



# JORNADAS DE DESARROLLO E INNOVACION

OCTUBRE 2000

Química

Precompetitivo

Investigación Aplicada

# Determinación de Cloruro de Vinilo Monómero en envases de PVC en contacto con alimentos: Validación del método

Ruiz de Arechavaleta Mariana, Rosso Adriana, Fraga Isabel.

Centro de investigación y desarrollo sobre contaminantes orgánicos especiales (CISCOE) - Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Parque Tecnológico Miguelete . Tel/Fax: 0054-11-4754-4066 . E-mail: ciscoe@inti.gov.ar

## INTRODUCCION

El contenido de monómero residual, cloruro de vinilo, en materiales y artículos de PVC destinados a estar en contacto con alimentos, esta regulado por la Resolución GMC N° 47/93 modificada por Resolución N° 13/97 del MERCOSUR.

que establezca un límite de 1 ppm para este compuesto, al igual que la CEE. Para actuar como laboratorio de referencia para la determinación analítica, el CISCOE acreditó dicho ensayo de acuerdo a la Guía ISO 25, frente al OAA (Organismo Argentino de Acreditación) y el UKAS (United Kingdom Accreditation Service).

Como uno de los requisitos que se cumplieron, se validó el método analítico.

## OBJETIVO

Demostrar que el procedimiento utilizado en el laboratorio es adecuado para la determinación del monómero residual (cloruro de vinilo) en PVC .

## RESULTADOS

**1 Linealidad y Rango:** Capacidad (dentro de un rango dado) de producir resultados que son directamente proporcionales a la concentración (cantidad) de analito presente en la muestra.

La linealidad se expresa normalmente en términos de la varianza de los residuos (desvíos de los puntos medidos respecto de la pendiente), de la curva de regresión calculada de acuerdo con una relación matemática establecida a partir de los resultados obtenidos por análisis de soluciones con distintas concentraciones de analito.

El rango de un método analítico es el intervalo entre la concentración (cantidad) superior e inferior de analito en la muestra (incluyendo estas concentraciones) para el cual se ha demostrado que el procedimiento analítico tiene un adecuado grado de precisión, exactitud y linealidad. Los datos obtenidos para la curva de calibración se muestran en la Tabla I:

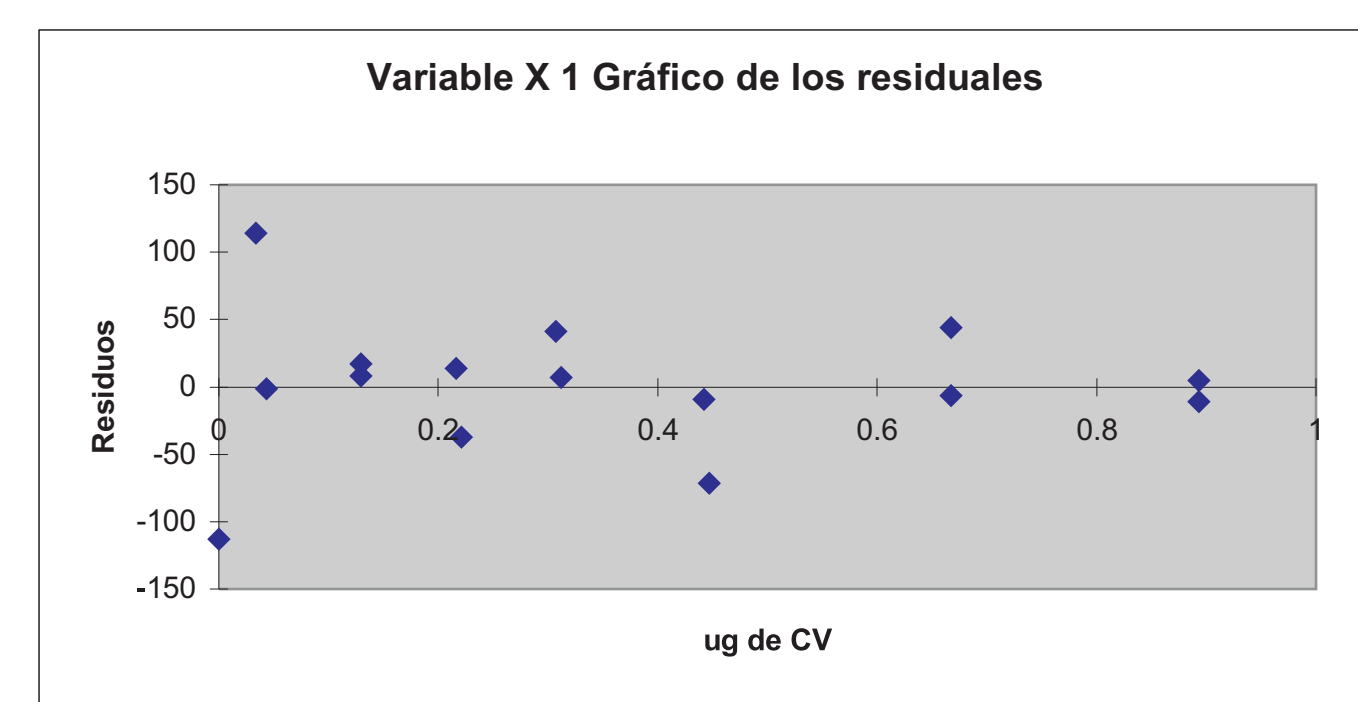
| Ingr. Solución M1 | m. frasco+DMA (g) | +Sol. M1 (Diluida) (g) | M1 agregados (g) | Area CVM | ug CVM Agregados | ug CVM calculados a partir de la recta | ug CVM x ml de DMA | dif dec/par |
|-------------------|-------------------|------------------------|------------------|----------|------------------|--|--------------------|-------------|
| 0                 | 0                 | 0                      | 0                | 0        | 0                | -0.015796925                           | -0.003159385       |             |
| 1                 | 15.602            | 15.6027                | 0.0007           | 467      | 0.033618795      | 0.049599225                            | 0.009919385        | 0.001316279 |
| 1'                | 15.5567           | 15.5576                | 0.0009           | 420      | 0.043224165      | 0.043015531                            | 0.008603106        |             |
| 3                 | 15.7166           | 15.7193                | 0.0027           | 1047     | 0.129672495      | 0.130814126                            | 0.026162825        | -0.00025205 |
| 3'                | 15.8391           | 15.8418                | 0.0027           | 1056     | 0.129672495      | 0.132074393                            | 0.026414879        |             |
| 5                 | 15.8066           | 15.8111                | 0.0045           | 1670     | 0.216120825      | 0.218052602                            | 0.04361052         | 0.000476101 |
| 5'                | 15.6599           | 15.6645                | 0.0046           | 1653     | 0.220923510      | 0.215672098                            | 0.04313442         |             |
| 7                 | 15.7715           | 15.7780                | 0.0065           | 2349     | 0.312174525      | 0.31313274                             | 0.062626548        | 0           |
| 7'                | 15.823            | 15.8294                | 0.0064           | 2349     | 0.307371840      | 0.31313274                             | 0.062626548        |             |
| 10                | 15.7007           | 15.7100                | 0.0093           | 3231     | 0.446649705      | 0.436638997                            | 0.087327779        | -0.00078417 |
| 10'               | 15.6079           | 15.6171                | 0.0092           | 3259     | 0.441847020      | 0.440559728                            | 0.08811946         |             |
| 15                | 15.6939           | 15.7078                | 0.0139           | 4874     | 0.667573215      | 0.666707624                            | 0.133341525        | -0.0014003  |
| 15'               | 15.7353           | 15.7492                | 0.0139           | 4924     | 0.667573215      | 0.673709107                            | 0.134741821        |             |
| 20                | 15.9959           | 16.0145                | 0.0186           | 6487     | 0.893299410      | 0.893975758                            | 0.178795152        | 0.000448095 |
| 20'               | 15.8671           | 15.8857                | 0.0186           | 6481     | 0.893299410      | 0.891735283                            | 0.178347057        |             |

## Resumen

### Estadísticas de la regresión

|  |             |
|--|-------------|
| Coefficiente de correlación múltiple         | 0.999714167 |
| Coefficiente de determinación R <sup>2</sup> | 0.999428416 |
| R <sup>2</sup> ajustado                      | 0.999384448 |
| Error típico                                 | 53,16679548 |
| Observaciones                                | 15          |

|              | Coefficientes | Error típico | Estadístico t | Probabilidad | Inferior 95% | Superior 95% |
|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| Intercepción | 112,811284    | 21,8984699   | 5,1515601     | 0,00018616   | 65,5025248   | 160,120042   |
| Variable X 1 | 7141,34434    | 47,3666405   | 150,767381    | 1,8103E-22   | 7039,01495   | 7243,67372   |



## Análisis

Análisis: Se evaluaron los residuos de la curva de calibración y se concluye que el sistema es lineal entre 0 y 0,2 mg/g de analito en solución, esto representa en la muestra un rango de cloruro de vinilo entre 0 y 2 mg/g. Se verifica lo requerido por la norma en cuanto a que se cumple que  $S/\bar{y} < 0,07$ , ya que se obtuvo un valor  $S/\bar{y} = 0,019$ .

**2 Límite de cuantificación:** Mínima cantidad de analito en una muestra que puede ser determinada cuantitativamente con una adecuada incertidumbre.

## Análisis

Se tomó como límite de cuantificación el menor punto de la curva (0,01 mg/g de solución). Para la determinación se realizaron dos sets por quintuplicado con una muestra de PVC previamente analizada en la que no se detectó la presencia de cloruro de vinilo. Se le agregó a cada replicado 1 ml de la solución diluida M1 concentración: 48,0269 mg/g).

En las tablas siguientes se muestran los datos y resultados obtenidos para cada set de determinaciones.

## Primer set

| Solución M1 (g) | ug de cloruro de vinilo agreg. | Areas | Resultado (ug) | Diferencia |
|-----------------|--------------------------------|-------|----------------|------------|
| 0.0011          | 0.0528                         | 451   | 0.0474         | (0.0054)   |
| 0.0009          | 0.0432                         | 420   | 0.0430         | (0.0002)   |
| 0.0008          | 0.0384                         | 428   | 0.0441         | 0.0057     |
| 0.0009          | 0.0432                         | 436   | 0.0453         | 0.0021     |
| 0.0010          | 0.0480                         | 462   | 0.0489         | 0.0009     |

Promedio 0.0451  
DESVEST 0.0055  
CV(%) 12.13

Promedio 0.0457  
DESVEST 0.0024  
CV(%) 5.26

## Segundo set

| Solución M1 (g) | ug de cloruro de vinilo agreg. | Areas | Resultado (ug) | Diferencia |
|-----------------|--------------------------------|-------|----------------|------------|
| 0.0010          | 0.0480                         | 442   | 0.0461         | (0.0019)   |
| 0.0009          | 0.0432                         | 424   | 0.0436         | 0.0004     |
| 0.0010          | 0.0480                         | 417   | 0.0426         | (0.0054)   |
| 0.0008          | 0.0384                         | 432   | 0.0447         | 0.0063     |
| 0.0009          | 0.0432                         | 447   | 0.0468         | 0.0036     |

Promedio 0.0442  
DESVEST 0.0040  
CV(%) 9.09

Promedio 0.0448  
DESVEST 0.0017  
CV(%) 3.86

## Observaciones

En ambos casos los coeficientes de variación son mayores en la pesada del agregado que en los resultados cromatográficos.

## MATERIALES Y METODOS

Se siguió la metodología del Reglamento Técnico adjunto a la Resolución N° 47/93 del MERCOSUR. De acuerdo a esta técnica las muestras de PVC son disueltas en dimetilacetamida (DMA) y posteriormente, se analiza el espacio de cabeza de las soluciones por cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama. La cuantificación se realiza mediante una curva de calibración de soluciones de cloruro de vinilo en DMA. Esto es posible porque el PVC disuelto no afecta la constante de distribución del cloruro de vinilo en DMA.

Equipos: Se utilizó un cromatógrafo Hewlett-Packard modelo 5890 Serie II, con detector de ionización de llama; un muestreador de Head-Space Hewlett-Packard modelo 7694; un espectrómetro de masas Shimadzu modelo OP 5050.

Reactivos: Cloruro de vinilo pureza >99.5%, N-N dimetilacetamida p.a. Materiales: Viales de 10 ml, septas y precintos de aluminio; jeringas Hamylton gas thigt de 1 cm<sup>3</sup> y de 10 ml.

**3 Repetibilidad:** Grado de dispersión ("grado de coincidencia") entre una serie de resultados obtenidos a partir de múltiples muestreos de una misma muestra homogénea bajo las condiciones prescriptas. Es normalmente expresada como la desviación estándar o la desviación estándar relativa.

## Análisis

Se realizó el estudio de una muestra de PVC previamente analizada en la que no se detectó la presencia de cloruro de vinilo. Se realizaron dos sets de cinco replicados. Se le agregó a cada replicado 5 ml de la solución diluida M1

## Primer set

| Solución M1 (g) | ug de cloruro de vinilo agreg. | Areas | Resultado (ug) | Diferencia |
|-----------------|--------------------------------|-------|----------------|------------|
| 0.0046          | 0.2210                         | 1705  | 0.2230         | 0.002      |
| 0.0045          | 0.2161                         | 1711  | 0.2238         | 0.0077     |
| 0.0046          | 0.2209                         | 1674  | 0.2186         | (0.0023)   |
| 0.0047          | 0.2257                         | 1727  | 0.2260         | 0.0003     |
| 0.0045          | 0.2160                         | 1680  | 0.2195         | 0.0035     |

Promedio 0.2200  
DESVEST 0.0040  
CV(%) 1.84

Promedio 0.2222  
DESVEST 0.0031  
CV(%) 1.38

## Segundo set

| Solución M1 (g) | ug de cloruro de vinilo agreg. | Areas | Resultado (ug) | Diferencia |
|-----------------|--------------------------------|-------|----------------|------------|
| 0.0046          | 0.2209                         | 1692  | 0.2211         | 0.0002     |
| 0.0046          | 0.2209                         | 1727  | 0.2260         | 0.0051     |
| 0.0047          | 0.2257                         | 1703  | 0.2227         | (0.0030)   |
| 0.0045          | 0.2161                         | 1714  | 0.2242         | 0.0081     |
| 0.0045          | 0.2161                         | 1708  | 0.2233         | 0.0072     |

Promedio 0.2200  
DESVEST 0.0040  
CV(%) 1.82

Promedio 0.2235  
DESVEST 0.0018  
CV(%) 0.81

## Observaciones

En este caso, aunque los valores absolutos de ambos son menores, también se cumple que son mayores en la pesada del agregado que para los resultados cromatográficos.

Se cumple lo requerido por la Norma, es decir que el rango entre los valores de los replicados debe ser menor que 0,28 mg/g, en este caso el rango obtenido fue de: (0,2260 - 0,2211) mg/ 0,5 g = 0,0098mg/g.

En cuanto a repetibilidad la Norma requiere que la diferencia entre los puntos duplicados de la curva de calibración sea menor de 0,02 mg/g, los valores obtenidos están expresados en la última columna de la Tabla I y muestran que se cumplió con lo requerido por la Norma.

**4 Error sistemático:** Se determinó el error sistemático respecto de la pesada directa, para hacerlo se calculó el promedio y la desviación estándar de las 10 diferencias presentadas en el punto anterior y para concentraciones en el límite de cuantificación:

|                                 |       |        |
|---------------------------------|-------|--------|
| Masa de cloruro de vinilo ( g ) | 0.22  | 0.05   |
| Promedio ( g )                  | 0.003 | 0.0006 |
| Desviación estándar ( g )       | 0.004 | 0.004  |

Con lo cual se obtuvo el intervalo de confianza para el sesgo del método de :  $0,003 \pm 0,003$  mg (con un intervalo de confianza de 95%) para el nivel de 0,22 mg  $0,001 \pm 0,003$  mg (con un intervalo de confianza de 95%) para el nivel de 0,05 mg. Se concluye que el sesgo es suficientemente pequeño como para considerarlo despreciable.

## Conclusiones

La metodología aplicada es adecuada para la determinación de cloruro de vinilo monómero en materiales y artículos de PVC en concentraciones entre 0 y 2 ppm. El método es complejo y requiere analistas calificados.

Por tratarse de un analito de probada toxicidad aguda y crónica, deben tomarse recaudos para la ejecución del ensayo, de manera de garantizar la seguridad de los analistas.

No se encuentran disponibles estudios interlaboratorios sobre este ensayo y por lo tanto no se puede evaluar por este medio la competencia técnica de los laboratorios.

## Bibliografía

- MERCOSUR/ GMC/RES N° 47/93 Reglamento técnico
- "Practical Statistics for Analytical Chemists" Robert L. Anderson ed. Van Nostrand Reinhold New York 1987