DIRECTIVE DE LA COMMISSION

du 8 juillet 1980

portant fixation de la méthode communautaire d'analyse pour le contrôle officiel de la teneur des matériaux et objets en chlorure de vinyle monomère destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires

(80/766/CEE)

LA COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES,

vu le traité instituant la Communauté économique européenne,

vu la directive 78/142/CEE du Conseil, du 30 janvier 1978, relative au rapprochement des législations des États membres concernant les matériaux et objets contenant du chlorure de vinyle monomère destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires (1), et notamment son article 3,

considérant que l'article 2 de la directive 78/142/CEE prévoit que les matériaux et objets considérés ne doivent pas contenir de chlorure de vinyle monomère en quantité supérieure à 1 milligramme par kilogramme de produit fini, et son article 3 que cette limite doit être contrôlée au moyen d'une méthode d'analyse communautaire ;

considérant que, sur la base d'une série d'analyses collégiales, la méthode décrite à l'annexe s'est révélée suffisamment exacte et reproductible pour être adoptée comme méthode communautaire ;

considérant que la mesure prévue dans la présente directive est conforme à l'avis du comité permanent des denrées alimentaires,

A ARRÊTÉ LA PRÉSENTE DIRECTIVE :

Article premier

Les États membres prescrivent que l'analyse nécessaire au contrôle officiel de la teneur des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires — dénommés à l'annexe « matériaux et objets » — en chlorure de vinyle monomère soit effectuée selon la méthode décrite en annexe.

Article 2

Les États membres mettent en vigueur les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer à la présente directive, au plus tard dix-huit mois après sa notification. Ils en informent immédiatement la Commission.

Article 3

Les États membres sont destinataires de la présente directive.

Fait à Bruxelles, le 8 juillet 1980.

Par la Commission

Étienne DAVIGNON

Membre de la Commission

(1) JO n° L 44 du 15. 2. 1978, p. 15.

ANNEXE

DÉTERMINATION DE LA TENEUR DES MATÉRIAUX ET OBJETS EN CHLORURE DE VINYLE MONOMÈRE

1. OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La méthode permet de déterminer la teneur des matériaux et objets en chlorure de vinyle monomère.

2. PRINCIPE

La détermination de la teneur des matériaux et objets en chlorure de vinyle monomère 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. Éther 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

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.

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.

NB.

— 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 2 000 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.

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**

NB — 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 :

$$y = a_1 x + a_0$$

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

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

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

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

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

y_i = chaque réponse individuelle mesurée,

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

(1) Voir recommandation ISO DIS 5725: 1977.

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. Établir un diagramme comportant en ordonnées les superficies (ou les hauteurs) des pics de CV des deux séries de fioles ou encore le rapport entre ces superficies (ou les hauteurs) et celles relatives aux pics de l'étalon interne et en abscisses, les concentration 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 :

$$X = \frac{C \times V}{M} 1\,000$$

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) déterminée selon le point 6.1, à condition que le critère de répétabilité (voir point 8) soit respecté.

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.

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