

6 dicembre 2022



A
G
E
N
Z
I
A

ADM

L'AGENZIA DELLE ACCISE, DOGANE E MONOPOLI

“Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell’ambito delle attività di controllo”

Dott.ssa Daniela Montaldo
Sezione Laboratori DT II Liguria,
Piemonte e Valle d’Aosta
Laboratorio di Torino

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

I laboratori chimici di ADM sono 15 e si trovano in altrettante sedi distribuite su tutto il territorio nazionale, connesse attraverso un LIMS (Laboratory Information Management System) e fornite di un sistema che consente il rapido spostamento dei campioni.



Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

Il Laboratorio chimico di Torino è uno dei tre laboratori della DT II - Liguria, Piemonte e Valle d'Aosta.

Istituito nel 1903, è specializzato nei seguenti settori merceologici:

- Vini, aceti, materie vinose e prodotti fermentati
- Alcoli (e denaturanti), bevande spiritose, acquaviti e liquori
- Birre e bevande
- Stupefacenti
- Gemmologia (gemmologi IGI).

Oltre alle analisi di routine, il laboratorio effettua anche analisi isotopiche, disponendo di apparecchiature scientifiche di alto profilo tecnologico, quali SNIF-NMR e IRMS che consentono la caratterizzazione della qualità e dell'autenticità di prodotti vitivinicoli.

Effettua analisi di screening su matrici metalliche.



Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

I laboratori chimici delle dogane sono dotati di strutture mobili che permettono di svolgere alcune analisi direttamente sul territorio, velocizzandone gli esiti in maniera importante.

L'apparecchiatura XRF in dotazione al laboratorio di Torino è trasportabile ed utilizzabile per effettuare analisi di screening su matrici metalliche.





Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

Sul sito ECHA, l'Agenzia europea che si occupa delle sostanze chimiche troviamo indicazioni utili per approfondire e comprendere meglio quanto disposto dal regolamento REACH.

riporto quanto sul sito « *Siamo l'Agenzia europea per le sostanze chimiche, un'agenzia dell'UE. Attuiamo la legislazione dell'Unione europea in materia di sostanze chimiche per tutelare la salute dei cittadini e l'ambiente. Con il nostro lavoro contribuiamo inoltre al buon funzionamento del mercato interno, all'innovazione e alla competitività dell'industria chimica europea.*

Con le sostanze chimiche si fa ormai tutto: sono loro che rendono possibile la vita al giorno d'oggi. Una migliore conoscenza e regolamentazione delle sostanze chimiche nocive protegge i lavoratori, i consumatori e l'ambiente, facilita il riciclaggio e incoraggia l'industria a sviluppare alternative più sicure.»

Di seguito alcuni link:

<https://reach.mise.gov.it/>

<https://echa.europa.eu/it/home>

REACH è un acronimo che sta per «Registration, evaluation, authorization and restriction of chemicals», ossia registrazione, valutazione, autorizzazione e limitazione delle sostanze chimiche.

È un regolamento complesso e dinamico, in continua evoluzione.

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

Articolo: un oggetto a cui sono dati durante la produzione una forma, una superficie o un disegno particolari che ne determinano la funzione in misura maggiore della sua composizione chimica



*Bigiotteria: «.....assortimento di gioielli fatti di materiale non pregiato (in passato, anche ninnoli e minuterie)»
Minuterie di fantasia, piccoli oggetti che servono all'ornamento personale (anelli, braccialetti, collane, orecchini, gemelli, etc.)
Materiale non pregiato non deve significare scadente o, peggio, pericoloso per la salute.*

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

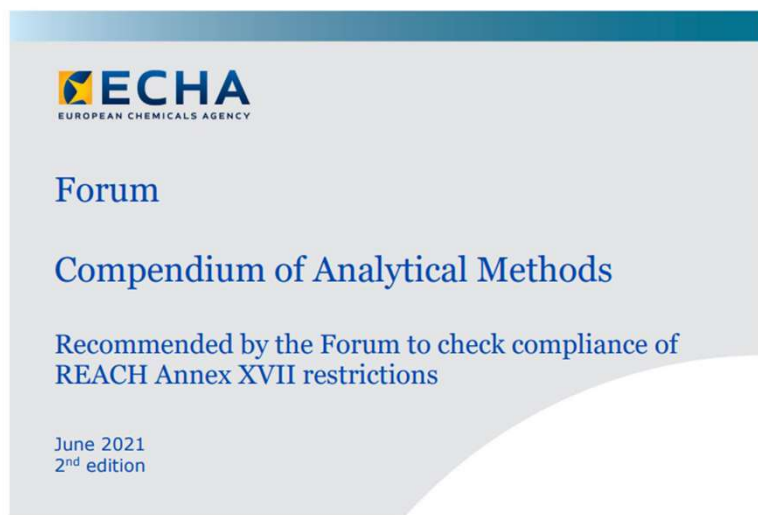


Il regolamento REACH 1907/2006 prevede nell'allegato XVII restrizioni all'uso di alcuni metalli negli oggetti di bigiotteria.

In particolare, alle voci **23** per il cadmio (Cd), **27** per il nichel (Ni) e **63** per il piombo (Pb) .

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

ECHA fornisce un compendio dei metodi ritenuti idonei al controllo delle restrizioni



Il compendio dei metodi analitici raccomandati dal Forum dell'ECHA per l'applicazione delle restrizioni REACH è uno strumento offerto dal Forum che tutti possono utilizzare evolvendo così volontariamente verso un'ulteriore armonizzazione nell'UE.

Esso comprende sia metodi qualitativi che quantitativi.

I metodi qualitativi sono metodi analitici che permettono di identificare la presenza di una sostanza sulla base delle sue proprietà chimiche, biologiche o fisiche. Questi metodi non consentono un giudizio definitivo e necessitano di un'analisi di conferma.

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

Nel Compendium è citato come metodica utilizzabile in qualitativa la XRF o EDXRF.

L'apparecchio radiogeno in uso presso il Laboratorio Chimico di Torino è uno spettrometro XRF (X-Ray-Fluorescence) da banco per analisi di fluorescenza: viene utilizzato per la determinazione della purezza di metalli preziosi e, più in generale, per la valutazione della composizione di leghe metalliche varie.

La spettrometria dei raggi X di fluorescenza stimolata da raggi X a bassa energia è infatti la tecnica analitica di elezione per la determinazione della composizione atomica dei più disparati materiali quali leghe metalliche, rottami metallici nell'industria del riciclo, metalli preziosi e manufatti di interesse artistico.

La tecnica risulta particolarmente efficace grazie alla sua alta ed intrinseca selettività, dovuta all'univoca corrispondenza tra l'energia di fluorescenza rivelata ed un determinato elemento presente nel campione analizzato.



Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

L'analisi avviene all'interno di un vano appositamente predisposto e dotato di sportellino adeguatamente schermato e provvisto di finestra in vetro piombato.

Un circuito di sicurezza impedisce la produzione dei raggi X a sportello non completamente chiuso e, in caso di apertura dello stesso con analisi in corso, interrompe la loro erogazione.

L'apparecchio non può rilevare la presenza di elementi leggeri (il nostro strumento ad esempio non rileva l'alluminio).

È un'analisi di superficie in quanto lo spessore di campione esaminato è piccola.

L'analisi va intesa come qualitativa da integrare eventualmente con analisi elementare quantitativa specifica.



Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

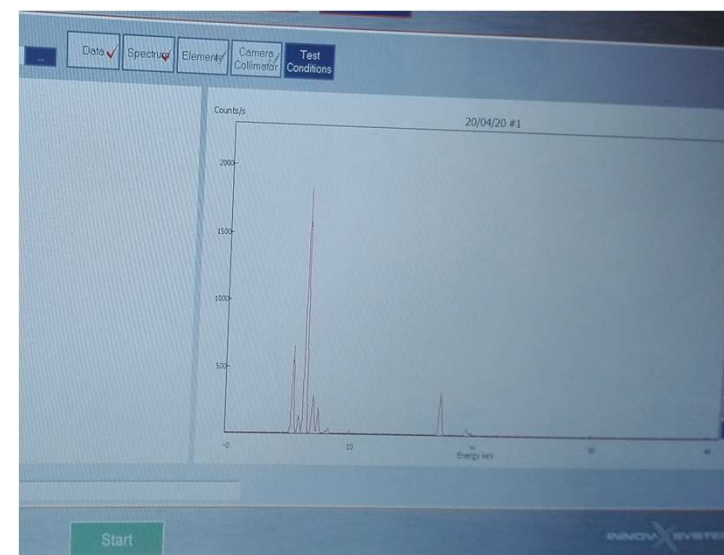
L'analisi XRF degli oggetti di bigiotteria/gioielleria si può sintetizzare nei seguenti passaggi:

- **Osservazione attenta dell'oggetto, individuando i punti da sottoporre a lettura**
- Esecuzione di foto (o più foto) dell'articolo con idoneo dispositivo
- Esecuzione dell'analisi XRF

Il software dello strumento consente di salvare su supporto informatico i risultati, le letture vengono descritte indicando anche il punto di lettura sull'articolo.

es: collanaXX_A collanaXX_B dove XX è un indice numerico identificativo del campione e A, B etc descrizione del punto di lettura.

Per quanto concerne le analisi, lo strumento esegue le letture in tempi molto brevi, il tempo massimo di esposizione impostato è di 120-320 secondi. (quando i valori letti appaiono stabili l'analisi si può interrompere prima).



Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

Per quanto riguarda il cadmio, la voce 23 al punto 10 cita: “ Sono vietati l'uso o l'immissione sul mercato se il tenore è pari o superiore allo 0,01 % in peso del metallo in:

- i) monili di metallo e altri componenti di metallo impiegati nella fabbricazione di oggetti di gioielleria;
- ii) parti di metallo di articoli di gioielleria e di bigiotteria e accessori per capelli, compresi:
 - braccialetti, collane e anelli
 - gioielli per piercing,
 - orologi da polso e cinturini,
 - spille e gemelli per polsini. ”

| 23.8 Brazing fillers and 23.10 Jewellery | | | | | | |
|--|--------------------------------|-----------------|--|---------|---|---|
| Cadmium | Metals, alloys, metal coatings | Internal method | ISO 11885:2007 БДС EN ISO 11885:2009 | ICP-OES | Microwave decomposition of the matrix to acid solution of cations | A |
| Cadmium | Metals | Internal method | Plastic and metal: EN 62321:2009 Electrotechnical products. Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers); | AAS | Metal: acid digestion in open vessel | A |
| Total | Plastics, | | | EDXRF | | |
| | leather, paper and metals | | | | | |

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

Per quanto riguarda il piombo, la voce 63 al punto 1 cita: “Da non immettere sul mercato o usare in singole parti di articoli di gioielleria se la concentrazione di piombo (espressa in metallo) in tale parte è uguale o superiore a 0,05 % in peso”.

▼ M18

63. Piombo

| 63. Lead CAS No 7439-92-1 ; EC No 231-100-4 and its compounds | | | | | | | 7439-92-1 |
|---|--------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------|---|
| 63.1. Individual parts of jewellery articles | | | | | | | 31-100-4 |
| Analyte | Matrix/ Product | Analytical method | Reference for internal | Analytical technique | Sample preparation | Note | |
| Lead | metals | CPSC-CH-E1001-08.3: metal | | ICP-OES | Microwave digestion | | |
| Lead | metals | | | XRF or XRD | | | A D / Lead 0.01 % Lead comp ounds 5 % |
| | | | | | digestion with HNO3 and HCl 3:1 | | A |

Forum - Compendium of Analytical Methods

Recommended by the Forum to check compliance of REACH Annex XVII restrictions

1. Da non immettere sul mercato o usare in singole parti di articoli di gioielleria se la concentrazione di piombo (espressa in metallo) in tale parte è uguale o superiore a 0,05 % in peso.
2. Ai fini del paragrafo 1:
 - i) «articoli di gioielleria» comprende gli articoli di gioielleria e di bigiotteria e gli accessori per capelli, inclusi:
 - a) braccialetti, collane e anelli;
 - b) articoli di gioielleria per piercing;
 - c) orologi da polso e bracciali da uomo;
 - d) spille e gemelli per polsini;
 - ii) «singole parti» comprende i materiali che costituiscono l'articolo di gioielleria, nonché le singole componenti degli articoli di gioielleria.

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

Per quanto riguarda il nichel, alla voce 27 si parla di valori consentiti di rilascio che sono:

- entro il limite 0,5 microgrammi/cm²/settimana - per i prodotti a contatto con la pelle con uso prolungato,
- entro il limite di 0,2 microgrammi/cm²/settimana per i prodotti inseriti in parti perforate del corpo.

| Restriction (Annex XVII entry number and analyte/s covered) | | | | | | |
|---|---|--|--------------------------------|----------------------|--------------------|------|
| 27. Nickel CAS No 7440-02-0 EC No 231-111-4 and its compounds | | | | | | |
| 27. 1 and 27.2 substance in post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin | | | | | | |
| Analyte | Matrix/ Product | Analytical method | Reference for internal methods | Analytical technique | Sample preparation | Note |
| Nickel | Post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin | EN 1811:2011 + A1:2015 - OJ C 11 of 13/01/2017 p. 13 | | | | C |
| Nickel | Parts of spectacle frames and sunglasses intended to come into close and prolonged contact with the skin | EN 16128:2015 - OJ C 11 of 13/01/2017 p. 13 | | | | C |
| Nickel | Simulation of wear and corrosion for the detection of nickel release from coated items | EN 12472:2005 + A1:2009- OJ C 11 of 13/01/2017 p. 13 | | | | C |



Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

Rientrano nel campo di applicazione tutti gli oggetti che vengono a contatto con la pelle.

Gli articoli non possono essere immessi sul mercato se non sono conformi alle prescrizioni.

Per rilascio si intende quanto del metallo indagato (Ni) può solubilizzarsi in una soluzione che mima il sudore della pelle: non corrisponde quindi alla percentuale del metallo nel prodotto in analisi, che può essere anche alta come nel caso degli acciai.

Per una valutazione della pericolosità degli articoli, quindi, è opportuna una analisi di cessione secondo ad esempio la norma EN 1811 che prevede la distruzione degli stessi.

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

È importante osservare bene l'articolo prima di procedere all'analisi: può infatti essere suddivisibile in diverse parti.



Caso semplice



Caso più complesso: presenza di parti diverse che potrebbero avere diversa composizione

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo



Caso semplice



Caso più complesso:
presenza di parti diverse che
potrebbero avere diversa
composizione

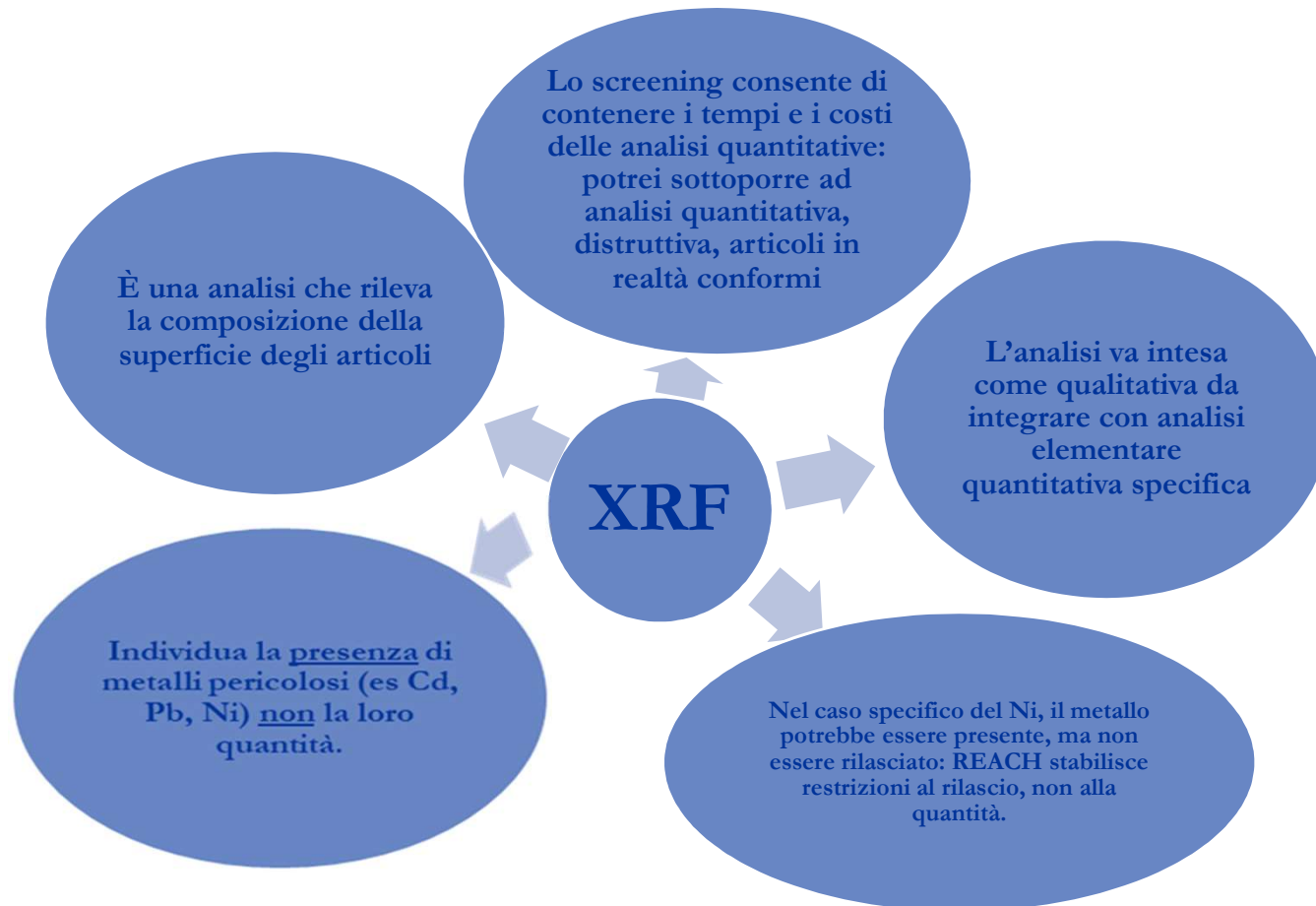
Le parti di certi articoli possono essere molto piccole: per consentire l'effettuazione di analisi quantitative in condizioni di ripetibilità è necessario che gli articoli siano prelevati in numero adeguato.

Una aliquota deve essere sempre disponibile poi per l'effettuazione di eventuali controanalisi: le analisi quantitative sono distruttive; prevedono infatti il discioglimento in acidi nel caso della ricerca di piombo e cadmio o, come già visto, per il nichel, il contatto per una settimana a 30°C con una soluzione che mima il sudore umano: la superficie dell'oggetto si corrode.

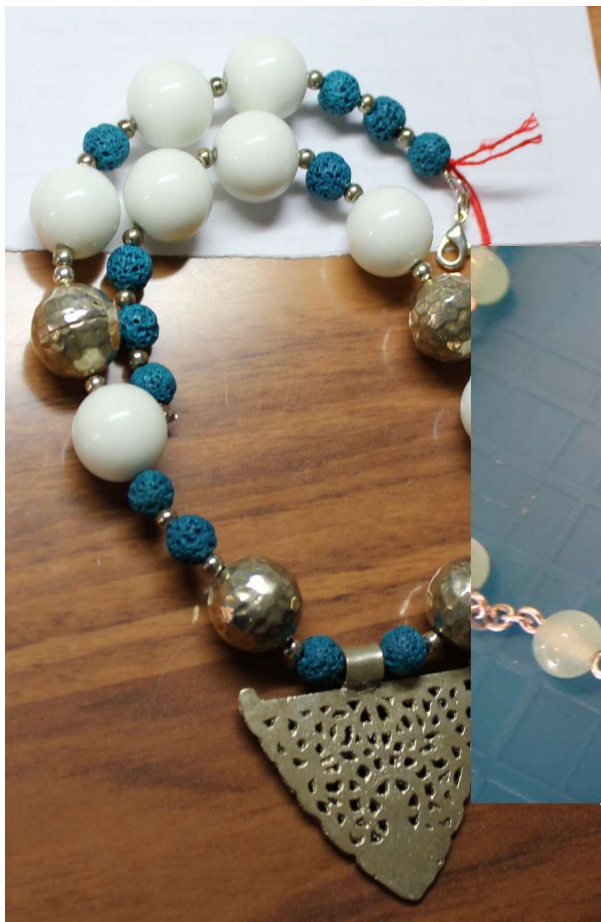
È importantissimo che chi effettua lo screening indichi chiaramente la parte dell'oggetto «sospetta».

È altrettanto importante che lo screening sia accurato: più letture su diversi punti dell'articolo.

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo



Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo





Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

L'ECHA Term predisposto dall'ECHA fornisce una descrizione completa, nonché la loro traduzione nelle 23 lingue comunitarie, di tutti i termini/acronimi utili in ambito REACH, CLP e Regolamento (UE)n. 528 del 2012 (Biocidi).

Di seguito si riportano alcuni dei suddetti termini, in particolare le definizioni di cui all'Art 3 del regolamento REACH:

sostanza: un elemento chimico e i suoi composti, allo stato naturale o ottenuti per mezzo di un procedimento di fabbricazione, compresi gli additivi necessari a mantenerne la stabilità e le impurità derivanti dal procedimento utilizzato, ma esclusi i solventi che possono essere separati senza compromettere la stabilità della sostanza o modificarne la composizione;

preparato: una miscela o una soluzione composta di due o più sostanze;

articolo: un oggetto a cui sono dati durante la produzione una forma, una superficie o un disegno particolari che ne determinano la funzione in misura maggiore della sua composizione chimica;

produttore di un articolo: ogni persona fisica o giuridica che fabbrica o assembla un articolo all'interno della Comunità;

distributore: ogni persona fisica o giuridica stabilita nella Comunità, compreso il rivenditore al dettaglio, che si limita ad immagazzinare e a immettere sul mercato una sostanza, in quanto tale o in quanto componente di un preparato, ai fini della sua vendita a terzi

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo

ECHA > Assistenza > Introduzione > Importatore

Importatore

La normativa dell'UE stabilisce le norme più rigorose del mondo in materia di sicurezza chimica. È responsabilità dell'importatore verificare che le sostanze chimiche e i prodotti che immette all'interno del SEE siano conformi a tali disposizioni.

Siete importatori se acquistate un prodotto chimico direttamente da un fornitore che ha sede al di fuori del SEE e lo portate nel territorio del SEE.

Se il fornitore non stabilito nel SEE ha nominato un "rappresentante esclusivo" che ha sede nel SEE per registrare la sostanza, ai sensi del regolamento REACH siete considerati utilizzatori a valle.

Cosa si deve fare?

Dipende dal tipo di prodotti che importate:

- sostanze (inclusi i metalli);
- miscele (per esempio vernici, lubrificanti); o
- articoli (per esempio pneumatici per autovetture, mobili e capi di abbigliamento).

Chi immette sul mercato prodotti pericolosi è soggetto a obblighi supplementari.

> **Importate sostanze o miscele?**

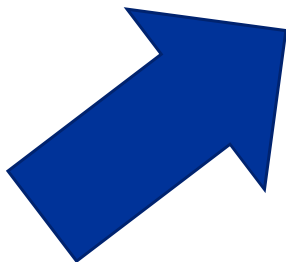
> **Importate sostanze o miscele pericolose o regolamentate?**

∨ **Importate articoli?**

Vi occorrono alcune informazioni sulle sostanze in essi contenute. In particolare:

- Sono contenute **sostanze destinate a essere rilasciate durante l'uso dell'articolo**, per esempio in un giocattolo profumato o in un sacchetto della spazzatura profumato? In questo caso, e se la quantità di sostanze importate supera una tonnellata l'anno, siete tenuti a registrarle, a meno che siano già state registrate per quell'uso.
- Sono contenute **sostanze estremamente preoccupanti**? In questo caso, se le sostanze superano una determinata concentrazione, dovete fornire ai vostri clienti informazioni sufficienti per consentire un uso sicuro del prodotto. Siete tenuti a farlo non appena le sostanze vengono inserite nell'elenco di sostanze candidate. In casi specifici dovete anche inviare una notifica all'ECHA.
- Gli articoli contengono **sostanze soggette a restrizione**, per esempio il piombo negli articoli di gioielleria? Dovete attenervi alle restrizioni e, se necessario, cessare l'importazione.

Analisi di screening a supporto dei controlli REACH: casi pratici nell'ambito delle attività di controllo



Distributore

La legge riconosce il ruolo che i distributori svolgono tra fabbricanti e clienti per permettere la comunicazione in materia di sicurezza chimica nella catena di approvvigionamento. Il coinvolgimento attivo dei distributori è necessario per proteggere le persone e l'ambiente dai rischi correlati alle sostanze chimiche.

Ai sensi dei regolamenti REACH e CLP sono distributori coloro che si procurano una sostanza chimica o una miscela nel SEE, la conservano e quindi la immettono sul mercato per conto terzi (anche con il loro marchio senza modificarne la composizione chimica in alcun modo).

Per esempio, i commercianti al dettaglio e all'ingrosso sono distributori ai sensi dei regolamenti REACH e CLP.

Non siete distributori se:

- acquistate sostanze chimiche fuori dal SEE e le immettete direttamente sul mercato del SEE. In questo caso siete **importatori**;
- acquistate sostanze chimiche all'interno del SEE e le miscelate con altre sostanze chimiche, le diluite o le utilizzate per riempire contenitori prima di fornirle a terzi. In questo caso siete **utilizzatori a valle**.

Cosa si deve fare?

La comunicazione nella catena di approvvigionamento è la principale responsabilità dei distributori.

Questa stessa responsabilità si applica a tutti i fornitori di sostanze, miscele e articoli, fabbricanti, importatori, utilizzatori a valle e distributori.

> **Se vendete prodotti a utilizzatori industriali o professionali**

▼ **Se vendete ai consumatori**

Assicuratevi che i prodotti pericolosi siano etichettati e imballati in modo corretto.



Grazie per l'attenzione!!!
