

380L0766

N° L 213/42

Jornal Oficial das Comunidades Europeias

16. 8. 80

DIRECTIVA DA COMISSÃO**de 8 de Julho de 1980****que estabelece o método comunitário de análise para o controlo oficial do teor de monómero de cloreto de vinilo nos materiais e objectos destinados a entrar em contacto com os géneros alimentícios**

(80/766/CEE)

A COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

ADOPTOU A PRESENTE DIRECTIVA :

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Económica Europeia,

Tendo em conta a Directiva 78/142/CEE do Conselho, de 30 de Janeiro de 1978, relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros respeitantes aos materiais e objectos contendo monómero de cloreto de vinilo destinados a entrar em contacto com os géneros alimentícios ⁽¹⁾ e, nomeadamente, o seu artigo 3º,

Considerando que a Directiva 78/142/CEE prevê no seu artigo 2º que os materiais e objectos considerados não devem conter monómero de cloreto de vinilo em quantidade superior a 1 miligrama por quilograma de produto acabado, e no seu artigo 3º, que este limite deve ser controlado por um método de análise comunitário ;

Considerando que, com base numa série de análises efectuadas em conjunto, o método descrito em anexo se revelou suficientemente exacto e reprodutível para ser adoptado como método comunitário ;

Considerando que a medida prevista na presente directiva é conforme ao parecer do Comité Permanente dos Géneros Alimentícios,

Artigo 1º

Os Estados-membros exigirão que a análise necessária para o controlo oficial do teor de cloreto de vinilo monómero nos materiais e objectos destinados a entrar em contacto com os géneros alimentícios — denominados no anexo « materiais e objectos » — seja efectuada de acordo com o método descrito no anexo.

Artigo 2º

Os Estados-membros porão em vigor as disposições legislativas, regulamentares e administrativas necessárias para darem cumprimento à presente directiva, o mais tardar dezoito meses após a sua notificação. Desse facto informarão imediatamente a Comissão.

Artigo 3º

Os Estados-membros são destinatários da presente directiva.

Feito em Bruxelas em 8 de Julho de 1980

Pela Comissão

Etienne DAVIGNON

Membro da Comissão

⁽¹⁾ JO n° L 44 de 15.2.1978, p. 15.

ANEXO

DETERMINAÇÃO DO TEOR EM MONÓMERO DE CLORETO DE VINILO DOS MATERIAIS E OBJECTOS**1. OBJECTIVO E ÂMBITO DE APLICAÇÃO**

O método permite determinar o teor de monómero de cloreto de vinilo nos materiais e objectos.

2. PRINCIPIO

A determinação do teor de monómero de cloreto de vinilo nos materiais e objectos é efectuada por cromatografia em fase gasosa, de acordo com a técnica « head space », após dissolução ou suspensão da amostra em N, N-dimetilacetamida.

3. REAGENTES

3.1. Cloreto de vinilo (CV), de pureza superior a 99,5 % (v/v).

3.2. N, N-dimetilacetamida (DMA), isenta de impurezas susceptíveis de ter o mesmo tempo de retenção que o CV ou que o padrão interno (3.3), nas condições de ensaio.

3.3. Éter dietílico ou 2-cis-buteno, em DMA (3.2) como padrão interno. Estes padrões internos devem ser isentos de impurezas susceptíveis de ter os mesmos tempos de retenção que o CV, nas condições de ensaio.

4. APARELHOS

NB :

Apenas se mencionaram os instrumentos ou elementos de aparelhos de tipo especial ou que correspondem a especificações particulares. Parte-se do princípio que os equipamentos de laboratório usuais se encontram disponíveis.

4.1. Um cromatógrafo de fase gasosa munido de um dispositivo automático de amostragem « head space » ou equipado com os aparelhos necessários para injeção manual da amostra.

4.2. Um detector de ionização de chama ou outros detectores mencionados no ponto 7.

4.3. Uma coluna de cromatografia em fase gasosa.

A coluna deve permitir a separação dos picos do ar, do CV e do padrão interno, quando este último tiver sido utilizado.

Além disso, o sistema combinado 4.2 e 4.3 deve permitir que o sinal obtido com uma solução de CV a 0,02 mg/l de DMA ou de CV a 0,02 mg/kg de DMA seja igual a pelo menos 5 vezes o ruído de fundo do aparelho.

4.4. Os frascos que contêm a amostra são equipados com diafragmas de silicone ou de borracha butílica.

A utilização de processos manuais de amostragem pode ter como consequência, quando se retira a amostra no « head space » por meio de uma seringa, a formação de um vácuo parcial no frasco. Por isso se recomenda a utilização de frascos maiores quando se utilizam processos manuais que não permitam a pressurização dos frascos antes de se retirarem as amostras.

4.5. Micro-seringas.

4.6. Seringas estanques ao gás para amostragem manual no « head space ».

4.7. Balança analítica, com precisão de 0,1 mg.

5. TÉCNICA

ATENÇÃO : 0 CV é uma substância perigosa que, à temperatura ambiente, se apresenta sob a forma gasosas ; por isso, a preparação das soluções deve ser efectuada numa chaminé bem ventilada.

NB.

- tomar todas as precauções necessárias para evitar qualquer perda de CV ou de DMA,
- em caso de utilização de técnicas de amostragem manual, pode ser utilizado um padrão interno (3.3.),
- em caso de utilização de um padrão interno, utilizar a mesma solução durante toda a operação.

5.1. Preparação da solução padrão concentrada de CV de 2000 mg/kg aproximadamente

Pesar, com aproximação de 0,1 mg, um recipiente adequado de vidro ; adicionar nesse recipiente uma certa quantidade (por exemplo 50 ml) de DMA (3.2). Pesar de novo. Juntar à DMA uma certa quantidade, (por exemplo 0,1 g) de CV (3.1) no estado líquido ou gasoso, injectando-o lentamente no DMA. Para adicionar o CV, pode-se igualmente fazê-lo borbulhar no DMA, desde que se utilize um dispositivo que permita evitar as perdas de DMA. Pesar novamente, com aproximação de 0,1 mg. Esperar duas horas para atingir o equilíbrio. Conservar a solução padrão num frigorífico.

5.2. Preparação da solução padrão diluída de CV

Pesar uma quantidade determinada de solução padrão concentrada de CV (5.1) e diluir a um volume conhecido ou a peso conhecido com DMA (3.2) ou com a solução padrão interna (3.3). A concentração de solução padrão diluída assim obtida exprime-se em mg/l ou mg/kg respectivamente.

5.3. Preparação da curva de calibração

- NB* — a curva deve ser composta pelo menos de 7 pares de pontos,
- a reprodutibilidade das respostas⁽¹⁾ deve ser inferior a 0,02 mg CV/l ou kg de DMA,
 - a curva deve ser calculada a partir desses pontos pelo método dos mínimos quadrados, o que significa que a regressão linear deve ser calculada por intermédio da seguinte equação :

$$y = a_1 + a_0$$

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

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

em que

y = altura ou superfície dos picos por cada determinação ;

x = a concentração correspondente na linha de regressão ;

n = o número de determinações efectuadas ($n \geq 14$) ;

- a curva deve ser linear, isto é, o desvio padrão (s) das diferenças entre as respostas medidas (y_i) e o valor correspondente das respostas calculadas a partir da linha de regressão (z_i), divididos pelo valor médio (\bar{y}) de todas as respostas medidas não deve ultrapassar o valor 0,07.

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

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

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

y_i = cada resposta individual medida ;

z_i = valor correspondente da resposta (y_i) na linha de regressão calculada ;

$n \geq 14$.

⁽¹⁾ Ver Recomendação ISO DIS 5725 : 1977.

Preparar duas séries de pelo menos 7 frascos (4.4). Juntar a cada frasco volumes de solução padrão diluída de CV (5.2) e de DMA (3.2) ou de solução padrão em DMA (3.3) necessárias para que a concentração final de CV nas soluções em duplicado seja aproximadamente igual a 0 ; 0,050 ; 0,075 ; 0,100 ; 0,125 ; 0,150 ; 0,200 etc. mg/l ou mg/kg de DMA, e para que todos os frascos contenham a mesma quantidade de DMA que a que é utilizada no ponto (5.5). Selar os frascos e proceder como se descreve no ponto (5.6). Estabelecer um diagrama tendo em ordenadas as superfícies (ou as alturas) dos picos de CV das duas séries de frascos ou a relação entre essas superfícies (ou alturas) e as respeitantes aos picos do padrão interno, e em abcissas, as concentrações das duas séries de soluções.

5.4. Verificação da preparação das soluções-padrão obtidas nos pontos 5.1.e 5.2.

Repetir as operações descritas nos pontos 5.1. e 5.2. para obter uma segunda solução-padrão diluída com uma concentração igual a 0,1 mg CV/l ou mg CV/kg de DMA ou de solução-padrão interna. A média de duas determinações por cromatografia gasosa desta solução não deve diferir mais de 5 % do ponto correspondente na curva de calibração. Se a diferença for superior a 5 % rejeitar todas as soluções obtidas nos pontos 5.1, 5.2, 5.3.e 5.4.e repetir a operação desde o início.

5.5. Preparação de amostras de materiais ou objectos

Preparar 2 frascos (4.4). Pesar em cada frasco pelo menos 200 mg, com aproximação de 0,1 mg, da amostra obtida a partir de um único material ou objecto em estudo, após a sua redução em pequenos pedaços. Tentar pesar uma quantidade igual em cada frasco. Fechar imediatamente o frasco. Para cada g de amostra juntar em cada frasco 10 ml ou 10 g de DMA (3.3). Selar os frascos e proceder como se descreve no ponto 5.6.

5.6. Determinação por cromatografia em fase gasosa

5.6.1. Agitar os frascos evitando que o líquido contido entre em contacto com o diafragma (4.4), a fim de obter uma solução ou uma suspensão tão homogénea quanto possível das amostras de materiais ou objectos (5.5).

5.6.2. Colocar durante um período de duas horas todos os frascos selados (5.3, 5.4.e 5.5) num banho-maria a 60 °C ± 1 °C a fim de atingir o equilíbrio. Agitar de novo se necessário.

5.6.3. Tomar uma amostra do « head space » do frasco. Quando se utiliza a técnica manual de colheita de amostras, deve-se procurar obter uma amostra reprodutível (ver ponto 4.4) ; a seringa deve estar pré-aquecida à temperatura da amostra. Medir a superfície (ou a altura) dos picos referentes ao CV e ao padrão interno, quando este último tiver sido utilizado.

5.6.4. Eliminar da coluna (4.3) a DMA em excesso por meio de um método adequado, logo que os picos de DMA apareçam no cromatograma.

6. CALCULO DOS RESULTADOS

6.1. Determinar, por interpolação na curva, a concentração desconhecida de cada uma das duas soluções da amostra, tendo em conta a solução-padrão interna, quando esta última tiver sido utilizada. Calcular a quantidade de CV em cada uma das amostras do material ou objecto em estudo, aplicando a fórmula seguinte :

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

em que :

X = concentração de CV na amostra de material ou objecto, expressa em mg/kg ;

C = concentração de CV no frasco que contém a amostra de materiais ou objectos (ver ponto 5.5), expressa em mg/l ou mg/kg ;

V = volume ou massa de DMA no frasco que contém a amostra de materiais ou objectos (ver ponto 5.5) expressa em litros ou em quilogramas ;

M = quantidade de amostra de materiais ou objectos expressa em gramas.

6.2. A concentração de CV no material ou objecto em estudo, expressa em mg/kg deve ser a média das duas concentrações de CV (mg/kg) determinada de acordo com o ponto 6.1, desde que o critério de reprodutibilidade (ver ponto 8) seja respeitado.

7. CONFIRMAÇÃO DO TEOR DE CV

Nos casos em que o teor de CV nos materiais e objectos, calculado como se descreve no ponto 6.2. ultrapasse o limite máximo tolerado, os resultados obtidos pela análise de cada uma das duas amostras (5.6.e 6.1) devem ser confirmados com a ajuda de um dos três métodos seguintes :

- utilizando pelo menos uma outra coluna (4.3) de fase estacionária de uma polaridade diferente. Prosseguir esta operação até à obtenção de um cromatograma sobre o qual não apareça qualquer interferência entre os picos de CV e/ou os picos correspondentes ao padrão interno e os constituintes da amostra do material ou objecto,
- empregando outros detectores, por exemplo, o detector de condutividade microelectrolítico (1),
- utilizando um espectrómetro de massa. Neste caso se se detectarem iões moleculares de massa vizinha (m/e) 62 e 64 numa proporção de 3 :1, é possível estimar com elevado grau de probabilidade a presença do CV. Em caso de dúvida, deve ser verificada a totalidade do espectro de massa.

8. **REPRODUTIBILIDADE**

A diferença entre os resultados de duas determinações (6.1) paralelas efectuadas simultaneamente, ou rapidamente uma a seguir à outra, na mesma amostra, pelo mesmo analista e nas mesmas condições, não deve ultrapassar 0,2 mg de CV/kg de material ou objecto.

(1) Ver « Journal of Chromatographic Science », Volume 12, Março 1974, p. 152.