



USTV



GDR Verres
GDR 3338



Atelier « Altération des verres industriels: concepts, méthodologies et cas d'études »

ICSM, site de Marcoule, 31 mars - 1^{er} avril

Méthodologie du contact alimentaire

Simone TIOZZO, Stazione Sperimentale del Vetro (SSV)

stiozzo@spevetro.it

www.spevetro.it

Siège Principal: île de Murano (Venise)



LAB N° 0073



Histoire et activités principales

- ✓ La Stazione Sperimentale del Vetro est un institut de recherche créé en 1954 par le Gouvernement Italien. Le but de l'organisation était, et reste toujours, de soutenir et stimuler le développement technique et scientifique de l'industrie verrière.
- ✓ Depuis le 1956, les laboratoires SSV ont été installés à Venise sur l'île de Murano, célèbre dans le Monde entier pour sa production traditionnelle de verre artistique. À partir du 2002, les laboratoires et les équipements pour la caractérisation des verres plats ont été déplacés en terre ferme, dans VEGA, le parc scientifique et technologique de Venise.

- ✓ Initialement gérée par le Ministère de l'Université et de la Recherche, SSV est maintenant une entreprise privée à propriété publique majoritaire, qui maintient toujours son statut d'Organisation Sans But Lucratif et de Laboratoire d'Essai Tiers (procès, contestation).
- ✓ SSV est active dans toute l'Europe, et aussi en Turquie et Nord Afrique.

ASSISTENCE
TECHNIQUE ET
EXPERTISES

PROJETS DE
RECHERCHE

ANALYSES , ESSAIS ,
EXPÉRIMENTATION

CERTIFICATION
DES PRODUITS

FORMATION

SPÉCIFICATION ET
STANDARDISATION

Qualité et rapports Internationales

Autorisée par le Ministère de la Santé Italien à effectuer analyses environnementales:
Décret Officiel du Ministère de la Santé Publique 22.12.1977

Reconnue entre les Centres d'Excellence Italiens pour la Recherche Appliquée:
Décret Officiel du Ministère de l'Université et de la Recherche 16.06.1983

Certification de Qualité comme Laboratoire d'Essais ISO 17025 par ACCREDIA
ILAC -MRA, avec accréditation nr. 0073: **92 méthodes d'analyse accréditées.**

Autorisée par le Gouvernement Italien comme Laboratoire d'Essais pour l'application
de la Directive Européenne EC 89/106 sur les matériaux de construction – notification
par la Commission Européenne n. 1694

Membre de plusieurs organisations scientifiques et techniques sur le verre à niveau
Internationale : ATIV, ICG, ESG, USTV, SGT, DGG, Glass Trend...

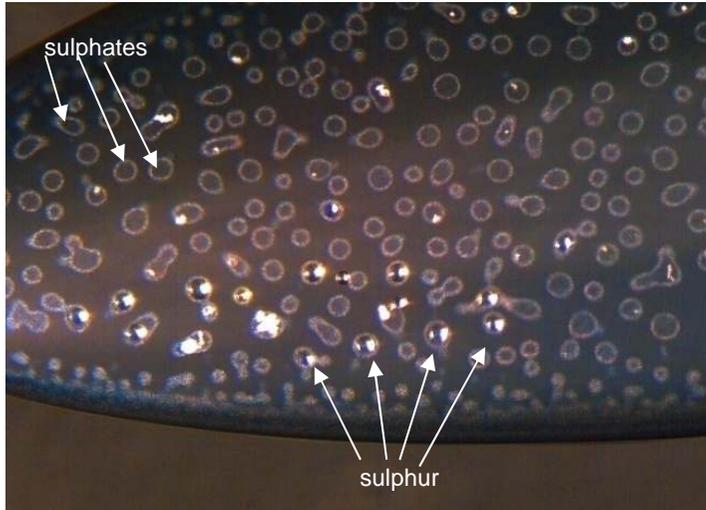
Support technique pour le développement de nouvelles normatives ISO-CEN-UNI,
participation à plusieurs TC (TC10, TC09, TC02 , TC11, TC13, TC14, etc.)

Analyses Physiques et Optiques

- **FRX** – composition chimique macroscopique
- **DRX** – composition minéralogique, couches minces
- **EPMA, MEB+EDS, μ -FRX** – analyse microscopique chimique et morphologique; défauts, infondus, cordes
- **IRTF** et **μ -IRTF** – Dépôts organiques, couches
- **Microscope polarisateur** – Identification des défauts
- **Granulométrie laser** – courbe distrib granulométrique
- **Spectrophotomètre UV-VIS** – transmittance, réflectance, rapport redox (sphère intégratrice 500mm)
- Expertise sur la formulation du mélange vitrifiable (e.g. substitution d'As ou Ce avec des équivalents)
- Simulation théorique des propriétés du verre à partir de la composition chimique en oxydes
- **Essais de fusion expérimentaux** à échelle laboratoire: 2-3 Kg maximum en creuset (atm. inerte possible)

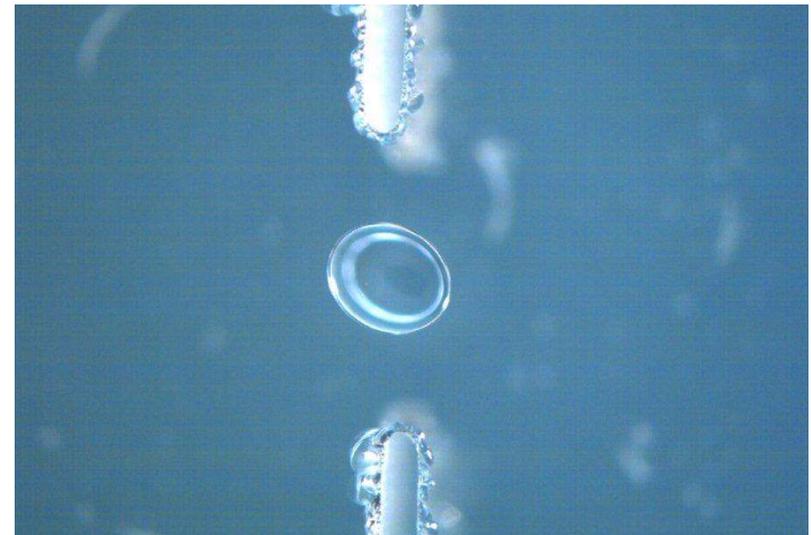
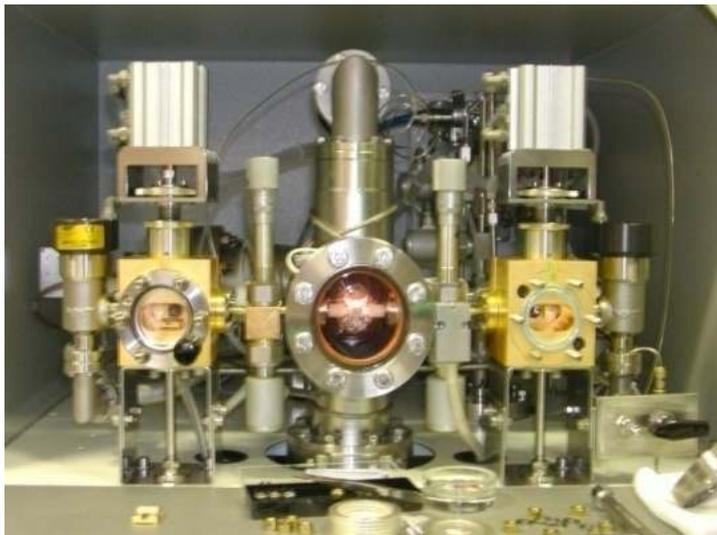


Analyse des bulles dans le verre



Après la vérification au microscope optique de la présence de **dépôts** sur la parois interne des bulles identifiées, les articles en verre sont coupés et préparés sous forme d'échantillons comme en figure ci-dessous.

Les échantillons sont donc analysés par un appareil développé spécifiquement, où la bulle est **cassée** sous vide par un pénétrateur, et les gaz libérés sont analysés par un **Spectromètre de Masse**. La taille plus petite des bulles analysables est d'environ **0,1 mm**.



Méthodologie pour l'analyse détaillée du Plomb dans le calcin ménager

Le Plomb dans le calcin ménager dérive de deux sources principales:

- le faible contenu de PbO présent dans toutes les bouteilles (fabriquées avec calcin!);
- et le petit nombre de fragments très riches en plomb (carafes et verres en cristal au Pb, écrans TV, etc).

Une méthodologie d'essai spécifique a été développée par SSV pour:

- quantifier avec précision et représentativité statistique le teneur en PbO dans le calcin;
- identifier l'apport absolu de chacune des deux sources au contenu global de PbO.



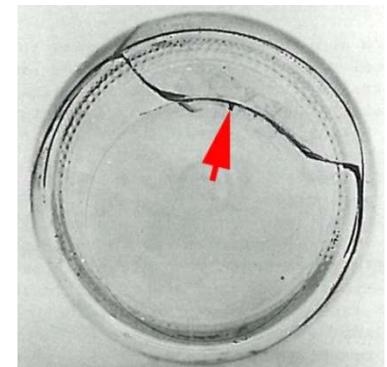
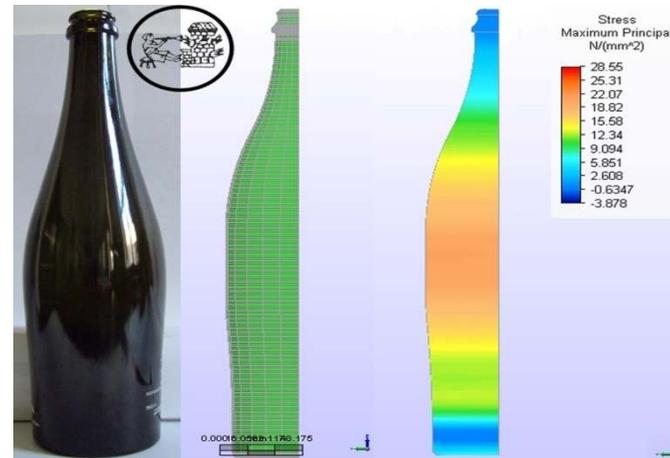
Analyses Chimiques et Environnementales

- **F-AAS, ICP-AES, ICP-MS**: composition chimique et quantification des éléments traces
- Analyseur S et C, CPG, Chromat. échange d'ions
- Équipement pour la préparation des échantillons par la « voie humide »
- Autoclaves et équipement pour les **essais sur les matériaux pour contact alimentaire** (DM 21/3/73, pharmacopée, FDA, ISO 7086, ISO 6486, EN1388)
- Essais de migration et lixiviation, attaques acides et basiques, résistance idrolitique, VHT, PCT
- Évaluations REACH pour procédures d'exemption
- **2 laboratoires mobiles** équipés pour l'analyse des émissions en atmosphère: NO_x , SO_x , CO, CO_2 , O_2 , HCl, HF, particules en suspension, COT, etc
- **Calibration** et validation des Systèmes Automatisés de Contrôle des Émissions (QAL2 et QAL3)



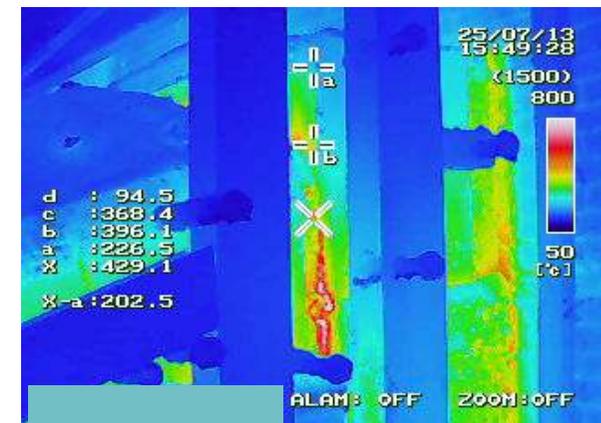
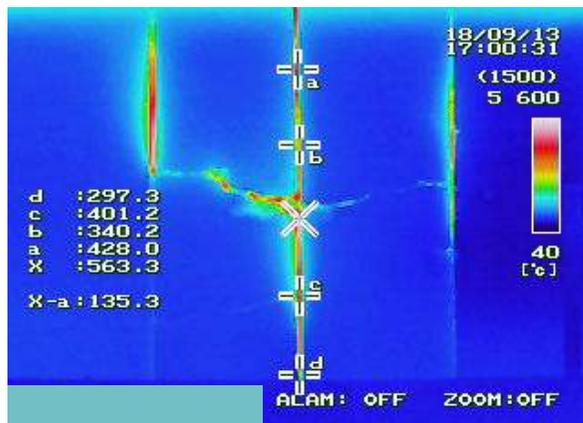
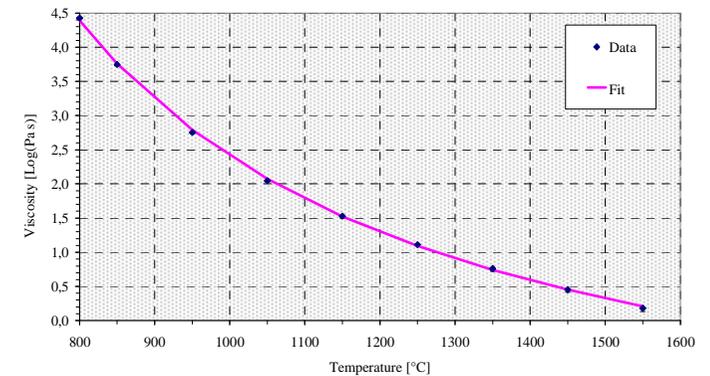
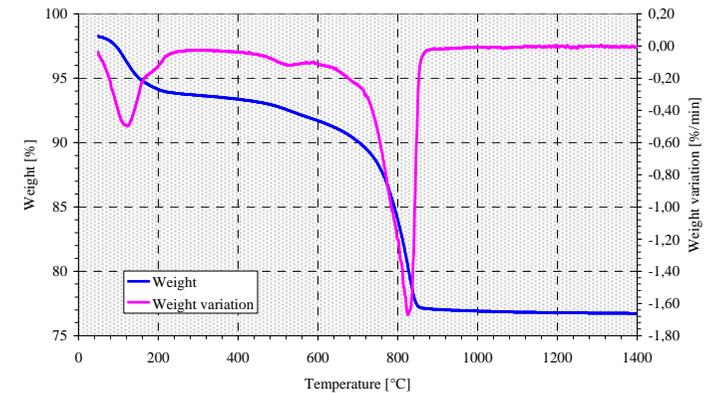
Essais mécaniques et analyse de la fracture

- Analyse de la surface de fracture (ASTM C1256)
- Résistance à la pression interne (ASTM 147; ISO 7458)
- Résistance à l'impact (UNI 9312)
- Résistance au Choc Thermique (ASTM C149, ISO 7459)
- Résistance au charge vertical (ISO 8113)
- Fractometrie, statistique de Weibull des donnés
- Modélisation aux éléments finis des produits en verre



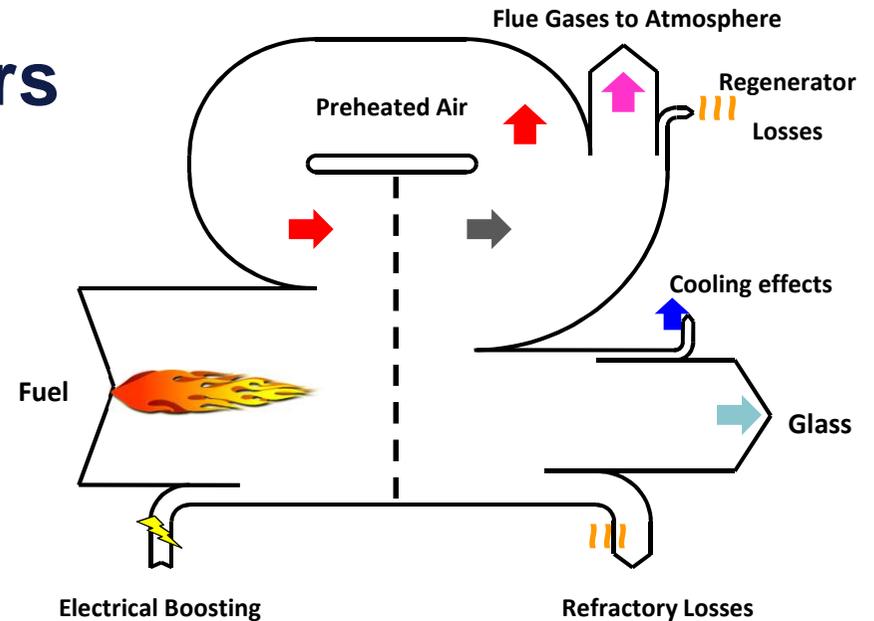
Propriétés thermo-physiques du verre

- Viscosité (haute T avec rhéomètre rotatif, *softening*, *annealing* et *strain points* avec fibres)
- Densité à haute T (de 1550 C à 1200 C)
- Conductibilité électrique (de 1550 C à 800 C)
- Conductibilité thermique (*laser flash* et *hot disk*)
- ATG, ATD, CDB (jusque à 1400 C)
- Coefficient d'Expansion Thermique, T_G
- *Database* de corrélation entre composition du verre et ses propriétés physiques
- Inspection thermographique des fours (à l'extérieur)



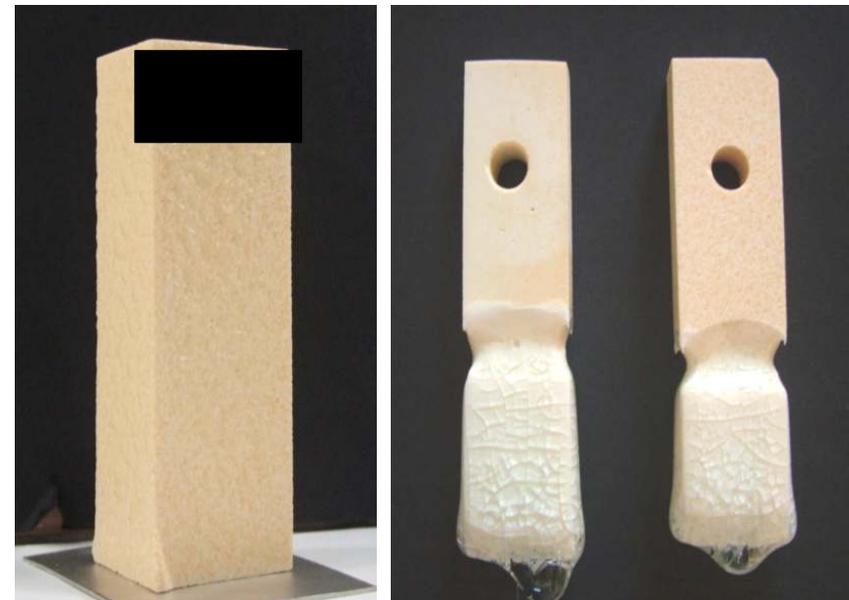
Bilan énergétique des fours

- Mesure des températures de l'air et des gaz de combustion dans les conduits de brûleurs et aux extrémités du régénérateur avec des pyromètres à aspiration
- Détermination de la composition des gaz de combustion avec techniques extractives
- Modélisation des dispersions de chaleur à travers les réfractaires de la cuve
- Estimation des infiltrations d'air dans le four et dans les chambres de régénération.
- Individuation des pertes principales de énergie, et détermination des rendements de régénération et de combustion.
- Thermographie endoscopique (fin 2014)



Essais sur matériaux réfractaires

- Caractérisation chimique et minéralogique
- Analyse DRX quantitative (méthode Rietveld)
- Caractérisation physique (Densité, Porosité)
- Analyse Microstructurale (MEB+EDS)
- Propriétés mécaniques (CCS, MOR)
- CTE et dilatation irréversible (PLC)
- Réfractarité sous charge (RUL)
- Fluage sous compression (CIC)
- Conductivité thermique
- Essais de corrosion statique/dynamique
- Essais d'exsudation (pour AZS)
- Essais d'attaque par vapeurs Alcalins
- Essais de bullage
- Analyse des gaz dans le bulles (AZS)



Nomenclature des MCDA

MCDA: Matériaux en Contact avec les Denrées Alimentaires.

Vaisselle plate (flatware): articles dont la profondeur interne (distance entre le plan supérieur et le point plus fond) est inférieure ou égale à 25 mm.

Vaisselle creuse (holloware): articles remplissables ayant profondeur interne supérieure à 25 mm; en particulier, il existent trois sous-catégories:

- **Vaisselle creuse petite (small holloware)**: articles remplissables avec capacité inférieure à 600 ml;
- **Vaisselle creuse grande (large holloware)**: articles remplissables avec capacité comprise entre 600 ml et 3 litres;
- **Récipients pour stockage (storage holloware)**: articles remplissables avec capacité supérieure à 3 litres.

Buvant (drinking rim): portion destinée au contact buccal de la surface externe d'un récipient utilisé pour boire; conventionnellement, le buvant est identifié avec la région circonférentielle comprise entre le bord et 2 cm plus en bas.

Exemples typiques à Venise

Vaisselle creuse



Buvant

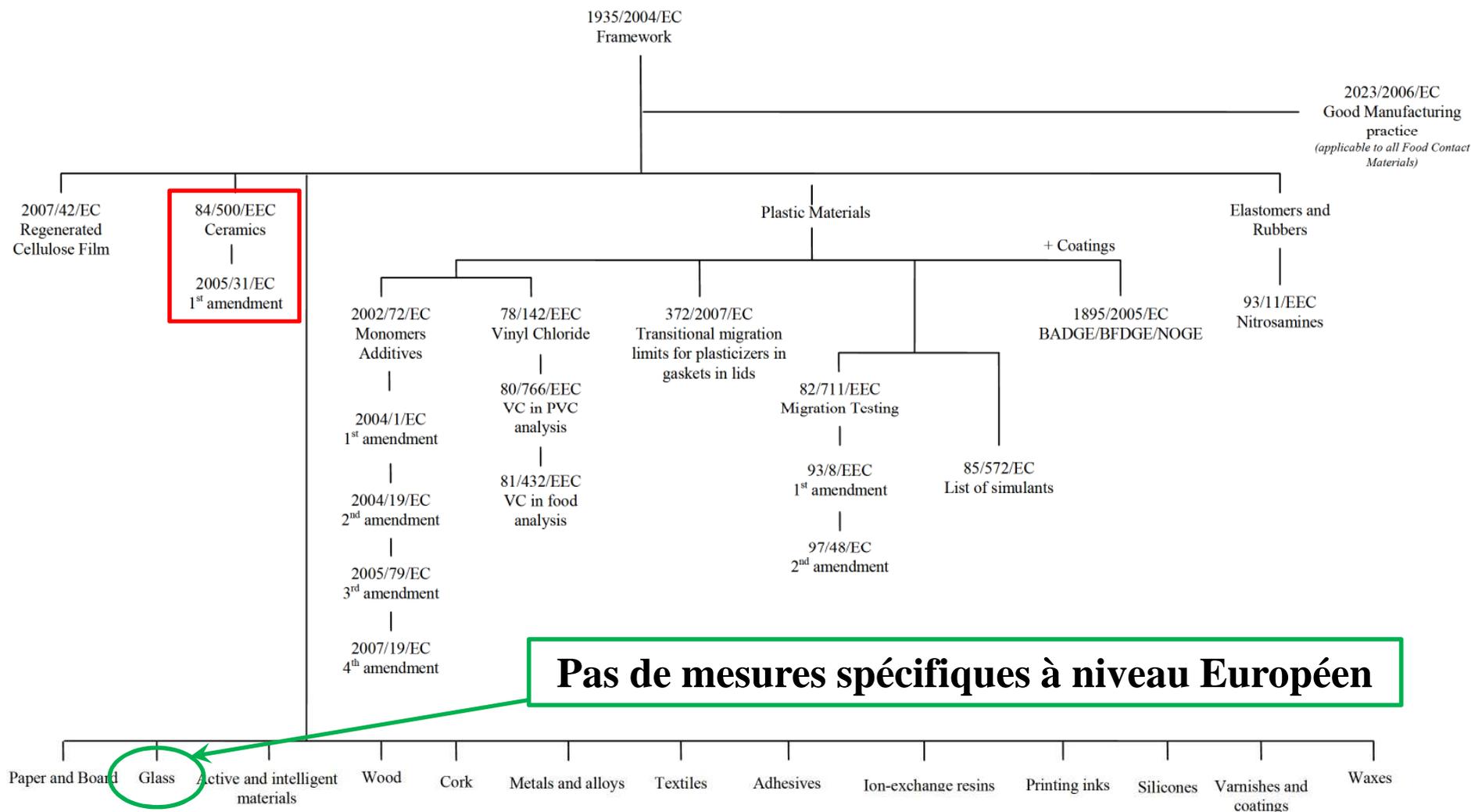
Conteneurs



Vaisselle creuse

Vaisselle plate

Matériaux en contact avec les aliments: schéma du cadre normatif Européen



Considérations générales

Même si le verre est élaboré à partir d'un mélange d'oxydes, silicates, carbonates et autres matières premières, le produit final est un **solide amorphe homogène**, dont les substances initialement présentes ne sont plus identifiables.

En particulier, tous les **ions métalliques** sont **liés dans le réseau**, où ils peuvent se comporter soit comme formateurs, soit comme intermédiaires, soit comme modificateurs, et de ça découle leur degré de « immobilisation » dans le matériau.

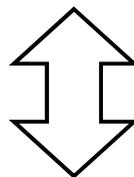
Dans plusieurs directives à niveau Européen le verre conventionnel (sodo-calcique, borosilicate) est reconnu comme un matériau **chimiquement « inerte »**, et pour cette raison il a obtenu des dérogations ou des exemptions spécifiques (voir directive sur les décharges, directive RoHS, etc).

Entre tous les métaux qui peuvent être libérés en quantité significative par le verre en contact avec les aliments, les seuls qui peuvent poser des **dangers** toxicologiques démontrés pour la **santé** sont **Pb** (surtout dans les verres cristaux des articles pour la table) et **Cd** (dans certains verres colorés ou décorés).

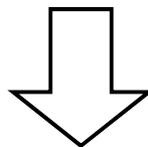
Législation spécifique Française sur les verres

En France, comme dans quelques autres Etats Membres, les articles en verre, en cristal et les vitrocéramiques destinés ou déjà en contact avec les denrées alimentaires sont soumis à la même législation que les articles en céramique:

Arrêté Ministériel 7 Novembre 1985



Directives 84/500/CEE et 2005/31/CE



Essais et limites de **migration spécifique de Pb et Cd** pour **tous les verres** (même pour les borosilicates et les sodo-calciques), et essais et limites de migration du Cr(VI) pour les verres décorés (ou pour les objets émaillés).

Directive EEC 84/500 du 15/10/1984

La méthode d'essai détaillée dans les Annexes I et II de la directive 84/500/EEC, puis convertie en Arrêté ministériel français, est presque complètement la même procédure précédemment décrite dans les normes « sœurs »:

- **ISO 7086-1** et -2 (1982), valables pour tous les articles en verre remplissables, y comprises les bouteilles (glass holloware and containers);
- **ISO 6486-1** et -2 (1981), valable pour tous les articles en céramique et vitro-céramique, et pour la vaisselle plate en verre (flatware), mais non pour les articles en métal émaillé;

Et aussi dans les standards:

- **EN 1388-1** et -2, valables pour tous les articles céramiques (-1) et non céramiques (-2) ayant surface en contact avec les aliments à base de silicates (les limites à respecter ne sont pas explicités dans le texte);
- **DIN 51031** et **51032**, valables pour tous les articles ayant surface à base de silicates, y comprises les articles en métal émaillé (avec limites à respecter).

Principe de base de l'essai

Les surfaces destinées au contact avec les denrées alimentaires sont exposées à l'attaque d'une solution aqueuse d'acide acétique 4%_{v/v} pour 24 heures à la température de 22 C. La solution d'essai est puis analysée avec un F-AAS (ou instrument équivalent) pour déterminer la quantité de Pb et de Cd libérés.

Simulant: acide acétique 4% en volume

Température d'essai: 22 ± 2° C

Temps d'essai: 24 ± 0,5 heures

Les limites à respecter varient selon la typologie d'article, la capacité interne, la température d'utilisation (e.g. ustensiles pour la cuisson), etc.

La méthode en détail

Échantillonnage

Au moins **4 articles identiques** pour forme, dimensions, couleur et décoration (prescription spécifiée dans les normes ISO et CEN).

Préparation des échantillons

Les articles doivent être **lavés** avec une solution à **40° C** contenant **détergent** liquide **ménager** ($40 \pm 5^\circ \text{C}$ et 1 ml/l de détergent selon norme EN 1388-2), puis **rincés** d'abord à l'eau courante, et après avec eau distillée. Ils sont donc égouttés et **séchés** (en étuve si nécessaire).

Préparation de la solution simulant

Ajouter 40 ml d'acide acétique glaciale à de l'eau distillée, puis porter à volume totale de 1000 ml; conditionner à la température de $22 \pm 2^\circ \text{C}$.

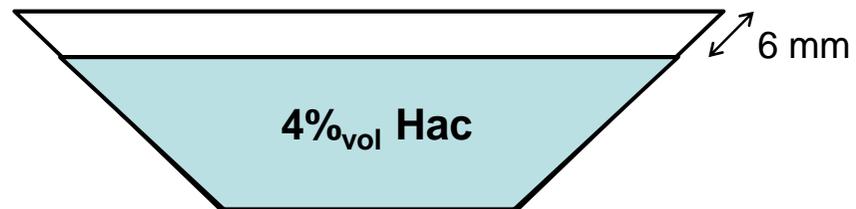
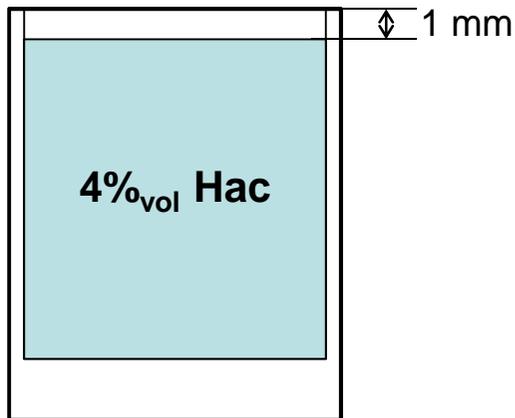
Conditions spéciales d'essai

Si la cession de **Cd** est à déterminer, l'essai doit être effectué en **obscurité** totale.

Conditions d'exposition au simulant

Articles remplissables

Tous les articles de vaisselle creuse, et les articles de vaisselle plate pour lesquels la **distance** entre la **surface** du liquide et le point plus **fond** est supérieure à **5 mm** (ISO 6486-1), doivent être **remplis** avec solution simulant jusque à **1 mm du débordement**. Si le bord de l'objet est **incliné ou plat**, le niveau de la solution doit être tel que la **distance** entre bord de l'article et frontière du liquide soit de **6 mm**. Couvrir les échantillons de façon appropriée, pour éviter toutes évaporations ou contaminations éventuelles.



Conditions d'exposition au simulant

Articles NON remplissables

Quand la distance entre niveau de débordement du liquide et point plus fond est **moindre de 5 mm**, les articles sont définis **non remplissables**; pour eux, il existe deux stratégies d'essai:

1) **Immersion Totale**: L'area (en dm^2) de la surface à soumettre à l'essai avec le simulant (dite **surface de référence, S_R**) est déterminée géométriquement en traçant le contour du bord supérieur de l'objet sur un feuillet de papier millimétré.

Les surfaces de l'article qui ne sont pas destinées au contact avec les denrées alimentaires sont protégées de l'attaque du simulant avec une couche protectrice (ex. **paraffine**), puis l'échantillon est posé dans un **réceptacle inerte** (ex. en verre borosilicate) de dimensions appropriées, qui est rempli avec la solution d'acide acétique (mesurer le volume V avec 2% de précision) juste au point auquel la surface d'essai est **complètement recouverte** par le **liquide**.



Conditions d'exposition au simulant

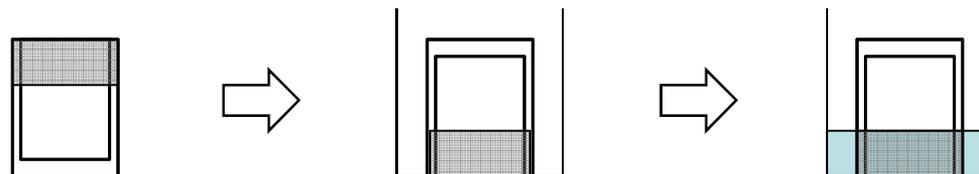
Articles NON remplissables

2) **Remplissage « assisté »**: Encore une fois, l'area (en dm^2) de la surface à soumettre à essai avec simulant (la **surface de référence, S_R**) est déterminée.

Tout autour du bord de l'objet est donc appliquée une couche épaisse **étanche** de **silicone**, large 6 mm et haute au moins 4 mm, ainsi que le nouveau niveau de remplissage devienne supérieur à 5 mm. L'échantillon est donc soumis à essai par remplissage (mesurer en plus le volume **V** de solution utilisée).

Buvant (normes ISO et CEN, pas d'obligations spécifiques selon 84/500/CEE)

Pour soumettre à essai seulement la part destinée au contact buccal, poser l'objet à **l'envers** dans un récipient en matériau inerte (ex. verre borosilicate) ayant diamètre compris entre 1,25 et 2 fois le diamètre de l'article. Remplir ce récipient avec une quantité **V** de simulant suffisante à couvrir les seuls 2 cm du buvant.



Analyse de la solution d'essai

Homogénéisation

Avant de prélever un échantillon de solution à analyser, homogénéiser le liquide de façon opportune (ex. aspirer et rejeter plusieurs fois avec une pipette une petite quantité de solution).

Instrument d'analyse

La solution d'essai doit être analysée avec un instrument ayant:

- Limite de détectabilité pour le Pb = 0,1 mg/kg
- Limite de quantification pour le Pb = 0,2 mg/kg
- Limite de détectabilité pour le Cd = 0,01 mg/kg
- Limite de quantification pour le Cd = 0,02 mg/kg
- Pas d'interférences spectrales ou liées à la matrice

Les versions originales de la directive et des normes ISO et CEN indiquaient la F-AAS comme seule technique de caractérisation possible.

Présentation des résultats

Vaisselle creuse

Pour la vaisselle creuse la migration spécifique doit être présentée comme **mg** de Pb ou Cd **par kg d'aliment** en contact avec le matériau; vu que la solution d'acide acétique peut être considérée avoir densité unitaire, le résultat de l'analyse chimique de la solution d'essai (en mg/l) coïncide avec la migration spécifique.

Vaisselle plate

Ici la migration doit être exprimée en **mg/dm²** de **surface attaquée** conséquemment, la migration spécifique est calculée comme:
où C est la concentration détectée par l'instrument utilisé (mg/l).

$$M = \frac{C \cdot V}{S_R}$$

Buvant (contact buccal)

Le résultat est en **mg libérés par article** dans les conditions d'essai:
donc, la migration de Pb et Cd est calculée avec la formule:

$$M = C \cdot V$$

où V est le volume (l) de solution nécessaire à couvrir le seul buvant.

Limites de concentration

	Plomb	Cadmium	Chrome 6*
<p>Catégorie 1 : Objets non remplissables et objets remplissables (y compris les ustensiles de cuisson) dont la profondeur interne, mesurée entre le point le plus bas et le plan horizontal passant par le bord supérieur, est inférieure ou égale à 25 mm.</p> <p>Limites en mg/dm²</p>	0,8	0,07	0,005 *
<p>Catégorie 2 : Objets remplissables autres que :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Les emballages ou récipients de stockage d'une capacité supérieure à 3 litres ; - Les ustensiles de cuisson. <p>Limites en mg/l</p>	4,0	0,3	0,03*
<p>Catégorie 3 : Ustensiles de cuisson (autres que ceux de la catégorie 1) ; emballages et récipients de stockage d'une capacité supérieure à 3 litres.</p> <p>Limites en mg/l</p>	1,5	0,1	0,03 *
<p>Contact buccal (concerne tout objet décoré extérieurement sur 20 mm de hauteur, mesurée à partir du bord supérieur.)</p> <p>Limites en mg/article</p>	2	0,2	0,015*

* Limites valides seulement pour les objets émaillés à support non céramique

Source: fiche publiée par la DG-CCRF

Conformité aux limites Européens

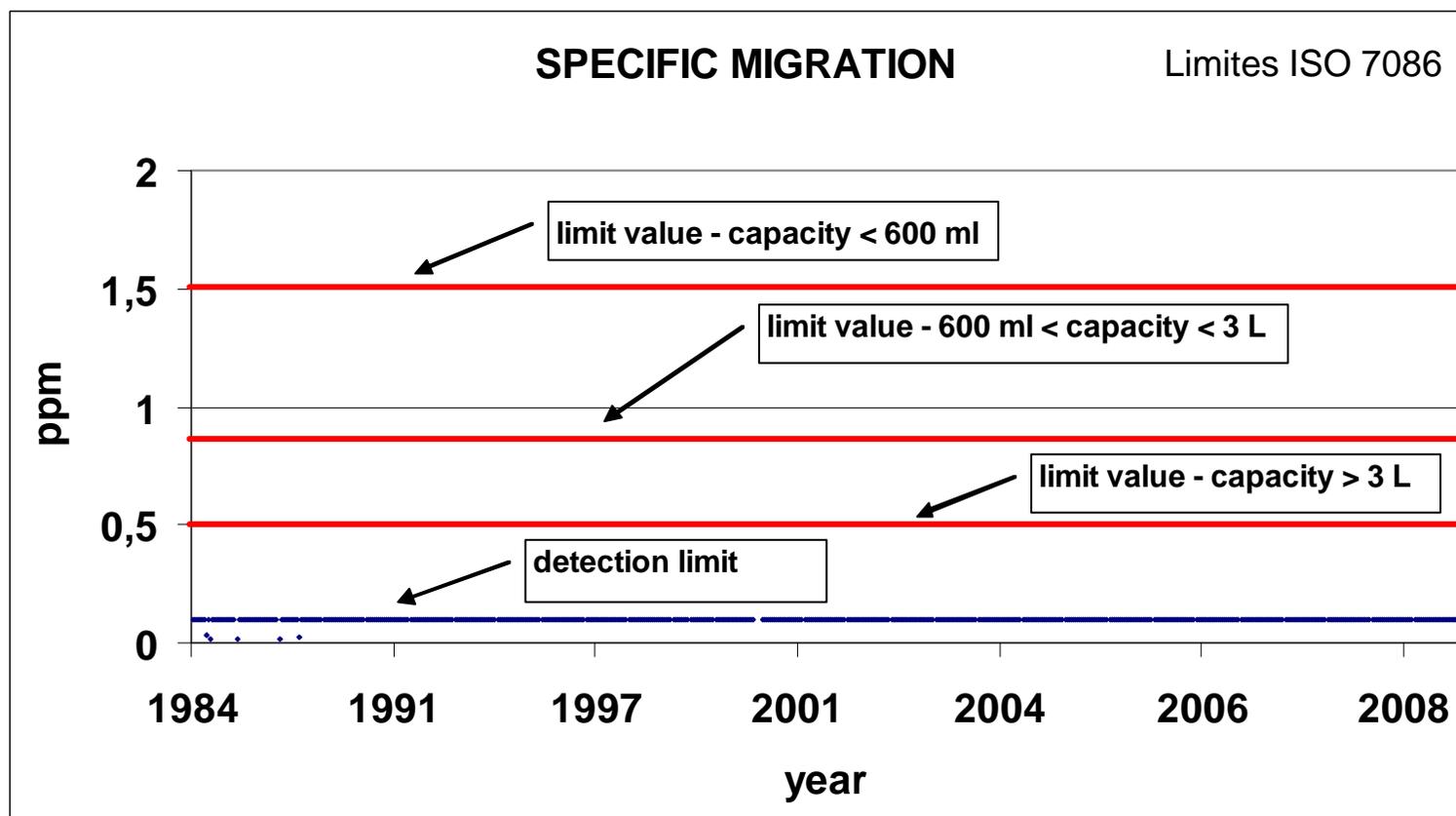
Selon la Directive 84/500/CEE et les normes CEN, et différemment de la norme ISO 7086, pour prouver la conformité des échantillons aux limites fixés il n'est pas nécessaire que la migration spécifique de tous les quatre articles soumis à essai soit inférieure aux valeurs de la table à la diapositive précédente.

En particulier, si un des objets analysés a une migration spécifique supérieure aux limites de moins du 50%, le produit peut quand même être considéré **conforme** à la normative si la **moyenne des migrations des trois autres échantillons** est **inférieure** au **limite**, et au même temps **chacun** des trois autres **ne dépasse pas le limite de plus** que le **50%**.

Attention: Les limites imposés par les normes ISO sont plus sévères que ceux fixés par la directive 84/500/CEE et par les législations nationales (ex. France), mais actuellement ils n'ont aucune validité ni obligatoirité. Néanmoins, souvent les producteurs demandent de caractériser leur produits selon les normes ISO, à fin de rendre plus complet le dossier qui accompagne les objets et en garantit la sécurité.

Historique des essais de migration spécifique de Pb

Entre le **1984** et le **2008**, **630** bouteilles sodo-calciques ont été soumises à essai selon les prescriptions de la Directive 84/500/CEE (et de la norme ISO 7086):



Les résultats de **migration** spécifique du **Pb** ont **toujours** été **inférieurs** au **limite de détectabilité** de l'appareil (0,1 mg/kg).

Révision de la directive 84/500/CEE

La directive sur les matériaux céramiques en contact avec les denrées alimentaires est en cours de **révision**. Des documents publiquement disponibles en internet reportent que les modifications plus envisageables sont:

- Drastique **diminution des limites de migration** spécifique pour Pb et Cd, qui vont être baissés jusqu'à l'ordre de la dizaine de ppb: **Pb < 10 µg/kg** (400 fois moindre du limite actuel) et **Cd < 5 µg/kg** (60 fois moindre).
- Inclusion des **analyses sur le buvant** entre les essais **obligatoires**.
- Possible introduction de **nouveaux limites** sur la **migration d'autres ions métalliques**, en particulier ceux déjà identifiés dans le **guide du 2013 du Conseil d'Europe sur les métaux et les alliages** métalliques en contact alimentaire; surement, limites pour **Co** et **Ni**, déjà introduits à niveau **non officiel** en France.
- **Extension** de la directive à matériaux différent des céramiques, en particulier aux **vitrocéramiques**, aux **verres** et aux **émaux**.
- Modification de la **méthodologie** d'essai (attaque citrique? Attaque répété?)

Mise à jour des instruments de mesure

Compte tenu du baissment très important des limites normatives envisageable pour le futur proche, et donc des nouveaux limites de détectabilité très faibles à garantir, la SSV s'est équipée avec un **ICP-MS**, capable de déterminer les concentrations de:

Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, As, Sb, Se, Ba, Sn, Mo avec un limite de détectabilité assuré de **0,2 µg/Kg** (dans les pire conditions envisageables).

SSV est déjà active avec des projets à niveau Européen pour vérifier le possible **impact** des nouveaux limites et des différents méthodes d'essai (ex. remplissage avec acide **citrique 0,5% à 70° C pour 2h**, proposé par EURL) sur la conformités des MCDA.

Les analyses sont en cours!



La situation actuelle en Italie: le DM 21/03/73

En Italie, tous les matériaux destinés au contact alimentaire qui ne sont pas soumis à une législation harmonisée Européenne doivent respecter les prescriptions du *Décret Ministériel* du 21 Mars 1973 (**DM 21/03/73**).

Avec extrême synthèse, pour les objets en verre le DM 21/3/73 établit:

- Les **typologies** de verres (ex. borosilicates, cristaux, sodo-calciques) qui **peuvent** être **utilisées** pour chaque grande **catégorie d'emploi**;
- Les **méthodologies** à appliquer pour vérifier les performances de **migration**, soit **globales** que **spécifiques** (Pb et Cd):
- Les **limites** de migration à respecter, en fonction des caractéristiques de l'article.

En particulier, le DM Italien est la **seule normative nationale** d'Europe qui **impose** d'évaluer la **migration globale** des articles en **verre** (ex. normalement cet essai est obligatoire pour le matières plastiques).

Une telle obligation est faite dans l'esprit d'assurer que le principe d'inertie e de non modification des qualités organoleptiques des aliments soient respectés.

Catégories d'emploi, verres utilisables et simulant

- **Catégorie A:** conteneurs pour **toutes** les **conditions** d'emploi, même le contact à longue durée (*stockage*) ou la stérilisation.

Verres admissibles: verres **sodo-calciques** ou **borosilicates**, blancs ou colorés, mai **pas décorés** ou vernissés.

- **Catégorie B:** conteneurs et vaisselle pour contact alimentaire au maximum en conditions de *remplissage à chaud* (permanence à une T_{\max} de 80° C pour quelques minutes).

Verres admissibles: sont admissibles aussi les **opalins** et les verres **satinés**.

- **Catégorie C:** vaisselle pour contact **court** et **répété** à **température ambiante**.

Verres admissibles: sont permis aussi les **cristaux** au **plomb** et les **décorations**.

Vu que la plupart des articles entrent en contact avec plusieurs typologies d'aliments (acides, alcooliques, huiles) le DM 21/03/73 impose d'effectuer les essais de migration globale utilisant comme **simulant** de l'**eau distillée** (le pire entre les simulant) dans les pires conditions d'exposition envisageables.

Conditions d'essai de migration globale

Avant d'effectuer les essais, **laver** les échantillons avec de l'eau distillée à **température ambiante** et **sans détergent** aucun.

Les conditions de test prévues par le DM 21/03/73 sont les suivantes:

- **Catégorie A:** vu que la condition d'emploi la plus sévère pour la catégorie est la **stérilisation**, l'essai est effectué en **autoclave à 120° C pour 30 minutes** en remplissant l'article au 90% avec le simulant (eau distillée).
- **Catégorie B:** ici l'essai doit être effectué en **étuve à une température de 80° C pour 2 heures**, en remplissant complètement (1 mm du débordement) l'objet avec le simulant (eau distillée).
- **Catégorie C:** vu que les objets vont subir utilisation **répétée**, le DM oblige de faire **3 expositions successives** de l'article au simulant (eau distillée, remplissage complet) pour **24 heures à 40° C**, avec **renouvellement** de la **solution** à chaque test. La détermination de la **migration globale** est faite seulement sur la **troisième** solution d'essai (les premières deux sont tout simplement jetées).

Détermination de la migration globale et limites

Après le test, la solution d'essai est transférée dans un récipient inerte, où elle est faite évaporer jusqu'à un volume « petit »; le liquide résiduel est donc transféré dans une **capsule en Pt** (à poids connu), où **l'évaporation** est complétée en **étuve à 105° C**. Si on utilise eau milli-Q, l'évaluation du résidu du « blanc » est pas nécessaire.

- Si l'échantillon a un volume interne **supérieur ou égale à 500 ml**, la migration globale, **en mg/kg**, est calculée en divisant le poids en mg du résidu solide après évaporation par la quantité de simulant (eau distillée) en kg utilisée pour l'essai.
- Si l'échantillon a un volume interne **inférieur à 500 ml**, la migration globale, **en mg/dm²**, est calculée en divisant le poids en mg du résidu solide après évaporation par l'area en dm² de la surface exposée à l'attaque du simulant (eau distillée).

Les **limites** d'acceptabilité pour toutes les trois catégories **A, B et C** sont:

$$V_{\text{int}} \geq 500 \text{ ml} \rightarrow \text{migration globale} < 50 \text{ mg/kg}$$

$$V_{\text{int}} < 500 \text{ ml} \rightarrow \text{migration globale} < 8 \text{ mg/dm}^2$$

Détermination de la migration spécifique du Pb

Pour les objet en verre **crystal au plomb**, qui font partie de la **catégorie C** (à utilisation répétée a T_{ambiante}), le DM 21/03/73 impose de calculer aussi la **migration spécifique du Pb** selon la méthode ci-dessous décrite:

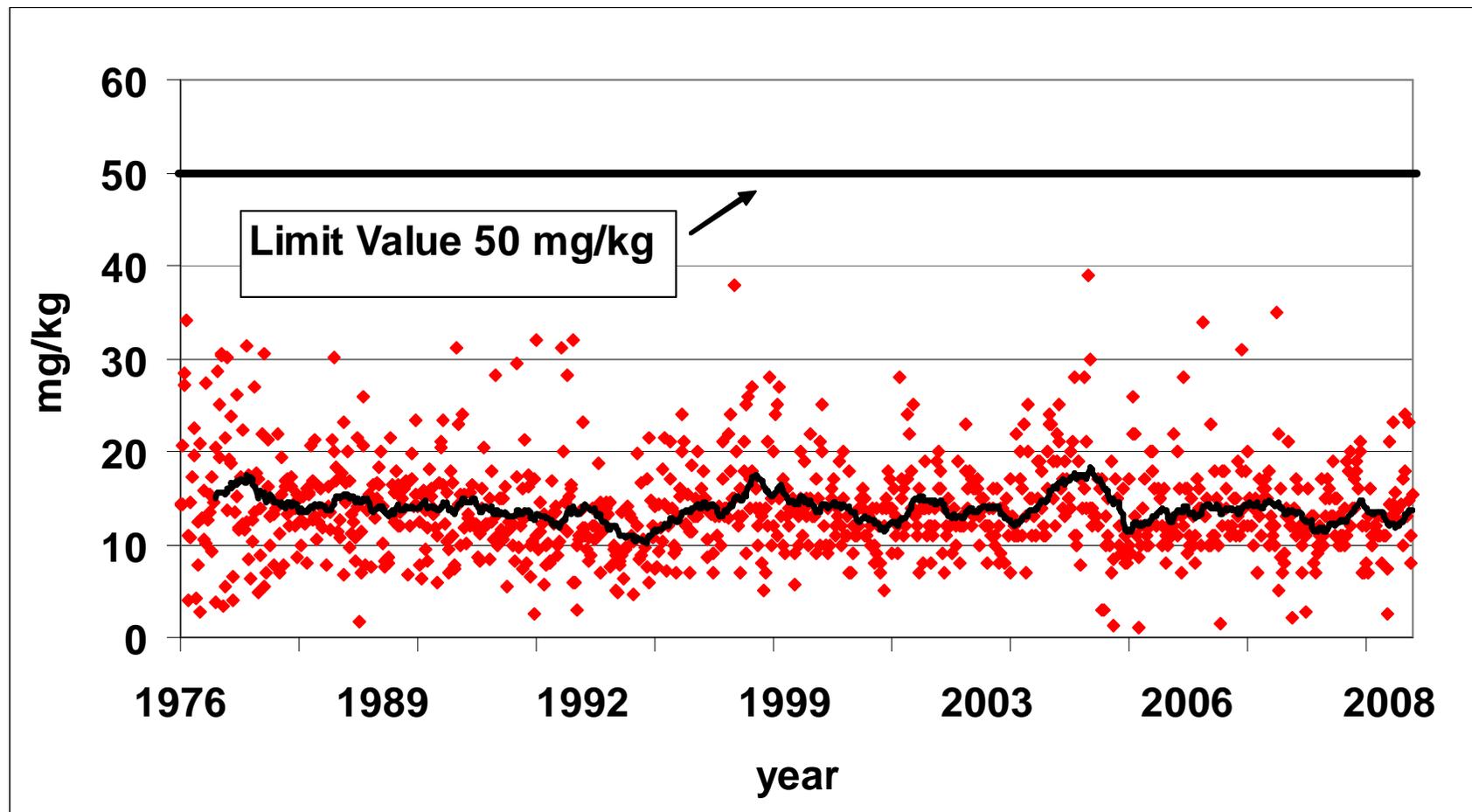
L'échantillon est lavé avec de l'eau distillée sans détergent, et puis rempli jusqu'à 1 mm du débordement avec une solution aqueuse **d'acide acétique au 3%_{v/v}**. L'essai est effectué consécutivement pour **3 fois** à la température de **40° C pour 24 heures**, avec **renouvèlement** de la solution d'attaque à chaque répétition, et **analyse** du seul extrait de la **troisième** interaction.

L'article est considéré **conforme au limites** du Decrét Ministériel si la **migration spécifique** du **Pb**, déterminée avec une méthode analytique ayant limite de détectabilité au moins de 0,1 mg/kg, est **inférieure** à **0,3 mg/kg**.

Vu que soit la température d'essai (40 VS 22° C) soit la concentration d'acide acétique (3% VS 4%) sont différentes des indications de la directive 84/500/EEC, souvent les industriels italiens demandent la détermination de la migration spécifique du Pb aussi selon les normes ISO ou CEN.

Historique des essais de migration globale selon DM

Entre le 1976 et le 2008, 1300 conteneurs de capacité supérieure à 500 ml en verre **sodo-calcique** ont été soumis à essai selon les prescriptions du Décret Ministériel du 21/03/1973; ci-dessous les résultats de migration globale enregistrés:





Merci pour votre patience !