380L0766

N° L 213/42 Diario Oficial de las Comunidades Europeas 16. 8. 80

DIRECTIVA DE LA COMISIÓN

de 8 de julio de 1980

relativa a la determinación del método comunitario de análisis para el control oficial del contenido de cloruro de vinilo monómero en los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios

(80/766/CEE)

LA COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Económica Europea,

Vista la Directiva 78/142/CEE del Consejo, de 30 de enero de 1978, relativa a la aproximación las legislaciones de los Estados miembros sobre materiales y objetos que contengan cloruro de vinilo monómero destinados a entrar en contacto con productos alimenticios [1] y, en particular, su artículo 3,

Considerando que el artículo 2 de la Directiva 78/142/CEE dispone que dichos materiales y objetos no deberán contener cloruro de vinilo monómero en cantidad superior a un miligramo por kilogramo de producto acabado, y el artículo 3 de dicha Directiva que dicho límite debe ser controlado por medio de un método de análisis comunitario;

Considerando que, a partir de una serie de análisis interlaboratorios, el método descrito en el Anexo ha resultado ser lo suficientemente exacto y reproducible como para ser adoptado como método comunitario;

Considerando que las medidas previstas por la presente Directiva concuerdan con el dictamen del Comité permanente de productos alimenticios,

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

Artículo 1

Los Estados miembros dispondrán que el análisis necesario para el control oficial del contenido de cloruro de vinilo monómero en los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios — denominados en el Anexo «materiales y objetos» — se efectúe según el método descrito en el Anexo.

Artículo 2

Los Estados miembros aplicarán las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas necesarias para cumplir la presente Directiva a más tardar dieciocho meses después de su notificación, e informarán de ello inmediatamente a la Comisión.

Artículo 3

Los destinatarios de la presente Directiva serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 8 de julio de 1980.

Por la Comisión

Étienne DAVIGNON

Miembro de la Comisión

[1] DO n° L 44 de 15. 2. 1978, p. 15.

ANEXO

DETERMINACIÓN DE LA PROPORCIÓN DE CLORURO DE VINILO MONÓMERO EN LOS MATERIALES Y OBJETOS

1. OBJETO Y ÁMBITO DE APLICACIÓN

El método permitirá determinar la proporción de cloruro de vinilo monómero el los materiales y objetos.

2. PRINCIPIO

La determinación de la proporción de cloruro de vinilo monómero en los materiales y objetos se efectuará por cromatografía de gases, según la técnica llamada «head space», previa disolución de la muestra en N,N-dimetilacetamida.

3. REACTIVOS

3.1. Cloruro de vinilo (CV), de pureza superior al 99,5% (v/v).

3.2. N,N-dimetilacetamida (DMA), exenta de impurezas que puedan tener los mismos tiempos de retención que el CV o que el patrón interno (3.3), en las condiciones de la prueba.

3.3. Eter dietílico o 2-cis-buteno, en DMA (3.2) como patrón interno. Dichos patrones internos deberán estar exentos de impurezas que puedan tener los mismos tiempos de retención que el CV en las condiciones de la prueba.

4. EQUIPO

NB:

Sólo se mencionan los instrumentos o aparatos de tipo especial o que correspondan a especificaciones particulares. Se presume la existencia de los aparatos y equipos de laboratorio usuales.

4.1. Un cromatógrafo de gases provisto de un dispositivo automático de toma de muestras «head space» o de un dispositivo manual para la inyección de la muestra.

4.2. Un detector de ionización de llama u otros detectores indicados en el número 7.

4.3. Una columna de cromatografía gases.

La columna deberá permitir la separación de los picos del aire, del CV y del patrón interno, cuando este último haya sido utilizado.

Además, el sistema combinado 4.2 y 4.3 deberá permitir que la señal obtenida con una solución CV a 0,02 mg/l de DMA o de CV a 0,02 mg/kg de DMA sea como mínimo igual al quíntuplo del ruido de fondo.

4.4. Los matraces o frascos para contener la muestra provistos de diafragmas de silicona o de caucho butílico.

4.5. Microjeringas.

4.6. Jeringas de gas para la toma de muestras manual «head space».

4.7. Balanza analítica, precisión 0,1 mg.

5. PROCEDIMIENTO

ATENCIÓN: El CV es una substancia peligrosa que, a temperatura ambiente, se presenta en forma de gas; la preparación de las soluciones deberá realizarse por tanto en una campane muy bien ventilada.

NB:

— tomar todas las precauciones necesarias para evitar pérdidas de CV o de DMA;

— si la toma de muestras se efectúa manualmente, podrá utilizarse un patrón interno (3.3);

— en caso de utilización de un patrón interno, utilizar la misma solución durante toda la operación.

5.1. **Preparación de la solución patrón concentrada de CV a 2 000 mg/kg aproximadamente**

Pesar a más o menos 0,1 g un recipiente de cristal apropiado; verter en dicho recipiente una determinada cantidad (por ejemplo 50 ml) de DMA (3.2). Pesar de nuevo. Añadir al DMA una determinada cantidad (por ejemplo 0,1 g) de CV (3.1) en estado líquido o gaseoso, inyectándole lentamente en el DMA. El CV podrá también añadirse haciéndolo borbollar en el DMA, a condición de utilizar un dispositivo que permita evitar las pérdidas de DMA. Pesar de nuevo, a más o menos 0,1 mg. Esperar dos horas para alcanzar el equilibrio. Conservar la solución patrón en un refrigerador.

5.2. **Preparación de la solución patrón diluida de CV**

Pesar una cantidad determinada de solución patrón concentrada de CV (5.1) y diluir a un volumen conocido o a un peso conocido con el DMA (3.2) o con la solución de patrón interno (3.3). La concentración de la solución patrón diluida así obtenida se expresará en mg/l o mg/kg, según el caso.

5.3. **Preparación de la curva de contraste**

NB. — La curva de contraste deberá componerse de al menos siete pares de puntos;

— la repetibilidad de las respuestas [1] deberá ser inferior a 0,02 mg de CV por litro o kg de DMA;

— la curva deberá calcularse a partir de dichos puntos por el método de los mínimos cuadrados; es decir, la línea de regresión deberá calcularse siguiendo la ecuación:

$$y = a_1 + a_0$$

en la cual $$a_1 = \frac{n\Sigma xy - (\Sigma x) \cdot (\Sigma y)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

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

donde

y = la altura o la superficie de los picos de cada determinación,

x = la concentración correspondiente sobre la línea de regresión.

n = el número de determinaciones efectuadas ($n \geqslant 14$).

— la curva deberá ser lineal: es decir, la desviación tipo (s) de las diferencias entre las respuestas medidas (y_i) y el valor correspondiente de las respuestas calculadas a partir de la línea de regresión (z_i) dividida por el valor medio (y) de todas las respuestas medidas no deberá pasar de 0,07.

Ello se calculará así: $\frac{s}{y} \leqslant 0{,}07$

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

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

y_i = cada respuesta individual,

z_i = el valor correspondiente de la respuesta y_i sobre la línea de regresión calculada, $n \geqslant 14$

[1] Ver recomendación ISO DIS 5725: 1977.

Preparar dos series de al menos siete frascos (4.4). Verter en cada frasco las cantidades de solución patrón diluida de CV (5.2) y de DMA (3.2) o de solución patrón en DMA (3.3) necesarias para que la concentración final en CV de las dos series de soluciones sea aproximadamente igual a 0; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,200, etc. mg/l o mg/kg de DMA y para que todos los frascos contengan la misma cantidad de DMA que la que deba utilizarse de acuerdo con el número 5.5. Precintar los frascos y proceder como se indica en el número 5.6. Construir un diagrama que presente en ordenadas las superficies (o las alturas) de los picos de CV de las dos series de frascos o la relación entre dichas superficies (o las alturas) y las relativas a los picos del patrón interno, y en abscisas, las concentraciones de las dos series de soluciones.

5.4. **Comprobación de la preparación de las soluciones patrones obtenidas según los números 5.1 y 5.2**

Repetir la operación descrita en los números 5.1 y 5.2 para obtener una segunda solución patrón diluida con una concentración igual a 0,1 mg CV/l o mg CV/kg de DMA o de solución patrón interno. La media de dos determinaciones por cromatografía de gases de dicha solución no deberá desviarse en más del 5% del punto correspondiente de la curva de contraste. Si la diferencia fuera superior al 5%, rechazar todas las soluciones obtenidas conforme a los números 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4 y repetir la operación desde el principio.

5.5. **Preparación de las muestras de los materiales y objetos**

Preparar dos frascos (4.4). Pesar en cada frasco, con precisión de 0,1 mg, al menos 200 mg de la muestra obtenida de un solo material u objeto en estudio, previamente reducido a pequeños trozos. Hacer lo posible para pesar una cantidad igual en cada frasco. Cerrar inmediatamente el frasco. Por cada g de muestra, añadir a cada frasco 10 ml o 10 g de DMA (3.2) o 10 ml o 10 g de la solución patrón interno (3.3). Precintar los frascos y proceder tal como se indica en el número 5.6.

5.6. **Determinación por cromatografía de gases**

5.6.1. Agitar los frascos evitando que el líquido contenido entre en contacto con el diafragma (4.4), a fin de obtener una solución o una suspensión de las muestras de materiales u objetos (5.5) lo más homogénea posible.

5.6.2. Poner todos los frascos precintados (5.3, 5.4 y 5.5) en un baño maría a 60 °C ± 1 °C durante dos horas a fin de alcanzar el equilibrio. Agitar de nuevo si fuera necesario.

5.6.3. Tomar una muestra «head space» del frasco. Si la toma de muestras se efectúa manualmente, procúrese obtener una muestra reproductible (ver número 4.4); en particular la jeringa deberá calentarse previamente a la temperatura de la muestra. Medir la superficie (o la altura) de los picos relativa al CV y al patrón interno, cuando este último haya sido utilizado.

5.6.4. Tan pronto como los picos del DMA aparezcan en el cromatograma, eliminar con un método apropiado el exceso de DMA de la columna (4.3).

6. CÁLCULO DE LOS RESULTADOS

6.1. Determinar, por interpolación sobre la curva, la concentración desconocida de cada una de las soluciones de la muestra teniendo en cuenta el patrón interno, cuando este último haya sido utilizado. Calcular la cantidad de CV en cada una de las muestras del material u objeto en estudio aplicando la fórmula siguiente:

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

en la cual:

X = concentración de CV en la muestra del material u objeto, expresada en mg/kg,

C = concentración de CV en el frasco que contenga la muestra de materiales u objetos (ver número 5.5), expresada en mg/l o mg/kg;

V = volumen o peso de DMA en el frasco que contenga la muestra de materiales u objetos (ver número 5.5), expresado en litros o en kilogramos;

M = cantidad de muestra de materiales u objetos, expresada en gramos.

6.2. La concentración de CV en el material u objeto en estudio, expresada en mg/kg, vendrá dada por la media de las dos concentraciones de CV (mg/kg) determinadas conforme al número 6.1, a condición de que el criterio de repetibilidad (ver número 8) sea respetado.

7. CONFIRMACIÓN DE LA PROPORCIÓN DE CV

En los casos en que la proporción de CV en los materiales u objetos calculada del modo descrito en el número 6.2 supere el límite máximo tolerado, deberán confirmarse los resultados obtenidos por el análisis de cada una de las dos muestras (5.6 y 6.1) por medio de alguno de los tres métodos siguientes:

— utilizando al menos otra columna (4.3) que tenga una fase estacionaria de polaridad diferente. Proceder así hasta que el cromatograma no muestre superposición alguna de los picos del CV y/o del patrón interno sobre los constituyentes de la muestra del material u objetò

— empleando otros detectores, por ejemplo, el detector de conductividad microelectrolítica (1);

— utilizando la espectrometría de masa. En tal caso, si se encontraran iones moleculares de masa vecina (m/e) 62 y 64 en una proporción de 3:1, podrá considerarse que ello confirma con un alto grado de probabilidad la presencia del CV. En caso de duda, deberá verificarse la totalidad del espectro de masa.

8. REPETIBILIDAD

La diferencia entre los resultados de dos determinaciones (6.1) paralelas efectuadas de forma simultánea o en rápida sucesión sobre la misma muestra por el mismo analista y en las mismas condiciones, no deberá superar los 0,2 mg de CV por kg de material u objeto;

(1) Ver *Journal of Chromotographic Science*, volumen 12, marzo 1974, p. 152.