mg près, un récipient en verre approprié; ajouter dans ce récipient une certaine quantité (par exemple 50 ml) de DMA (3.2). Peser à nouveau. Ajouter au DMA une certaine quantité (par exemple 0,1 g) de CV (3.1) à l'état liquide ou gazeux, en l'injectant lentement sur le DMA.

Pour ajouter le CV, on peut également le faire barboter dans le DMA, à condition d'utiliser un dispositif permettant d'éviter les pertes de DMA. Peser de nouveau, à 0,1 mg près. Attendre deux heures pour atteindre l'équilibre. Conserver la solution étalon dans un réfrigérateur.

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-dimethylacétamide.

3. Reagentia.

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

3.2. N,N-dimethylacétamide (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.

N.B. : 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/l DMA of 0,02 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 vacuüm 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.

N.B. :

— 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 2000 mg/kg).

Weeg tot op 0,1 mg nauwkeurig een geschikte glazen kolf. Giet (bv. 50 ml) DMA (3.2) in het gewogen vat. Weeg opnieuw. Voeg (bv. 0,1 g) vloeibaar of gasvormig 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 waarmee 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. Préparation de la solution étalon diluée de CV.

Peser une quantité déterminée de solution étalon concentrée de CV (5.1) et diluer à un volume connu ou à un poids connu avec le DMA (3.2) ou avec la solution étalon interne (3.3). La concentration de la solution étalon diluée ainsi obtenue est exprimée en mg/l ou mg/kg respectivement.

5.3. Préparation de la courbe d'étalonnage.

N.B. :

— La courbe doit être composée d'au moins sept paires de points;

— la répétabilité des réponses (1) doit être inférieure à 0,02 mg CV/l ou kg de DMA;

— la courbe doit être calculée à partir de ces points par la méthode de moindres carrés, c'est-à-dire que la ligne de régression doit être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$y = a_1x + a_0$$

dans laquelle $a_1 =$
hierin is

et $a_0 =$
en

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

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

ou

y = la hauteur ou la surface des pics pour chaque détermination,

x = la concentration correspondante sur la ligne de régression,

n = le nombre de déterminations effectuées ($n \geq 14$).

— la courbe doit être linéaire : c'est-à-dire que l'écart type(s) des différences entre les réponses mesurées (y_i) et la valeur correspondante des réponses calculées à partir de la ligne de régression (z_i) divisée par la valeur moyenne (\bar{y}) de toutes les réponses mesurées ne doit pas dépasser 0,07.

Ceci sera calculé ainsi :

ou
hierin is

$$\frac{s}{\bar{y}} \leq 0,07$$

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

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

y_i = chaque réponse individuelle mesurée,

z_i = la valeur correspondante de la réponse (y_i) sur la ligne de régression calculée $n \geq 14$.

Préparer deux séries d'au moins sept fioles (4.4). Ajouter à chaque fiole les volumes de solution étalon diluée de CV (5.2) et de DMA (3.2) ou de solution étalon en DMA (3.3) nécessaires pour que la concentration finale en CV des solutions en double soit approximativement égale à 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200 etc. mg/l ou mg/kg de DMA et pour que toutes les fioles contiennent la même quantité de DMA que celle qui est utilisée, au point 5.5. Sceller les fioles et procéder comme il est décrit au point 5.6. Etablir un diagramme comportant en ordonnées les

5.2. Bereiding van de verdunde standaardoplossing van VC.

Neem een gewogen hoeveelheid 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 standaardoplossing wordt respectievelijk opgegeven in mg/l of mg/kg.

5.3. Bereiding van de ijkcurve.

N.B. :

— 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 :

waarbij :

y = de hoogte of oppervlakte in iedere enkele oplossing,

x = de bijhorende concentratie op de regressielijn,

n = aantal uitgevoerde bepalingen ($n \geq 14$),

— 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:

y_i = elke individueel gemeten respons,

z_i = de corresponderende waarde van de responsen (y_i) op de berekende regressielijn $n \geq 14$.

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

(1) Voir recommandation ISO DIS 5725; 1977.

(1) Zie aanbeveling ISO DIS 5725; 1977.

superficiés (ou les hauteurs) des pics de CV des deux séries de fioles ou encore le rapport entre ces superficiés (ou les hauteurs) et celles relatives aux pics de l'étalon interne et en abscisses, les concentrations de deux séries de solutions.

5.4. Vérification de la préparation des solutions étalons obtenues aux points 5.1 et 5.2.

Répéter l'opération décrite aux points 5.1 et 5.2 pour obtenir une seconde solution étalon diluée d'une concentration égale à 0,1 mg CV/l ou mg CV/kg de DMA ou de solution étalon interne. La moyenne de deux déterminations par chromatographie gazeuse de cette solution ne doit pas différer de plus de 5 % du point correspondant de la courbe d'étalonnage. Si la différence est supérieure à 5 %, rejeter toutes les solutions obtenues aux points 5.1, 5.2, 5.3 et 5.4 et répéter l'opération depuis le commencement.

5.5 Préparation des échantillons des matériaux ou des objets.

Préparer deux fioles (4.4). Peser dans chaque fiole au moins 200 mg, à 0,1 mg près de l'échantillon obtenu à partir d'un seul matériau ou objet à l'étude, après réduction de celui-ci en petits morceaux.

Essayer de peser une quantité égale dans chaque fiole. Refermer immédiatement la fiole. Pour chaque g d'échantillon, ajouter à chaque fiole 10 ml ou 10 g de DMA (3.2) ou 10 ml ou 10 g de la solution étalon interne (3.3). Sceller les fioles et procéder comme indiqué au point 5.6.

5.6. Détermination par chromatographie en phase gazeuse

5.6.1. Agiter les fioles en évitant que le liquide contenu entre en contact avec le diaphragme (4.4), afin d'obtenir une solution ou une suspension aussi homogène que possible des échantillons de matériaux ou d'objets (5.5).

5.6.2. Placer pendant une durée de deux heures toutes les fioles scellées (5.3, 5.4 et 5.5) dans un bain d'eau à 60°C ± 1°C afin d'atteindre l'équilibre. Agiter de nouveau, si nécessaire.

5.6.3. Prélever un échantillon de l'espace de tête de la fiole. Quand la technique manuelle de prélèvement est utilisée, on doit veiller à obtenir un échantillon reproductible (voir point 4.4); la seringue doit notamment être préchauffée à la température de l'échantillon. Mesurer la superficie (ou la hauteur) des pics afférente au CV et à l'étalon interne, lorsque ce dernier a été utilisé.

5.6.4. Éliminer de la colonne (4.3) le DMA en excès à l'aide d'une méthode appropriée aussitôt que les pics du DMA apparaissent sur le chromatogramme.

6. Calcul des résultats.

6.1. Déterminer, par interpolation sur la courbe, la concentration inconnue de chacune des deux solutions de l'échantillon en tenant compte de la solution étalon interne, lorsque cette dernière a été utilisée. Calculer la quantité de CV dans chacun des deux échantillons du matériau ou objet à l'étude en appliquant la formule suivante :

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

dans laquelle :

X = concentration de CV dans l'échantillon du matériau ou objet, exprimée en mg/kg,

C = concentration de CV dans la fiole contenant l'échantillon de matériaux ou objets (voir points 5.5), exprimée en mg/l ou mg/kg,

V = volume ou masse de DMA dans la fiole contenant l'échantillon de matériaux ou d'objets (voir point 5.5) exprimé en litres ou en kilogrammes,

M = quantité d'échantillon de matériaux ou objets, exprimée en grammes.

6.2. La concentration de CV dans le matériau ou objet à l'étude, exprimée en mg/kg doit être la moyenne de deux concentrations de CV (mg/kg) déterminées selon le point 6.1, à condition que le critère de répétabilité (voir point 8) soit respecté.

gebieden (of hoogten) van de VC-pieken van de zeven duplicaat-oplossingen 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/l 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. Bereiding 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 de 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 zondig 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 volgende formule :

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 herhaalbaarheids criterium van punt 8 is voldaan.

7. Confirmation de la teneur de CV.

Dans les cas où la teneur en CV dans les matériaux et objets, calculée comme décrit au point 6.2 dépasse la limite maximale tolérée, les résultats obtenus par l'analyse de chacun des deux échantillons (5.6 et 6.1) doivent être confirmés à l'aide de l'une des trois méthodes suivantes :

— en utilisant au moins une autre colonne (4.3) à phase stationnaire d'une polarité différente. Poursuivre cette opération jusqu'à l'obtention d'un chromatogramme sur lequel n'apparaît aucune interférence entre les pics du CV et/ou les pics correspondant à l'étalon interne et les constituants de l'échantillon du matériau ou objet;

— en employant d'autres détecteurs, par exemple le détecteur de conductivité micro-électrolytique (1);

— en utilisant la spectrométrie de masse. Dans ce cas si des ions moléculaires de masse voisine (m/e) 62 et 64 sont trouvés dans une proportion 3 : 1, on peut estimer avec un haut degré de probabilité la présence du CV. En cas de doute, la totalité du spectre de masse doit être vérifié.

8. Répétabilité.

La différence entre les résultats de deux déterminations (6.1) parallèles effectuées simultanément ou rapidement l'une après l'autre sur le même échantillon par le même analyste et, sous les mêmes conditions, ne doit pas dépasser 0,2 mg de CV/kg de matériau ou objet.

II. Méthode d'analyse pour la détermination du chlorure de vinyle cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires

1. Objet et domaine d'application.

La méthode permet de déterminer la teneur en chlorure de vinyle des denrées alimentaires.

2. Principe.

La teneur en chlorure de vinyle (CV) des denrées alimentaires est déterminée par chromatographie en phase gazeuse selon la technique dite « espace de tête ».

3. Réactifs.

3.1. Chlorure de vinyle (CV) de pureté supérieure à 99,5 p.c. (V/V).

3.2. N,N-diméthylacétamide (DMA), exempt d'impuretés susceptibles d'avoir les mêmes temps de rétention que le CV ou que l'étalon interne (3.3), dans les conditions d'essai.

3.3. Ether diéthylique ou 2-cis-butène, dans le DMA (3.2) comme étalon interne. Ces étalons internes doivent être exempts d'impuretés susceptibles d'avoir les mêmes temps de rétention que le CV, dans les conditions de l'essai.

3.4. Eau distillée ou déminéralisée de pureté équivalente.

4. Appareillage.

NB :

Seuls les instruments ou éléments d'appareils de type spécial ou correspondant à des spécifications particulières ont été mentionnés. Les appareils et équipements de laboratoire usuels sont censés être disponibles.

4.1. Un chromatographe en phase gazeuse muni d'un dispositif automatique d'échantillonnage « espace de tête » ou équipé des appareils nécessaires pour l'injection manuelle de l'échantillon.

4.2. Un détecteur à ionisation de flamme ou autres détecteurs mentionnés au point 7.

4.3. Une colonne à chromatographie en phase gazeuse.

La colonne doit permettre la séparation des pics de l'air, du CV et de l'étalon interne, lorsque ce dernier a été utilisé.

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);

— d.m.v. 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.

II. Ontledingmethode voor de bepaling van het door materialen en voorwerpen aan voedingsmiddelen afgegeven vinylchloride

1. Doel en toepassingsgebied.

Aan de hand van deze methode wordt de hoeveelheid van het door materialen en voorwerpen aan voedingsmiddelen afgestane vinylchloride bepaald.

2. Beginsel.

De hoeveelheid door materialen en voorwerpen aan voedingsmiddelen afgestane vinylchloride (VC) wordt bepaald door middel van chromatografie volgens de « head space »-methode.

3. Reagentia.

3.1. Vinylchloride (VC), meer dan 99,5 pct. zuiver (v/v).

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

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

3.4. Gedestilleerd water of gedemineraliseerd water van een ten minste gelijkwaardige zuiverheid.

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 andere detectoren vermeld in punt 7.

4.3. Gaschromatografiekolom.

De kolom moet de scheiding mogelijk maken van de lucht-piek, de VC-piek en de piek van de interne standaard, indien deze wordt gebruikt.

(1) Voir *Journal of Chromatographic Science*, volume 12, mars 1974, p. 152.

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

En outre le système combiné des points 4.2 et 4.3 doit permettre que le signal obtenu à l'aide d'une solution de CV à 0,005 mg/l de DMA ou de CV à 0,005 mg/kg de DMA, soit égal à au moins cinq fois le bruit de fond.

4.4. Des fioles ou flacons contenant l'échantillon sont munis de septa en silicone ou en caoutchouc butylique.

L'utilisation des procédés manuels d'échantillonnage peut entraîner, lors du prélèvement de l'échantillon dans l'espace de tête au moyen d'une seringue, la formation d'un vide partiel dans la fiole ou le flacon. Aussi est-il recommandé d'utiliser des fioles plus grandes si l'on applique des procédés manuels ne permettant pas de pressuriser les fioles avant le prélèvement des échantillons.

4.5. Micro-seringues.

4.6. Seringues à gaz pour l'échantillonnage manuel dans l'espace de tête.

4.7. Balance analytique, précision 0,1 mg.

5. Mode opératoire :

Attention : le CV est une substance dangereuse gazeuse à la température ambiante, c'est pourquoi la préparation des solutions doit être réalisée dans une hotte bien ventilée.

N.B. :

prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter toute perte de CV ou de DMA;

en cas d'utilisation de techniques d'échantillonnage manuel, un étalon interne (3.3) devrait être employé;

en cas d'utilisation d'un étalon interne (3.3), employer la même solution pendant toute l'opération.

5.1. Préparation de la solution étalon de CV (solution A).

5.1.1. Solution étalon concentrée de CV à 2 000 mg/kg environ.

Peser, à 0,1 mg près, un récipient en verre appropriée; ajouter dans ce récipient une certaine quantité (par exemple 50 ml) de DMA (3.2). Peser à nouveau. Ajouter au DMA une certaine quantité (par exemple 0,1 g) de CV (3.1) à l'état liquide ou gazeux, en l'injectant lentement dans le DMA. Pour ajouter le CV, on peut également le faire barboter dans le DMA, à condition d'utiliser un dispositif permettant d'éviter les pertes de DMA. Peser de nouveau, à 0,1 mg près. Attendre deux heures pour atteindre l'équilibre. Si un étalon interne est utilisé, ajouter l'étalon interne de telle façon que la concentration de l'étalon interne dans la solution étalon de CV soit la même que dans la solution d'étalon interne préparée au point 3.3. Conserver la solution étalon dans un réfrigérateur.

5.1.2. Préparation de la solution étalon diluée de CV.

Peser une quantité de solution étalon concentrée de CV (5.1.1) et étendre à un volume ou à un poids connu de DMA (3.2) ou d'une solution étalon interne (3.3). La concentration de la solution étalon diluée ainsi obtenue (solution A) s'exprime en mg/l ou mg/kg.

5.1.3. Préparation de la courbe d'étalonnage à l'aide de la solution A.

N.B. :

la courbe doit être composée d'au moins sept paires de points; la répétabilité des mesures (1) doit être inférieure à 0,002 mg CV/l ou kg de DMA;

Voorts moet het gecombineerde systeem van de punten 4.2 en 4.3 het mogelijk maken dat het signaal dat wordt verkregen met een oplossing die 0,005 mg VC/l DMA of 0,005 mg VC/kg DMA bevat, gelijk is aan ten minste vijfmaal de ruis.

4.4. Monsterflesjes of -kolven met scheidingswanden 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 vacuüm 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 omgevingstemperatuur. Oplossingen dus alleen bereiden in de goed geventileerde zuurkast!

N.B. :

laat geen VC of DMA verdampen!

bij monsterneming met de hand moet een interne standaard (3.3) worden gebruikt;

gebruik bij aanwending van een interne standaard (3.3) dezelfde oplossing voor de hele proef.

5.1. Bereiding van de standaardoplossing van VC (oplossing A).

5.1.1. Geconcentreerde standaardoplossing van VC van ongeveer 2 000 mg/kg.

Weeg tot op 0,1 mg nauwkeurig een geschikt glazen vat. Giet (b.v. 50 ml) DMA (3.2) in het gewogen vat. Weeg opnieuw. Voeg (b.v. 0,1 g) vloeibaar of gasvormig VC (3.1) aan het DMA toe, waarbij het VC traag op het DMA wordt geïnjecteerd. Men kan het VC ook door het DMA leiden, maar dan moet men een inrichting gebruiken waarmee DMA-verlies wordt voorkomen. Weeg weer tot op 0,1 mg nauwkeurig en wacht twee uur tot namelijk het evenwicht is bereikt. Ingeval een interne standaard gebruikt wordt, dient de interne standaard op zodanige wijze te worden toegevoegd dat de concentratie daarvan in de geconcentreerde standaardoplossing van VC dezelfde is als in de interne standaardoplossing bereid onder punt 3.3. Bewaar de standaardoplossing in de koelkast.

5.1.2. Bereiding van verdunde standaardoplossing van VC.

Neem een gewogen hoeveelheid van de geconcentreerde standaardoplossing van VC (5.1.1) 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 (oplossing A) wordt respectievelijk opgegeven in mg/l of mg/kg.

5.1.3. Bereiding van de ijkcurve met oplossing A.

N.B. :

de curve moet uit ten minste 7 paar punten bestaan;

de herhaalbaarheid van de responsen (1) moet lager zijn dan 0,002 mg VC/l of kg DMA;

(1) Voir recommandation ISO DIS 5725 : 1977.

(1) Zie aanbeveling ISO DIS 5725 : 1977.

la courbe doit être calculée à partir de ces points par la méthode des moindres carrés, c'est-à-dire que la ligne de régression doit être calculée à l'aide de l'équation suivante :

dans laquelle :

$$y = a_1 x + a_0,$$

hierin is :

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

et

en

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

où :

y = la hauteur ou la surface des pics pour chaque détermination;

x = la concentration correspondante sur la ligne de régression;

n = le nombre de détermination effectuées ($n \geq 14$),

la courbe doit être linéaire : c'est-à-dire que l'écart type (s) des différences entre les réponses mesurées (y_i) et la valeur correspondante des réponses calculées à partir de la ligne de régression (z_i) divisée par la valeur moyenne (\bar{y}) de toutes les réponses mesurées ne doit pas dépasser 0,07.

de curve moet vanuit deze punten worden berekend volgens de kleinste-kwadraattechnieken, dat wil zeggen dat de regressielijn moet worden berekend aan de hand van de volgende vergelijking:

hierin is :

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

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

hierin is :

y = hoogte of oppervlak van de pieken in elke afzonderlijke bepaling;

x = overeenkomstige concentratie op de regressielijn;

n = uitgevoerd aantal bepalingen ($n \geq 14$),

de curve moet lineair zijn, dat wil zeggen dat de standaardafwijking (s) van de verschillen tussen de gemeten responsen (y_i) en de overeenkomstige waarde van de responsen, berekend vanuit de regressielijn (z_i), gedeeld door de gemiddelde waarde (\bar{y}) van alle gemeten responsen niet méér dan 0,07 mag bedragen.

Ceci sera calculé ainsi :

Dit wordt berekend vanuit :

$$\frac{s}{\bar{y}} \leq 0,07$$

où :

hierin is

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

et

en

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

où :

y_i = chaque réponse individuelle mesurée;

z_i = la valeur correspondante de la réponse (y_i) sur la ligne de régression calculée;

$n \geq 14$.

Préparer deux séries d'au moins 7 fioles (4.4). Verser dans chaque fiole des volumes de solution étalon diluée de CV (5.1.2) et de DMA (3.2) ou de solution étalon interne (3.3) telles que les concentrations finales en CV des solutions en double soient approximativement égales à 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050, etc. mg/l ou mg/kg de DMA et que chaque fiole contienne le même volume total de solution.

La quantité de solution étalon diluée de CV (5.1.2) doit être telle que le rapport entre le volume total (μ l) de solution de CV ajoutée et la quantité (g ou ml) de DMA ou la solution étalon interne (3.3) ne dépasse pas 5. Sceller les fioles et procéder comme indiqué aux points 5.4.2, 5.4.3 et 5.4.5. Etablir un diagramme comportant en ordonnées les aires (ou les hauteurs) des

hierin is :

y_i = iedere afzonderlijke gemeten respons;

z_i = de overeenkomstige waarde van de respons (y_i) op de berekende regressielijn;

$n \geq 14$.

Bereid twee series van ten minste 7 flesjes (4.4). Voeg aan ieder flesje zodanige volumes verdunde standaardoplossing van VC (5.1.2) en DMA (3.2) of interne standaardoplossing in DMA (3.3) toe dat uiteindelijk VC concentraties in de duplicaatoplossingen worden verkregen van circa 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050 enz. mg/l of mg/kg DMA en dat ieder flesje hetzelfde totaalvolume oplossing bevat.

De hoeveelheid verdunde standaard VC-oplossing (5.1.2) moet zodanig zijn, dat de verhouding tussen het totaalvolume (μ l) toegevoegde VC-oplossing en de hoeveelheid (g of ml) DMA, of interne standaardoplossing (3.3) niet meer bedraagt dan 5. Sluit de flesjes hermetisch af en volg verder de werkwijze die is beschreven in de punten 5.4.2, 5.4.3 en 5.4.5. Maak een diagram

pics de CV des deux séries de fioles ou encore le rapport entre ces aires (ou les hauteurs) et celles relatives aux pics de l'étalon interne et, en abscisses, les concentrations des deux séries de solutions.

5.2. Vérification de la préparation des solutions étalon obtenues en 5.1.

5.2.1. Préparation d'une deuxième solution étalon de CV (solution B).

Répéter l'opération décrite au point 5.1.1 et 5.1.2 pour obtenir une deuxième solution étalon diluée titrant dans ce cas 0,02 mg CV/1, ou 0,02 mg CV/kg DMA ou de solution étalon interne. Verser cette solution dans deux fioles (4.4). Sceller les fioles et procéder comme indiqué aux points 5.4.2, 5.4.3 et 5.4.5.

5.2.2. Vérification de la solution A.

Si la moyenne des deux dosages par chromatographie en phase gazeuse de la solution B (voir point 5.2.1) ne s'écarte pas de plus de 5 % du point correspondant de la courbe d'étalonnage obtenue en 5.1.3, la solution est validée. Si l'écart dépasse 5 %, rejeter toutes les solutions obtenues en 5.1 et 5.2 et recommencer toute l'opération.

5.3. Préparation de la courbe des additions.

NB :

la courbe doit comprendre au moins 7 paires de points,

la courbe doit être calculée à partir de ces points par la méthode des moindres carrés (voir point 5.1.3, troisième tiret),

la courbe doit être linéaire, c'est-à-dire que l'écart type(s) des différences entre les réponses mesurées (y_i) et la valeur correspondante des réponses calculées à partir de la ligne de régression (z_i) divisée par la valeur moyenne (\bar{y}) de toutes les réponses mesurées ne doit pas dépasser 0,07 (voir point 5.1.3, quatrième tiret).

5.3.1. Préparation de l'échantillon.

L'échantillon de la denrée alimentaire à analyser doit être représentatif de l'aliment tel qu'il a été remis à l'analyste. Par conséquent, la denrée doit être homogénéisée ou réduite en petits morceaux et homogénéisée, avant le prélèvement de l'échantillon.

5.3.2. Mode opératoire.

Préparer deux séries d'au moins 7 fioles (4.4). Verser dans chaque fiole une quantité d'échantillon de la denrée à contrôler au moins égale à 5 g (voir point 5.3.1). Veiller à ce que cette quantité soit la même dans chaque fiole. Fermer immédiatement la fiole.

Par gramme d'échantillon, ajouter à chaque fiole un millilitre d'eau distillée ou déminéralisée de pureté au moins équivalente ou, si nécessaire, d'un solvant approprié (note : dans le cas des denrées homogènes, l'adjonction d'eau distillée ou déminéralisée n'est pas nécessaire).

Ajouter à chaque fiole des volumes de la solution étalon diluée CV (5.1.2) contenant, si on le juge utile, l'étalon interne (3.3), de sorte que les concentrations du CV ajouté dans les fioles soient égales à 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040 et 0,050, etc., mg/kg de denrée.

S'assurer que le volume total de DMA ou de DMA contenant l'étalon interne (3.3) est le même dans chaque fiole. La quantité de solution étalon diluée de CV (5.1.2) et de DMA complémentaire éventuel, doit être tel que le rapport de volume total (μ) de ces solutions et la quantité de denrée alimentaire (g) contenue dans la fiole soit aussi faible que possible et ne dépasse pas 5 et soit la même dans toutes les fioles. Sceller les fioles et procéder comme indiqué au point 5.4.

5.4. Détermination par chromatographie en phase gazeuse.

5.4.1. Agiter les fioles en évitant que le liquide contenu entre en contact avec le septum (4.4), afin d'obtenir une solution ou une suspension des échantillons de denrée alimentaire aussi homogène que possible.

met op de ordinaat de waarden van de oppervlakken (of hoogten) van de VC-pieken van de duplicaatoplossingen of de verhouding tussen deze oppervlakken (of hoogten) en, die, welke betrekking hebben op de pieken van de interne standaard, en op de abscis de waarden van de VC-concentraties van de duplicaatoplossingen.

5.2. Validatie van de bereiding van de in punt 5.1 verkregen standaardoplossing.

5.2.1. Bereiding van een tweede standaardoplossing van VC (oplossing B). Herhaal de bewerkingen bedoeld in de punten 5.1.1 en 5.1.2 ten einde een tweede verdunde standaardoplossing met in dit geval een concentratie van circa 0,02 mg VC/1 of 0,02 mg VC/kg DMA of interne standaardoplossing te verkrijgen. Voeg deze oplossing toe aan 2 flesjes (4.4). Sluit de flesjes hermetisch af en volg verder de werkwijze die is beschreven in de punten 5.4.2, 5.4.3 en 5.4.5.

5.2.2. Validatie van oplossing A.

Indien het gemiddelde van twee gaschromatografische bepalingen met betrekking tot oplossing B (zie sub 5.2.1) geen grotere afwijking dan 5 % vertoont ten opzichte van het overeenkomstige punt van de in punt 5.1.3 verkregen ijkcurve is oplossing A gevalideerd. Werp bij een groter verschil alle in de punten 5.1 en 5.2 verkregen oplossingen weg en herhaal de bewerking van voren af aan.

5.3. Bereiding van de « toevoegingscurve ».

NB :

de curve moet uit ten minste 7 paar punten bestaan.

de curve moet vanuit deze punten worden berekend volgens de kleinste-kwadraattechniek (zie punt 5.1.3, derde streepje).

de curve moet lineair zijn, dat wil zeggen dat de standaardafwijking (s) van de verschillen tussen de gemeten responsen (y_i) en de overeenkomstige waarde van de responsen berekend vanuit de regressielijn (z_i), gedeeld door de gemiddelde waarde (\bar{y}) van alle gemeten responsen niet meer dan 0,07 mag bedragen (zie punt 5.1.3, vierde streepje).

5.3.1. Bereiding van het monster.

Het te onderzoeken voedingsmiddelenmonster moet representatief zijn voor het voedingsmiddel als aangeboden aan de analist. Het voedingsmiddel dient derhalve door elkaar gemengd of in kleine stukjes verdeeld te worden voordat het monster wordt afgenomen.

5.3.2. Werkwijze.

Bereid twee series van ten minste 7 flesjes (4.4). Voeg aan ieder flesje een hoeveelheid monster van het te onderzoeken voedingsmiddel toe (zie punt 5.3.1), die niet minder mag bedragen dan 5 g. Voeg aan ieder flesje een gelijke hoeveelheid toe. Sluit het flesje onmiddellijk. Voeg aan ieder flesje per gram monster 1 ml gedestilleerd water of gedemineraliseerd water van een tenminste gelijkwaardige zuiverheid toe of indien noodzakelijk een geschikt oplosmiddel (opmerking : bij homogene voedingsmiddelen hoeft geen gedestilleerd of gedemineraliseerd water te worden toegevoegd).

Voeg aan ieder flesje zodanige volumes verdunde standaardoplossing van VC (5.1.2) — bevattende de interne standaardoplossing (3.3) indien deze nuttig wordt geacht — toe, dat concentraties aan de flesjes toegevoegde VC worden verkregen van 0, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050, enz., mg/kg voedingsmiddel.

Zorg dat het totaalvolume DMA of DMA die interne standaard bevat (3.3) in ieder flesje hetzelfde is. De hoeveelheid verdunde standaard VC-oplossing (5.1.2) en eventueel toegevoegde DMA moet zo zijn dat de verhouding tussen het totale volume (μ) van deze oplossingen en de hoeveelheid (g) voedingsmiddel in het flesje zo laag mogelijk maar niet groter dan 5 is en hetzelfde in alle flesjes. Sluit de flesjes hermetisch af en volg verder de werkwijze die is beschreven in punt 5.4.

5.4. Gaschromatografische bepalingen.

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

5.4.2. Placer pendant une durée de deux heures toutes les fioles scellées (5.2 et 5.3) dans un bain d'eau à $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ afin d'atteindre l'équilibre. Agiter de nouveau si nécessaire.

5.4.3. Prélever un échantillon de l'espace de tête de la fiole. Quand la technique manuelle de prélèvements est utilisée, on doit veiller à obtenir un échantillon reproductible (voir point 4.4); la seringue doit notamment être préchauffée à la température de l'échantillon. Mesurer la superficie (ou la hauteur) des pics afférents au CV et à l'étalon interne, lorsque ce dernier a été utilisé.

5.4.4. Etablir un graphique comportant en ordonnées les aires (ou hauteurs) des pics de CV ou le rapport des aires (ou hauteurs) des pics de CV aux aires (ou hauteurs) des pics de l'étalon interne et en abscisses les quantités de CV ajoutées (mg) pour les quantités d'échantillon de denrées pesées dans chaque fiole (kg). Déterminer le point d'intersection avec l'abscisse. La valeur ainsi obtenue est celle de la concentration de CV dans l'échantillon de la denrée à examiner.

5.4.5. Enlever le DMA en excès de la colonne (4.3) suivant un procédé approprié, dès que les pics du DMA apparaissent sur le chromatogramme.

6. Résultats.

Le CV cédé aux denrées alimentaires par les matériaux et objets examinés, exprimé en mg/kg, est défini comme la moyenne des deux déterminations (voir point 5.4), à condition que le critère de répétabilité (voir point 8) soit respecté.

7. Confirmation de la présence de CV.

Dans les cas où le CV cédé aux denrées alimentaires par les matériaux et objets, calculé comme décrit au point 6 dépasse la limite fixée à l'article 2, paragraphe 2, de la directive 78/142/CEE du Conseil, du 30 janvier 1978, les valeurs obtenues pour chacune des deux déterminations effectuées (5.4) doivent être confirmées à l'aide de l'une des trois méthodes suivantes :

i) en utilisant au moins une autre colonne (4.3) à phase stationnaire d'une polarité différente. Procéder ainsi jusqu'à l'obtention d'un chromatogramme sur lequel n'apparaît aucune interférence entre les pics du CV et/ou les pics correspondant à l'étalon interne et les constituants de l'échantillon de la denrée;

ii) en employant d'autres détecteurs par exemple le détecteur de conductivité micro-électrolytique (1);

iii) en utilisant la spectrométrie de masse. Dans ce cas, si des ions moléculaires de masse voisine (m/e) 62 et 64 sont trouvés dans une proportion 3 : 1, on peut estimer que cela confirme avec un haut degré de probabilité la présence du CV. En cas de doute, la totalité du spectre de masse doit être vérifiée.

8. Répétabilité.

La différence entre les résultats de deux déterminations (5.4) parallèles effectuées simultanément ou rapidement l'une après l'autre sur le même échantillon par le même analyste, dans les mêmes conditions, ne doit pas dépasser 0,003 mg de CV par kg de denrée alimentaire.

Vu pour être annexé à Notre arrêté du 17 mars 1983.

BAUDOIN

Par le Roi :

Le Ministre des Affaires sociales,

J.-L. DEHAENE

Le Secrétaire d'Etat à la Santé publique
et à l'Environnement,

F. AERTS

5.4.2. Laat alle hermetisch gesloten flesjes (5.2 en 5.3) twee uur in een waterbad bij $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ hangen tot dat het evenwicht is verkregen. Schud weer indien nodig.

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

5.4.4. Teken een grafiek waarin de ordinaatwaarden het oppervlak (of de hoogte) van de VC-pieken of de verhouding oppervlak (of hoogte) van de VC-pieken tot oppervlak (of hoogte) van de pieken die betrekking hebben op de interne standaardoplossingen weergeven en de abscis-waarden de toegevoegde hoeveelheid VC (mg) ten opzichte van de hoeveelheid monster van het voedingsmiddel die in ieder flesje werd gewogen (kg). Meet het abscissnippunt af van de grafiek. De aldus verkregen waarde is de concentratie van VC in het monster van het te onderzoeken voedingsmiddel.

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

6. Resultaten.

Het door de te onderzoeken materialen en voorwerpen aan voedingsmiddelen afgegeven VC in mg/kg wordt verkregen door het gemiddelde te berekenen van twee bepalingen (zie sub 5.4.4) op voorwaarde dat aan de herhaalbaarheidseis van punt 8 is voldaan.

7. Bevestiging van het VC.

Indien het door materialen of voorwerpen aan voedingsmiddelen afgegeven VC volgens de berekening die is aangegeven sub 6; de in bijlage II, sub 2, van Richtlijn 78/142/EEG van de Raad van 30 januari 1978 genoemde grens overschrijdt, moeten de verkregen waarden bij de twee bepalingen (5.4) op één van de volgende drie manieren worden bevestigd :

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

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

iii) door middel van massaspectrometrie. In dit laatste geval kan de aanwezigheid van moleculaire ionen met m/e gelijk aan 62 en 64 in een 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 gelijktijdig of kort na elkaar door dezelfde analist aan hetzelfde monster onder dezelfde condities uitgevoerde bepalingen (5.4), mag niet meer bedragen dan 0,003 mg VC/kg voedingsmiddel.

Ons bekend om te worden gevoegd bij Ons besluit van 17 maart 1983.

BOUDEWIJN

Van Koningswege :

De Minister van Sociale Zaken,

J.-L. DEHAENE

De Staatssecretaris voor Volksgezondheid en Leefmilieu,

F. AERTS

(1) Voir le *Journal of Chromatographic Science*, vol. 12, mars 1974, p. 152.

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