

DIRETTIVA DELLA COMMISSIONE

dell'8 luglio 1980

che fissa il metodo comunitario di analisi per il controllo ufficiale del tenore di cloruro di vinile monomero nei materiali ed oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari

(80/766/CEE)

LA COMMISSIONE DELLE COMUNITÀ EUROPEE,

HA ADOTTATO LA PRESENTE DIRETTIVA :

Articolo 1

visto il trattato che istituisce la Comunità economica europea,

Gli Stati membri dispongono che l'analisi necessaria per il controllo ufficiale del tenore di cloruro di vinile monomero nei materiali ed oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari — nell'allegato denominati « materiali ed oggetti » — sia effettuata secondo il metodo descritto nell'allegato.

vista la direttiva 78/142/CEE del Consiglio, del 30 gennaio 1978, relativa al ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri concernenti i materiali e gli oggetti contenenti cloruro di vinile monomero destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari ⁽¹⁾, in particolare l'articolo 3,

Articolo 2

considerando che l'articolo 2 della direttiva 78/142/CEE dispone che i detti materiali e gli oggetti non debbano contenere cloruro di vinile monomero in quantità superiore a 1 milligrammo per chilogrammo di prodotto finito e l'articolo 3 di detta direttiva che tale limite debba essere verificato secondo un metodo di analisi comunitario ;

Gli Stati membri mettono in vigore le disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative necessarie per conformarsi alla presente direttiva al più tardi 18 mesi dopo la sua notificazione. Essi ne informano immediatamente la Commissione.

Articolo 3

considerando che, sulla base di una serie di analisi collegiali, il metodo descritto nell'allegato si è rivelato sufficientemente accurato e riproducibile per essere adottato come metodo comunitario ;

Gli Stati membri sono destinatari della presente direttiva.

Fatto a Bruxelles, l'8 luglio 1980.

considerando che le misure previste dalla presente direttiva sono conformi al parere del comitato permanente per i prodotti alimentari,

Per la Commissione

Étienne DAVIGNON

Membro della Commissione

(1) GU n. L 44 del 15. 2. 1978, pag. 15.

ALLEGATO

DETERMINAZIONE DEL TENORE DI CLORURO DI VINILE MONOMERO NEI MATERIALI E NEGLI OGGETTI

1. OGGETTO E CAMPO D'APPLICAZIONE

Il metodo permette di determinare il tenore di cloruro di vinile monomero nei materiali e negli oggetti.

2. PRINCIPIO

La determinazione del tenore di cloruro di vinile monomero nei materiali e negli oggetti è effettuata per gascromatografia secondo il metodo detto « a spazio di testa » (head-space) previa dissoluzione o sospensione del campione in N,N-dimetilacetamide.

3. REAGENTI

- 3.1. Cloruro di vinile (CV), di purezza superiore a 99,5 % (v/v).
- 3.2. N,N-dimetilacetamide (DMA), esente da impurezze che abbiano gli stessi tempi di ritenzione del CV o dello standard interno (3.3), nelle condizioni della prova.
- 3.3. Etere dietilico oppure 2-cis-butene in DMA (3.2), da impiegare come standard interno. Gli standard interni devono essere esenti da impurezze che abbiano gli stessi tempi di ritenzione del CV nelle condizioni di prova.

4. APPARECCHIATURA

NB :

Sono stati indicati soltanto gli strumenti e la apparecchiature speciali, nonché quelli che richiedono specificazioni particolari. Si presume che siano disponibili le normali apparecchiature di laboratorio.

- 4.1. Gascromatografo fornito di dispositivo di campionamento automatico a spazio di testa o di dispositivo per l'iniezione manuale del campione.
- 4.2. Rivelatore a ionizzazione di fiamma o altri rivelatori indicati al punto 7.
- 4.3. Colonna gascromatografica.
La colonna deve permettere la separazione dei picchi dell'aria, del CV e dello standard interno, se esso viene usato.
Inoltre il sistema combinato 4.2 e 4.3 deve permettere che il segnale ottenuto con una soluzione contenente 0,02 mg di CV/l di DMA oppure 0,02 mg di CV/kg di DMA sia pari almeno al quintuplo del rumore di fondo.
- 4.4. Contenitori per il campione (fiale o matracci), provvisti di diaframmi di silicone o di gomma butilica.
Durante l'applicazione delle tecniche manuali di campionamento, il prelievo dei campioni nello spazio di testa per mezzo di una siringa può provocare la formazione di un vuoto parziale all'interno della fiala o del matraccio. Di conseguenza, per le tecniche manuali nelle quali le fiale non sono pressurizzate prima del prelievo dei campioni, si raccomanda l'uso di fiale di grandi dimensioni.
- 4.5. Microsiringhe.
- 4.6. Siringhe a tenuta di gas per campionamento manuale a spazio di testa.
- 4.7. Bilancia analitica, sensibilità di 0,1 mg.

5. MODO DI OPERARE

ATTENZIONE : Il CV è una sostanza pericolosa ed è gassosa a temperatura ambiente ; la preparazione di soluzioni deve pertanto essere effettuata sotto una cappa ben ventilata.

NB :

- Prendere tutte le precauzioni necessarie ad evitare perdite di CV o DMA ;
- se il campionamento è effettuato secondo le tecniche manuali, si può usare uno standard interno (3.3) ;
- qualora si usi uno standard interno, la stessa soluzione deve essere usata per tutto il procedimento.

5.1. Preparazione della soluzione standard concentrata di CV a 2 000 mg/kg circa

Pesare con l'approssimazione di 0,1 mg un adatto contenitore di vetro e versare in esso una certa quantità (ad esempio 50 ml) di DMA (3.2). Ripesare. Aggiungere alla DMA una certa quantità (ad esempio 0,1 grammi) di CV (3.1) in forma liquida o gassosa, iniettandola lentamente sopra la DMA. Si può aggiungere il CV anche facendolo gorgogliare nella DMA, a condizione di usare un dispositivo che eviti la perdita di DMA. Pesare nuovamente con una precisione di 0,1 mg. Attendere due ore affinché sia raggiunto l'equilibrio. Conservare la soluzione standard in frigorifero.

5.2. Preparazione della soluzione standard diluita di CV

Prelevare un quantitativo pesato di soluzione standard concentrata di CV (5.1) e diluire, ad un volume noto o ad un determinato peso, con DMA (3.2) o con la soluzione standard interna (3.3). La concentrazione della soluzione standard diluita così ottenuta è espressa in mg/l o in mg/kg a seconda del procedimento seguito.

5.3. Preparazione della curva di taratura

- NB :
- la curva deve comprendere almeno 7 coppie di punti ;
 - la ripetibilità dei risultati ⁽¹⁾ deve essere inferiore a 0,02 mg di CV per litro o per kg di DMA ;
 - la curva deve essere calcolata in base a questi punti mediante il metodo dei minimi quadrati ; la curva di regressione, cioè, deve essere calcolata secondo l'equazione :

$$y = a_1x + a_0$$

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

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

dove :

- y = l'altezza o l'area dei picchi di ogni singola determinazione ;
- x = la concentrazione corrispondente sulla curva di regressione ;
- n = numero di determinazioni effettuate (n ≥ 14) ;

- la curva deve essere lineare : la deviazione standard (s) delle differenze fra i singoli valori ottenuti (y_i) ed i corrispondenti valori calcolati sulla curva di regressione (z_i), divise per il valore medio (\bar{y}) di tutti i valori ottenuti, non deve cioè superare 0,07.

A tal fine applicare le formule seguenti : $\frac{s}{\bar{y}} \leq 0,07$

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

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

- y_i = ogni singolo valore ottenuto ;
- z_i = il corrispondente valore di y_i sulla curva di regressione calcolata ;
- n ≥ 14.

(1) Vedi raccomandazione ISO DIS 5725 : 1977.

Preparare due serie di almeno 7 fiale (4.4). Aggiungere ad ogni fiala opportuni volumi di soluzione standard diluita di CV (5.2) e DMA (3.2) o di soluzione di standard interno preparata con DMA (3.3), tali che le concentrazioni finali di CV nelle due serie di soluzioni siano approssimativamente uguali a 0 ; 0,050 ; 0,075 ; 0,100 ; 0,125 ; 0,150 ; 0,200 ; ecc. mg/l o mg/kg di DMA e che tutte le fiale contengano la stessa quantità di DMA da impiegare secondo il punto 5.5. Sigillare le fiale e procedere come descritto al punto 5.6. Costruire un diagramma in cui in ordinate vengono riportate le aree (o le altezze) delle due serie di soluzioni o il rapporto tra tali aree (o altezze) e quelle relative ai picchi dello standard interno ed in ascisse le concentrazioni delle due serie di soluzioni.

5.4. Controllo della preparazione delle soluzioni standard ottenute secondo i punti 5.1 e 5.2

Ripetere il procedimento di cui ai punti 5.1 e 5.2 per ottenere una seconda soluzione standard diluita con una concentrazione uguale a 0,1 mg di CV/l o 0,1 mg/kg di DMA o una soluzione standard interna. La media di due determinazioni gascromatografiche di questa soluzione non deve differire di oltre il 5 % dal corrispondente punto della curva di taratura. Se la differenza è superiore al 5 %, eliminare tutte le soluzioni ottenute conformemente ai punti 5.1, 5.3 e 5.4 e ripetere l'operazione dall'inizio.

5.5. Preparazione del campione dei materiali e oggetti

Preparare due fiale (4.4). Pesare in ogni fiala, con l'approssimazione di 0,1 mg, almeno 200 mg del campione ottenuto da un unico materiale od oggetto da esaminare, previamente ridotto in piccoli pezzi. Fare in modo da pesare in ciascuna fiala quantitativi equivalenti. Chiudere la fiala immediatamente. Aggiungere a ciascuna fiala, per ogni grammo di campione, 10 ml o 10 g di DMA (3.2) o 10 ml o 10 g dello standard interno (3.3). Sigillare le fiale e procedere come indicato al punto 5.6.

5.6. Determinazione gascromatografica

5.6.1. Agitare le fiale (evitando il contatto tra il liquido contenuto ed il tappo (4.4)), in modo da ottenere una soluzione o una sospensione dei campioni del materiale od oggetto (5.5) il più omogenea possibile.

5.6.2. Tenere tutte le fiale sigillate (5.3, 5.4 e 5.5) a bagnomaria per due ore a $60^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$, finché sia raggiunto l'equilibrio. Agitare di nuovo, se necessario.

5.6.3. Prelevare un campione dallo spazio di testa della fiala. Se si applicano le tecniche manuali di campionamento, curare di ottenere un campione riproducibile (vedi punto 4.4) ; in particolare, la siringa deve essere preriscaldata alla temperatura del campione. Misurare l'area (o l'altezza) dei picchi riferentisi al CV ed allo standard interno, se usato.

5.6.4. Rimuovere con un adeguato metodo l'eccesso di DMA dalle colonna (4.3), non appena sul cromatogramma si ha comparsa di picchi della DMA.

6. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

6.1. Interpolando sulla curva, trovare la concentrazione incognita di ciascuna delle tre soluzioni del campione tenendo conto dello standard interno, se è stato utilizzato. Calcolare la quantità di CV in ciascuno dei due campioni di materiale e oggetto in esame applicando la formula seguente :

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

dove :

X = concentrazione di CV nel campione di materiale od oggetto, espressa in mg/kg ;

C = concentrazione di CV (nella fiala contenente il campione del materiale od oggetto (vedi punto 5.5), espressa in mg/l o mg/kg ;

V = volume o peso di DMA nella fiala contenente il campione del materiale od oggetto (vedi punto 5.5), espresso in litri o in kg ;

M = quantità del campione del materiale od oggetto, espressa in grammi.

6.2. La concentrazione di CV nel materiale e oggetto in esame, espressa in mg/kg, è data dalla media delle due concentrazioni di CV (mg/kg) ricavate al punto 6.1, purché sia rispettato il criterio di ripetibilità di cui al punto 8.

7. CONFERMA DEL TENORE DI CV

Qualora il tenore di CV nei materiali e oggetti, calcolato come indicato al punto 6.2, supera il limite massimo tollerato, occorre confermare il risultato ottenuto dall'analisi di ciascuno dei due campioni (5.6 e 6.1) in uno dei tre modi seguenti :

- impiegando almeno un'altra colonna (4.3) contenente una fase stazionaria a polarità differente. Questo procedimento deve continuare finché il cromatogramma non mostri alcuna sovrapposizione dei picchi di CV e/o dello standard interno sui costituenti del campione del materiale od oggetto ;
- impiegando altri rivelatori, ad esempio il rivelatore di conduttività microelettrolitica ⁽¹⁾ ;
- impiegando la spettrometria di massa. In quest'ultimo caso, la presenza di ioni molecolari con masse progenitrici (m/e) pari a 62 e 64 in una proporzione di 3:1 può essere considerata come una conferma dell'estrema probabilità della presenza di CV. In caso di dubbio si deve controllare lo spettro di massa totale.

8. RIPETIBILITÀ

La differenza fra i risultati di due determinazioni (6.1) effettuate simultaneamente o in rapida successione sullo stesso campione dallo stesso analista nelle stesse condizioni non deve superare 0,2 mg VC/kg di materiale o oggetto.

⁽¹⁾ Vedi *Journal of Chromatographic Science*, vol. 12, marzo 1974, pag. 152.