

Determinación de formaldehído en aire - Método espectrofotométrico mediante la sal disódica del ácido 4,5-dihidroxi-naftaleno 2,7-disulfónico (ácido cromotrópico)

MTA/MA-018/A89

Palabras clave: formaldehído, aire, espectrofotometría.

PRESENTACIÓN

La utilización de resinas urea-formol y fenol-formol en lacas, pinturas, barnices colas y adhesivos, así como en resinas de aislamiento termoacústico, resinas para la realización de moldes de fundición, etc., hacen que el formaldehído, compuesto sospechoso de ser cancerígeno, se encuentre presente en muchos y variados ambientes laborales. Por este motivo, es interesante disponer de un método ensayado que posibilite su evaluación de forma individualizada.

El método "*Determinación de formaldehído en aire-Método espectrofotométrico mediante la sal disódica del ácido 4-5 dihidroxinaftaleno 2-7 disulfónico (ácido cromotrópico)*", es un **METODO ACEPTADO** por el [Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo \(INSHT\)](#). Como **MÉTODO ACEPTADO** se entiende: un método utilizado en el INSHT y que ha sido sometido a un protocolo de validación por organizaciones oficiales competentes en el área de la normalización de métodos analíticos, o bien, ha sido aceptado como método recomendado por asociaciones profesionales dedicadas al estudio y evaluación de riesgos por agentes químicos; así como, aquellos métodos recomendados por la UE o basados en métodos ampliamente conocidos y utilizados por especialistas en este tipo de análisis.

Índice

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

2. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

3. REACTIVOS Y PRODUCTOS

3.1. Ácido sulfúrico

3.2. Sal disódica del ácido 4-5 dihidroxinaftaleno 2-7 disulfónico

3.3. Sulfito sódico anhidro

3.4. Hidrógeno sulfito formaldehído sódico

3.5. Disolución captadora, de sulfito sódico al 1%

3.6. Disolución de ácido cromotrópico

3.7. Disolución patrón de formaldehído

3.8. Disolución de trabajo de formaldehído

4. APARATOS Y MATERIAL

5. TOMA DE MUESTRA

6. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

6.1. Limpieza de material

6.2. Preparación de las muestras

7. CÁLCULOS

8. PRECISIÓN

9. BIBLIOGRAFÍA

ANEXO A

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se describe en este método el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la determinación de formaldehído (N° CAS 50-00-0) por espectrofotometría, en un intervalo de concentraciones ambientales comprendidas entre 0,1 ppm y 2,0 ppm respectivamente. Esto representa la posibilidad de evaluar muestras cuya concentración esté comprendida entre 0,1 mg y 2 mg por mililitro de disolución captadora.

La sensibilidad para una muestra de 0,1 ppm determinada en 25 l de aire y analizada sobre una alicuota de 4 ml, de los 20 ml que componen la disolución absorbente es de 0,05 unidades de absorbancia respecto al blanco. (9.2). Este método presenta muy pocas interferencias por la presencia de otros aldehídos. Así los aldehídos saturados dan una interferencia positiva menor que 0,01% (m/m). La presencia del aldehído insaturado acroleína presenta una interferencia que origina un pequeño incremento positivo.

La presencia de etanol, alcoholes de elevado peso molecular y olefinas en la muestra, originan resultados con incrementos negativos.

2. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

El fundamento del método, consiste en la captación del formaldehído mediante una disolución acuosa de sulfito sódico al 1% (m/m) y su posterior reacción con los ácidos cromotrópico y sulfúrico concentrado. Esto da lugar a la formación de un complejo que presenta su máximo de absorción de radiación electromagnética, en la zona del visible (580 nm).

3. REACTIVOS Y PRODUCTOS

Todos los reactivos utilizados deben tener como mínimo, la especificación "para análisis" y el agua debe ser desionizada.

3.1. Ácido sulfúrico (d = 1,84)

NOTA: SUSTANCIA CORROSIVA (USAR DISPENSADOR). Frases (R): 35. Frases (S): 2-26-30. Real Decreto 2216/1985 ⁽¹⁾ (9.3)

3.2. Sal disódica del ácido 4-5 dihidroxinaftaleno 2-7 disulfónico (ácido cromotrópico)

3.3. Sulfito sódico anhidro

3.4. Hidrógeno sulfito formaldehído sódico

3.5. Disolución captadora, de sulfito sódico al 1% (m/m).

Disolver un gramo de sulfito sódico anhidro en 100 ml de agua desionizada. Se prepara esta disolución momentos antes de la toma de muestra.

3.6. Disolución de ácido cromotrópico al 1% (m/m).

Se disuelven 0,1 g de ácido cromotrópico en 10 ml de agua desionizada. Esta disolución se debe preparar semanalmente.

3.7. Disolución patrón de formaldehído (1 mg/ml).

Disolver 4,4703 g de bisulfito formaldehído sódico en agua desionizada y diluir a un litro en matraz aforado. Esta disolución permanece estable durante tres meses, siempre que se mantenga en frasco de color topacio y a una temperatura entre 2 y 5 °C.

3.8. Disolución de trabajo de formaldehído (10 µg/ml).

Diluir un mililitro de disolución patrón (3.7) a 100 ml con agua desionizada en matraz aforado. Esta disolución es estable durante 24 horas guardada a una temperatura entre 2 y 5 °C.

4. APARATOS Y MATERIAL

4.1. Espectrofotómetro o colorímetro capaz de medir la densidad óptica a 580 nm.

4.2. Cubetas de 1 cm de camino óptico.

4.3. Equipo de muestreo: El equipo de muestreo está constituido por tres frascos borboteadores graduados de 30 ml de capacidad. Los dos primeros destinados a contener la disolución absorbente y el tercero vacío como protección de la bomba.

Una bomba capaz de mantener un caudal de aspiración de 1 l/min durante al menos 3 horas. Así mismo se hace necesaria la utilización de un cronómetro.

4.4. Pipetas de 1, 2, 5 y 10 ml.

4.5. Tubos de ensayo de vidrio borosilicatado graduados, provistos de tapón esmerilado y con una capacidad de 25 ml.

5. TOMA DE MUESTRA

5.1. Introducir 20 ml de disolución absorbente de sulfito sódico en los dos primeros frascos borboteadores de la batería de captación (4.3).

5.2. Conectarlos en serie con la bomba de aspiración, utilizando la mínima cantidad posible de tubo, con el fin de reducir en lo posible la pérdida de carga.

La bomba deberá regularse convenientemente a fin de que origine un caudal de aspiración a través de los borboteadores de un litro por minuto.

5.3. El tiempo de muestreo será de una hora lo cual dará lugar al paso de 60 litros de aire a través de la disolución captadora.

5.4. Una vez finalizado el muestreo se procederá al transporte de las muestras al laboratorio. Para ello se pueden utilizar los mismos frascos borboteadores procediendo a su sellado con parafilm, teflón u otro medio que no contenga goma.

5.5. Una de las baterías considerada como blanco será manipulada de idéntica forma, con la única variación de no someterla al paso del aire.

5.6. Las muestras pueden almacenarse hasta 14 días a temperatura ambiente (véase [tabla 2 del Anexo A](#)).

6. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

6.1. Limpieza de material

Se debe limpiar todo el material de vidrio con una disolución saturada de dicromato potásico en ácido sulfúrico concentrado, lavando a continuación con abundante agua y finalmente con agua desionizada. El secado del material puede realizarse en estufa con circulación de aire forzada. No se debe calentar el material de vidrio calibrado.

6.2. Preparación de las muestras

6.2.1. Se transfiere el contenido de cada borboteador a un tubo o matraz calibrado, anotando su volumen.

6.2.2. Se toma una alícuota de 4 ml de cada muestra introduciéndolas en tubos de ensayo graduados de 25 ml. De igual manera procederemos con el blanco. En aquellos casos en que el contenido de formaldehído obtenido mediante el análisis sobrepase el límite superior del intervalo lineal del método, se deberá reducir el volumen de la alícuota tomada, diluyendo a 4 ml con agua desionizada y anotando el volumen de muestra.

6.2.3. Se añade un volumen de 0,1 ml de disolución de ácido cromotrópico (3.6) a cada uno de los tubos.

6.2.4. Se añade mediante dispensador, 6 ml de ácido sulfúrico (3.1) a cada uno de los tubos.

NOTA: MEDIDA DE SEGURIDAD

La adición de ácido sulfúrico concentrado debe efectuarse lentamente, orientando la boca del tubo en una dirección que no presente riesgo en caso de producirse proyecciones.

6.2.5. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, someter a vacío a las muestras y blanco en el propio tubo de preparación, con el fin de eliminar el anhídrido sulfuroso desprendido. Esta operación se suspenderá cuando la superficie líquida de la muestra no presente una acumulación de burbujas. Esta medida evita errores en la lectura espectrofotométrica.



6.3. Preparación de patrones y curva de calibración

6.3.1. Se añade 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1 y 2 ml de disolución de trabajo (3.8) en sendos tubos de ensayo (4.5).

6.3.2. Se diluye el contenido de cada tubo a 4 ml con agua desionizada.

6.3.3. Se continúa según el proceso descrito a partir de 6.2.3. inclusive.

6.3.4. Se efectúa la lectura espectrofotométrica a 580 nm, utilizando como referencia el patrón que contiene cero mililitros de disolución de trabajo. Representar los valores de densidad óptica obtenidos, frente a las concentraciones de formaldehído en µg/muestra.



6.4. Determinación espectrofotométrica

Se mide la densidad óptica de las muestras y blanco. Los valores resultantes se interpolan en la curva de calibrado, obteniéndose la concentración de formaldehído presente en las alícuotas de cada muestra y del blanco.



7. CÁLCULOS

7.1. Determinación del contenido total de formaldehído expresado en microgramos, presente en la batería de borboteadores.

$$C_t = C_A \times F_A + C_B \times F_B$$

$$C_T = C_t - C_{\text{Blanco}} = C_A \times F_A + C_B \times F_B - (C_{A_0} \times F_{A_0} + C_{B_0} \times F_{B_0})$$

donde:

C_t es el contenido total en microgramos de formaldehído, presentes en la batería.

C_{blanco} es el contenido en microgramos de formaldehído, presentes en el blanco.

C_T es el contenido en microgramos de formaldehído, presentes en la batería una vez descontado el blanco.

C_A y C_B son los contenidos parciales en microgramos de formaldehído, presentes en las alícuotas correspondientes a los borboteadores A y B respectivamente, y obtenidos mediante la curva de calibrado.

C_{A_0} y C_{B_0} son los contenidos parciales en microgramos de formaldehído, presentes en las alícuotas correspondientes a los borboteadores A_0 y B_0 del blanco

F_A y F_B son los factores de alícuotas y se calculan mediante el cociente entre el volumen total de muestra en cada borboteador y el volumen de alícuota tomado para el análisis, expresados ambos en mililitros.

F_{A_0} y F_{B_0} son los factores de alícuotas correspondientes al blanco.



7.2. La concentración de formaldehído presente en el aire muestreado expresada en miligramos por metro cúbico, se calcula a partir de la siguiente ecuación.

$$C_{\text{aire}} = \frac{C_T}{V_o}$$

donde:

C_{aire} es la concentración de formaldehído en el aire muestreado en mg/m^3 .

V_o es el volumen de aire muestreado en m^3 .

La concentración de formaldehído en aire, expresada en ppm se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$C_{\text{ppm}} = C_{\text{aire}} \frac{V_M}{M} \times \frac{101,3}{P} \times \frac{t + 273,15}{293,15} = C_{\text{aire}} \frac{24,05}{30,03} \times \frac{101,3}{P} \times \frac{t + 273,15}{293,15}$$

donde:

V_m es el volumen molar del formaldehído en condiciones normales. Es decir microlitro por micromol.

M es el peso molecular del formaldehído en g/mol

P es la presión del aire muestreado en kPa ($10^3 \text{N}/\text{m}^2$)

t es la temperatura del aire muestreado en $^{\circ}\text{C}$.

8. PRECISIÓN

El coeficiente de variación del método calculado a partir de los datos intralaboratorio de muestras captadas en atmósferas de concentraciones de formaldehído conocidas, es inferior al 6 % en todo el intervalo de aplicación del método (9.1). (Véase [tabla 1 del Anexo A](#)).

9. BIBLIOGRAFÍA

1. B. Uribe y J. E. Dolara. **Generación y Evaluación de bajas concentraciones de formaldehído**. X Congreso Nacional de Medicina, Higiene y Seguridad del Trabajo. Granada. Noviembre 1984.
2. National Institute for Occupational Safety and Health Method P CAM 125. **Manual of Analytical Methods**, Second Edition. Vol. 1. DHEW (NIOSH). Publication 77-157-A (1977).
3. Real Decreto 2216/1985 ⁽¹⁾ de 23. 10. (Presid., BB.OO.E. 27.11.85, rect. 9.5.86). **"Reglamento sobre declaración de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas"**, modificado por: Real Decreto 725/1988 de 3.6. (Minist. Rel. Cortes BB.OO.E. 9.7.88, rect. 4.8.88) y Orden 7.9.1988, (Minist. Rel. Cortes B.O.E. 13.9.88).

ANEXO A

En este anexo se recogen las tablas de los datos obtenidos en las experiencias llevadas a cabo para el desarrollo del método.

TABLA 1
Muestreo/Análisis

Nº mues.	Hr (%)	C _A	C _R	R	s	CV (%)
6	60	0,106	0,099	0,937	0,031	3,3,
6	60	0,145	0,138	0,953	0,027	2,9
6	60	0,197	0,193	0,983	0,055	5,6
6	60	0,264	0,254	0,963	0,040	4,1
6	60	0,505	0,494	0,979	0,057	5,8

6	60	1,040	0,993	0,955	0,050	5,2
6	60	3,360	3,483	1,036	0,042	4,0

C_A : Concentración del contaminante expresada en mg/m³ generada en la atmósfera.

C_R : Concentración media recuperada del contaminante expresada en mg/m³.

R: Recuperación media del muestreo/análisis expresada en tanto por uno.

Hr: Humedad relativa.

TABLA 2
Estudio de conservación de las muestras

t ⁽¹⁾	C_A ⁽²⁾	C_R	R	s	CV (%)
2 días	0,507	0,5066	0,998	0,033	3,38
8 días	0,507	0,5063	0,997	0,032	3,25
14 días	0,507	0,5050	0,995	0,031	3,20

(1) Las muestras han estado conservadas a temperatura ambiente y analizadas al cabo de un tiempo t.

(2) El número de muestras por experiencia ha sido de tres.

Para cualquier observación o sugerencia en relación con este Método puede dirigirse al
Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
 Centro Nacional de Verificación de Maquinaria
 Camino de la Dinamita, s/n Monte Basatxu-Cruces - 48903 BARACALDO (VIZCAYA)
 Tfn. 944 990 211 - 944 990 543 Fax 944 990 678
 Correo electrónico.- cnvminsh@mtas.es

ADENDA

Revisión normativa

Las disposiciones siguientes han sufrido modificaciones después de la edición de este método en formato papel:

(1) Real Decreto 2216/1985: Derogado por el [Real Decreto 363/1995](#)