

**DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO
EN AIRE – MÉTODO DE CAPTACIÓN
EN SÍLICA GEL IMPREGNADA CON
2,4-DINITROFENILHIDRACINA/CROMATOGRAFÍA
LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN**

MTA/MA – 062/A23



**GOBIERNO
DE ESPAÑA**

**MINISTERIO
DE TRABAJO
Y ECONOMÍA SOCIAL**

insst

Instituto Nacional de
Seguridad y Salud en el Trabajo

Título:

MTA/MA-062/A23 Determinación de formaldehído en aire – Método de captación en sílica gel impregnada con 2,4-dinitrofenilhidracina/cromatografía líquida de alta resolución

Autor:

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.

Organismos participantes en el Programa Nacional de Normalización de Métodos de Toma de Muestra y Análisis:

- Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo
 - Centro Nacional de Condiciones de Trabajo - Barcelona
 - Centro Nacional de Medios de Protección - Sevilla
 - Centro Nacional de Nuevas Tecnologías - Madrid
 - Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - Vizcaya

Coordinación:

Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - Vizcaya

Edita:

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.

C/ Torrelaguna 73, 28027 Madrid

Tel. 91 363 41 00, fax 91 363 43 27

www.insst.es

Composición:

Servicio de Ediciones y Publicaciones del INSST

Edición:

Madrid, enero 2023

NIPO (en línea): 118-23-001-3

Hipervínculos:

El INSST no es responsable ni garantiza la exactitud de la información en los sitios web que no son de su propiedad. Asimismo la inclusión de un hipervínculo no implica aprobación por parte del INSST del sitio web, del propietario del mismo o de cualquier contenido específico al que aquel redirija.

Catálogo de publicaciones de la Administración General del Estado:

<http://cpage.mpr.gob.es>

Catálogo de publicaciones del INSST:

<http://www.insst.es/catalogo-de-publicaciones>



DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO EN AIRE–MÉTODO DE CAPTACIÓN EN SÍLICA GEL IMPREGNADA CON 2,4-DINITROFENILHIDRACINA/CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN

Palabras clave: : formaldehído, 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNPH), formaldehído-2,4-dinitrofenilhidrazona, aire, cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

ÍNDICE

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN.....	6
2. DEFINICIONES.....	6
2.1. Sesgo	6
2.2. Precisión.....	6
2.3. Límite de detección, LOD.....	6
2.4. Límite de cuantificación, LOQ	7
2.5. Incertidumbre	7
2.6. Recuperación analítica (Ra)	7
3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO	7
4. REACTIVOS Y DISOLUCIONES.....	8
4.1. Reactivos.....	8
4.2. Disoluciones.....	8
5. APARATOS Y MATERIAL	9
5.1. Aparatos y material para la toma de muestra.....	9
5.2. Aparatos y material para el análisis	9
6. TOMA DE MUESTRA.....	10
6.1. Bomba de muestreo	10
6.2. Caudal de muestreo	10
6.3. Tiempo de muestreo	10
6.4. Volumen de muestreo.....	10
6.5. Procedimiento de muestreo	11
7. MÉTODO DE ANÁLISIS	12
7.1. Preparación de las muestras y blancos.....	12
7.2. Condiciones cromatográficas	12
7.3. Calibración.....	13
7.4. Análisis de muestras y blancos	13
7.5. Concentración de formaldehído en el aire muestreado.....	13

8. CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO	14
8.1. Límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) del método	14
8.2. Recuperación analítica (RA)	14
8.3. Precisión analítica	15
8.4. Incertidumbre expandida del método (U)	16
9. BIBLIOGRAFÍA	17
ANEXO A	18
VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA	18
A.0. INSTALACIÓN DE ATMÓSFERAS CONTROLADAS	18
A.1. DETERMINACIÓN DEL VALOR DE LA CONCENTRACIÓN DE FORMALDEHÍDO EN LA ATMÓSFERA GENERADA	18
A.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE MUESTREO	19
A.2.1. Verificación de la capacidad del muestreador (C).	19
A.2.2. Estudio de la estabilidad y conservación de las muestras.	20
A.3. MÉTODOS DE ENSAYO DEL PROCEDIMIENTO ANALÍTICO	21
A.3.1. Determinación del valor del blanco.	21
A.3.2. Cálculo de los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ).	21
A.3.3. Determinación de la recuperación analítica.	22
A.4. MÉTODOS DE ENSAYO DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA	23
A.4.1. Efecto de la concentración de la atmósfera.	23
A.4.2. Efecto de la humedad relativa de la atmósfera.	24
A.4.3. Efecto de la temperatura de la atmósfera.	25
A.5. INCERTIDUMBRE DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA	26
ANEXO B	31
B.1. FUNCIÓN DE CALIBRACIÓN. LINEALIDAD	31
B.2. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO	32

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se describe en este método el procedimiento para la determinación, en la atmósfera de los lugares de trabajo, de la concentración de vapores de formaldehído, mediante la captación en un tubo de sílica gel impregnado de 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNPH) y análisis, por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC-UV), de la hidrazona formada en el proceso de captación. El método permite la determinación de formaldehído a partir de 0,06 µg en el tubo.

De acuerdo con los criterios indicados en la norma UNE-EN ISO 22065 (9.1) y en el protocolo de validación del INSST (9.2), se ha validado el método para cantidades de formaldehído en los tubos en los siguientes intervalos:

- De 3,55 µg/tubo a 71 µg/tubo de formaldehído.
- De 1,11 µg/tubo a 4,44 µg/tubo de formaldehído.

Estos intervalos se corresponden, en el primer caso, a concentraciones en el ambiente de formaldehído entre la décima parte y dos veces la concentración del VLA-ED y, en el segundo caso, entre la mitad y dos veces la concentración del VLA-EC, para volúmenes de muestreo de 96 litros (Q=0,2 l/min.; t=8 horas) y de 3 litros (Q=0,2 l/min.; t=15 min.) respectivamente (9.3).

Este método también se puede utilizar para la determinación de formaldehído en intervalos de concentraciones distintas a las anteriores e incluso para la determinación de otros aldehídos y cetonas.

Este método de toma de muestra y análisis se ha desarrollado para determinar concentraciones medias ponderadas en el tiempo de formaldehído en aire, en tomas de muestras personales y en muestreos en lugares fijos, y puede ser utilizado para realizar mediciones para comparar con los valores límite y mediciones periódicas (9.4 y 9.5).

2. DEFINICIONES

2.1. Sesgo

Desviación del resultado obtenido aplicando un procedimiento de medida con respecto al valor aceptado como referencia.

2.2. Precisión

Grado de concordancia entre los resultados obtenidos aplicando el método repetidas veces, bajo condiciones determinadas.

2.3. Límite de detección, LOD

La cantidad menor de un analito que se puede detectar con un nivel de confianza dado.

- El LOD se puede calcular a partir de la desviación estándar de las señales del blanco (σ_y) y de la pendiente de la recta de regresión de la función de calibración (b).

$$LOD = \frac{3\sigma_y}{b} \quad (\text{fórmula 1})$$

También se puede calcular a partir de la desviación estándar de las concentraciones asignadas por la función de calibración a las señales del blanco (σ_x).

$$LOD = 3\sigma_x \quad (\text{fórmula 2})$$

- El LOD se puede utilizar como un valor umbral para afirmar, con un nivel de confianza dado, la presencia de una sustancia.
- En ausencia de señal del blanco, se pueden utilizar concentraciones de analito próximas al límite de detección esperado para determinar el LOD.

2.4. Límite de cuantificación, LO

La cantidad menor de un analito que se puede cuantificar con un nivel de confianza dado.

- El LOQ se puede calcular a partir de la desviación estándar de las señales del blanco (σ_y) y de la pendiente de la recta de regresión de la función de calibración (b). También se puede calcular a partir de la desviación estándar de las concentraciones asignadas por la función de calibración a las señales del blanco (σ_x).

$$LOQ = \frac{10 \sigma_y}{b} \quad (\text{fórmula 3}) \quad LOQ = 10 \sigma_x \quad (\text{fórmula 4})$$

- El valor del LOQ se puede utilizar como un valor umbral para garantizar la exactitud de la medida de una sustancia.
- En ausencia de señal del blanco, se pueden utilizar concentraciones de analito próximas al límite de detección esperado para determinar el LOQ.

2.5. Incertidumbre

Estimación del intervalo de valores en el que se sitúa, con una probabilidad determinada, el valor verdadero de la magnitud medida.

2.6. Recuperación analítica (Ra)

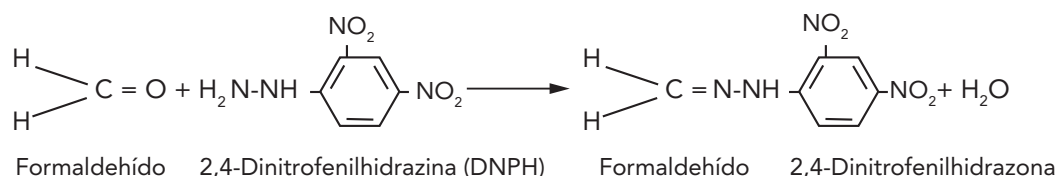
Relación entre la masa de analito medida en la muestra (M_a) y la masa de analito conocida en dicha muestra (M_c). Normalmente se expresa en porcentaje.

$$R_a = \frac{M_a}{M_c} \times 100 \quad (\text{fórmula 5})$$

3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

Las muestras se obtienen haciendo pasar, con la ayuda de una bomba de muestreo personal, un volumen de aire a través de un tubo relleno de sílica gel impregnada con 2,4-dinitrofenilhidracina. Los vapores de formaldehído quedan retenidos al formarse el complejo formaldehído-2,4-dinitrofenilhidrazona.

La hidrazona formada se extrae con acetonitrilo. La disolución resultante se analiza en un cromatógrafo de líquidos equipado con un detector ultravioleta visible. A partir de la masa de la hidrazona encontrada en la muestra, y teniendo en cuenta el volumen de aire muestreado, se obtiene la concentración de formaldehído en el ambiente (9.6 y 9.7).



4. REACTIVOS Y DISOLUCIONES

4.1. Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica para HPLC.

Las indicaciones de peligro asignadas a cada reactivo se recogen en el Reglamento (CE) n° 1272/2008 sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias y mezclas (9.8).

4.1.1. Acetonitrilo [C₂H₃N] N° CAS: 75-05-8

4.1.2. Agua purificada, de grado 2 de pureza como mínimo, según ISO 3696. La conductividad eléctrica será menor de 0,1 mS/m y la resistividad mayor de 0,01 MΩ.m a 25°C (9.9).

4.2. Disoluciones

4.2.1. Disolución de extracción. Para la extracción se utiliza acetonitrilo.

4.2.2. Disolución estándar de formaldehído en agua (4000 mg/l), con una concentración de 4000 mg de formaldehído/l de agua (comercial).

4.2.3. Disolución estándar de formaldehído-2,4-dinitrofenilhidrazona en acetonitrilo (500 mg/l), con una concentración de 500 mg de formaldehído/l de acetonitrilo (comercial).

4.2.4. Disolución (A) para la determinación de la recuperación analítica (480 mg/l). Se prepara tomando 600 µl de la disolución acuosa de formaldehído (4.2.2.) y llevándolos a un volumen final de 5 ml con agua destilada. La concentración de esta disolución es de 480 mg de formaldehído/l de agua.

4.2.5. Disolución (B) (50 mg/l). Se prepara tomando 500 µl de la disolución estándar de formaldehído-2,4-dinitrofenilhidrazona (4.2.3.) y llevándolos a 5 ml con acetonitrilo. La concentración de esta disolución es de 50 mg de formaldehído/l de acetonitrilo.

4.2.6. Disolución (C) (5mg/l). Se prepara tomando 50 µl de la disolución estándar de formaldehído-2,4-dinitrofenilhidrazona (4.2.3.) y llevándolos a 5 ml con acetonitrilo. La concentración final de esta disolución es de 5 mg de formaldehído/l de acetonitrilo.

4.2.7. Disoluciones patrón para la calibración. Para un intervalo de concentraciones de formaldehído en acetonitrilo de 0,20 mg/l a 15,0 mg/l. Se preparan a partir de las disoluciones (B) y (C) (4.2.5; 4.2.6) mediante la toma de diferentes volúmenes y su dilución con acetonitrilo hasta un volumen final de 5 ml.

5. APARATOS Y MATERIAL

5.1. Aparatos y material para la toma de muestra

5.1.1. Bomba de muestreo. Se requiere una bomba tipo G, capaz de mantener un funcionamiento continuado durante todo el tiempo de muestreo. El caudal de la bomba ha de mantenerse constante dentro de un intervalo $\pm 5\%$. La bomba cumplirá los requisitos recogidos en UNE-EN ISO 13137:2014 (9.10).

Para conectar la bomba y el tubo de sílica gel impregnado se utilizará un tubo de goma o plástico de longitud y diámetro adecuados, a fin de evitar estrangulamientos y fugas en las conexiones.

5.1.2. Medidor de caudal externo, para ajustar y medir el caudal de la bomba de muestreo, calibrado frente a un patrón primario (trazable a patrones nacionales o internacionales), y cuyo rango de medida incluya el caudal requerido para la bomba de muestreo.

5.1.3. Tubos de muestreo. Se utilizarán tubos de vidrio con los dos extremos cerrados a la llama, de 11 cm de longitud, 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de sílica gel impregnada con 2,4-DNPH separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm, SKC o similar. La primera sección contiene 300 mg de sílica gel 20/40 mallas y la segunda, 150 mg. Entre el extremo de salida del tubo y la segunda sección se coloca una porción de 3 mm de espuma de poliuretano. Delante de la primera sección se coloca un tapón de lana de vidrio silanizada.

Los tubos deberán disponer de tapones de polietileno que ajusten bien, para prevenir fugas durante el transporte y almacenamiento de las muestras.

5.2. Aparatos y material para el análisis

5.2.1. Cromatógrafo de líquidos (HPLC), equipado con desgasificador de disolventes, inyector automático, bomba cuaternaria, compartimento de columna termostatazada y detector ultravioleta-visible de longitud de onda múltiple.

5.2.2. Columna cromatográfica, de sílice fundida de fase reversa, C18 Zorbax Eclipse Plus o similar, de 150 mm de longitud, 4,6 mm de diámetro interno y 3,5 micras de tamaño de poro.

5.2.3. Sistema informático de tratamiento de datos.

5.2.4. Pipetas y material volumétrico de precisión, para la preparación de las disoluciones y los patrones de calibración.

5.2.5. Microjeringas de precisión y micropipetas automáticas, para la preparación de las muestras utilizadas para el cálculo de la recuperación analítica y para la preparación de disoluciones patrón.

5.2.6. Viales de boca ancha, de 2 ml de capacidad, con tapones de sellado de aluminio y junta de politetrafluoroetileno.

5.2.7. Filtros desechables, membrana de GHP de 13 mm de diámetro y 0,45 μm de tamaño de poro para HPLC (PALL).

6. TOMA DE MUESTRA

6.1. Bomba de muestreo

Bomba tipo G, que proporcione un flujo entre 5 y 300 ml/min.

6.2. Caudal de muestreo

Caudal mínimo de muestreo..... 0,10 l/min.

Caudal máximo de muestreo..... 0,30 l/min.

Caudal recomendado de muestreo.....0,20 l/min.

6.3. Tiempo de muestreo

15 minutos en evaluaciones de exposiciones de corta duración (VLA-EC). ≥120 minutos o duración de la exposición, para evaluaciones diarias de la exposición (VLA-ED).

6.4. Volumen de muestreo

6.4.1. Volumen mínimo de muestreo. El volumen mínimo de aire utilizado para la toma de la muestra debe permitir a la técnica de análisis cuantificar concentraciones medias de formaldehído en el ambiente, ponderadas durante el tiempo muestreado, igual al 10% del VLA-ED establecido para el formaldehído. En el caso de evaluaciones de exposiciones de corta duración, será igual al 50% del VLA-EC.

$$V_m = \frac{LOQ}{0,1 \text{ VLA-ED}} \quad \text{Para exposiciones diarias} \quad (\text{fórmula 6})$$

$$V_m = \frac{LOQ}{0,5 \text{ VLA-EC}} \quad \text{Para exposiciones de corta duración} \quad (\text{fórmula 7})$$

LOQ (límite de cuantificación de la técnica analítica): Cantidad mínima de formaldehído en el tubo de sílica gel para poder ser cuantificada por el procedimiento de medida. Proporcionado por el laboratorio.

Para un LOQ de la técnica de análisis (HPLC-UV) de 0,055 µg/tubo, los volúmenes de aire mínimos de muestreo para las evaluaciones de la exposición diaria y de corta exposición son, respectivamente, 1,5 y 0,15 litros.

6.4.2. Volumen máximo de muestreo. La capacidad de absorción de un tubo que contiene 300 mg de sílica gel derivatizada es de $1,5 \times 10^{-5}$ moles de formaldehído (INRS-METROPOL, formaldehído-M-4) (9.11). Esto significa que, para concentraciones de formaldehído de 2 veces el VLA-ED, el volumen de aire que se puede pasar por el tubo antes de su saturación es de 608 litros. En el caso de concentraciones de formaldehído de 2 veces el VLA-EC este volumen de saturación es de 304 litros.

Los volúmenes máximos recomendados para la toma de muestra no pueden ser superiores a la mitad del volumen de retención cromatográfico (norma UNE-EN ISO 22065), por consiguiente, los volúmenes máximos de muestreo en las evaluaciones diarias y en las evaluaciones de corta exposición son, respectivamente, 304 y 152 litros.

6.4.3. Volumen de muestreo recomendado. El volumen de aire recomendado en la toma de muestra para la determinación de formaldehído en la atmósfera de los lugares de trabajo es entre 24 y 96 litros para las evaluaciones de las exposiciones diarias, y de 3 litros para las evaluaciones de exposiciones de corta duración.

Tabla 1: Condiciones para la toma de muestra.

	Exposiciones diarias (VLA-ED = 0,37 mg/m ³)	Exposiciones corta duración (VLA-EC = 0,74 mg/m ³)
Bomba	Tipo G	
Caudal	(5-300) ml/min.	
Caudal recomendado	200 ml/min.	
Tiempo	≥120 min. (o duración exposición)	15 min.
Volumen mínimo	1,5 litros	0,15 litros
Volumen máximo	304 litros	152 litros
Volumen recomendado (Vr)	(24-96) litros	3 litros
Nº muestras/jornada y trabajador	1	1 ⁽¹⁾

6.5. Procedimiento de muestreo

6.5.1. Ajuste del caudal de la bomba. Se conecta, mediante un tubo de goma flexible, un medidor de caudal a un tubo de sílica gel del mismo lote que el que se va a utilizar en el muestreo, y se ajusta el caudal de la bomba al valor seleccionado dentro del intervalo de caudales propuesto (5-300) ml/min.

6.5.2. Conexiones de los elementos de muestreo. Se rompen los dos extremos del tubo de sílica gel justo antes de comenzar la toma de muestra. Se conecta el tubo a la bomba mediante un tubo de goma o plástico, de forma que la sección menor del tubo (segunda sección) sea la más próxima a la bomba. Hay que asegurarse de que no hay fugas ni estrangulamientos.

6.5.3. Muestreos personales. Se coloca verticalmente el tubo de sílica gel en la zona de respiración del trabajador (por ejemplo, sujeto a la solapa). La bomba de muestreo se sujeta en el cinturón o bolsillo del trabajador, evitando estrangulamientos del tubo flexible.

6.5.4. Muestreos en puntos fijos. Se debe elegir una localización adecuada en el puesto de trabajo o próxima a él, de forma que los resultados se puedan considerar representativos de la exposición del trabajador.

6.5.5. Inicio de la toma de muestra. Se pone en marcha la bomba, se anotan el caudal, la hora de comienzo y, si es necesario, la temperatura y la presión atmosférica.

⁽¹⁾ Cuando las situaciones de 15 minutos de máxima exposición se repiten a lo largo de la jornada laboral, es posible realizar más de una toma de muestra en la misma jornada laboral al trabajador.

6.5.6. Finalización del muestreo. Finalizada la toma de muestra, se anota el tiempo transcurrido, se desconecta la bomba, se retira el tubo de sílica gel, se cierran los extremos del tubo con los tapones de polietileno y se etiqueta.

6.5.7. Verificación del caudal de muestreo. Se coloca de nuevo el tubo utilizado para el ajuste del caudal de la bomba y se verifica que el caudal de la bomba es el seleccionado midiéndolo con el medidor de caudal utilizado.

6.5.8. Envío de las muestras. Las muestras se deben enviar lo antes posible al laboratorio. Es necesario adjuntar un blanco (tubo de sílica gel del mismo lote que el utilizado en el muestreo). Se recomienda enviar un blanco por cada 10 tubos de muestra. El envío debe realizarse de forma que se eviten posibles daños o pérdidas de muestra durante el transporte. Las muestras se pueden almacenar a temperatura ambiente, preferentemente protegidas de la luz, y son estables, como mínimo, hasta 14 días después del muestreo (Anexo A, punto A.2.2).

7. MÉTODO DE ANÁLISIS

7.1. Preparación de las muestras y blancos

Se rompen los tubos de sílica gel. Se desecha la lana de vidrio o filtro previo y se transfieren, en viales de vidrio diferentes, los gránulos de sílica gel correspondientes a la primera y segunda sección del tubo. Se añaden sobre los viales 5 ml de acetonitrilo (disolución de extracción) y se cierran. A continuación, se agitan durante 30 minutos para completar la extracción del formaldehído-2,4-dinitrohidrazona formado. Se toma la disolución resultante o parte de la misma con una jeringa y se filtra, utilizando filtros desechables acoplados a la jeringa. El filtrado final se trasvasa a un vial de vidrio de 2 ml que se cierra. Estos viales están listos para el análisis.

Preparación de muestras y blancos	
Disolvente	Acetonitrilo (4.2.4.)
Volumen	5 ml
Agitación	30 min
Filtración	Filtros desechables

7.2. Condiciones cromatográfica

Las condiciones de trabajo para el cromatógrafo, equipado según se indica en los apartados 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3, son las siguientes:

Cromatógrafo	
Columna	De sílice fundida, fase reversa, C18
Temperatura del compartimento de columna	40°C
Fase móvil	45% acetonitrilo/55% agua
Caudal fase móvil	1,3 ml/min
Detector	UV-visible: 360 nm
Volumen de inyección	20 µl
Tiempo de análisis	8 min

7.3. Calibración

Se preparan las disoluciones patrón de formaldehído en acetonitrilo, dentro del rango de aplicación del método, mediante la toma de diferentes volúmenes de las disoluciones B y/o C y su dilución con acetonitrilo hasta un volumen final de 5 ml. (véase 4.2.5; 4.2.6; 4.2.7). Se analizan las disoluciones patrón, en las condiciones indicadas en el apartado 7.2, en orden creciente de concentración, y se determina la respuesta analítica del formaldehído-2,4-dinitrohidrazona en términos de altura o área de pico cromatográfico.

A partir de las concentraciones de los patrones utilizados en la calibración y de sus señales analíticas respectivas, se establece la ecuación de la regresión de la señal analítica sobre la concentración de formaldehído⁽²⁾.

$$A = mC + b \quad (\text{fórmula 8})$$

A: Respuesta analítica (altura o área de pico de la señal cromatográfica).

m: Pendiente de la recta de calibración.

b: Ordenada en el origen de la ecuación de calibración.

C: Concentración de formaldehído en mg/l.

7.4. Análisis de muestras y blancos

Las muestras y blancos, preparados según lo establecido en 7.1, se analizan en las condiciones establecidas en 7.2 y se determina la respuesta analítica. La concentración de formaldehído en las muestras y en el blanco se obtienen a partir de la recta de regresión (fórmula 8), siendo la que corresponda a la señal analítica obtenida.

Cuando el resultado obtenido para la concentración de formaldehído en la muestra exceda la concentración del mayor patrón utilizado en la calibración, se diluirá la muestra con acetonitrilo hasta que la concentración esté dentro del rango de calibración. Se deben hacer todas las diluciones necesarias y anotar los factores de dilución.

7.5. Concentración de formaldehído en el aire muestreado

Una vez determinada la concentración de formaldehído en las muestras y en el blanco (7.4), se calcula la concentración de formaldehído en el aire muestreado, en miligramos por metro cúbico, por medio de la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(C_1 + C_2 - C_b) V_d 10^{-3}}{V} \times \frac{1}{RA} \quad (\text{fórmula 9})$$

C: Concentración de formaldehído en el aire muestreado, en mg/m³.

C_i: Concentración de formaldehído, en mg/l, en la disolución resultante de la extracción de la sección 1 del tubo de sílica gel impregnado (300 mg).

⁽²⁾ Para obtener la función de calibración (recta de regresión) es necesario utilizar un mínimo de tres patrones de calibración, con concentraciones en un rango entre el 50% y el 150% de la concentración esperada para las muestras.

C_2 : Concentración de formaldehído, en mg/l, en la disolución resultante de la extracción de la sección 2 del tubo de sílica gel impregnado (150 mg).

C_b : Concentración de formaldehído, en mg/l, en la disolución resultante de la extracción del blanco de muestra (tubo de sílica gel impregnado).

V_d : Volumen de acetonitrilo, en ml, utilizado en la extracción de muestras y del blanco (5 ml).

V : Volumen de aire, en m^3 , muestreado.

RA : Recuperación analítica. La recuperación analítica (RA) se utiliza para corregir los resultados obtenidos en el análisis de las muestras, especialmente cuando se obtiene un valor para la recuperación inferior a 0,95.

$$C_{(ppm)} = C_{(mg/m^3)} \times \frac{24}{M} \times \frac{101,3}{P} \times \frac{T+273}{293} \quad (\text{fórmula 10})$$

Si se desea obtener la concentración expresada en partes por millón (ppm), se aplica la siguiente expresión:

M : Peso molecular del formaldehído (30 g/mol).

P : Presión atmosférica en el momento del muestreo en kPa.

T : Temperatura del aire en el lugar del muestreo en $^{\circ}C$.

8. CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO

8.1. Límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) del método

Los límites de detección y de cuantificación del método para la determinación de formaldehído se han calculado a partir del análisis de formaldehído en seis tubos blancos de sílica gel impregnados. A partir de los resultados obtenidos y de acuerdo con el criterio establecido por la IUPAC (9.12), se calcula el límite de detección (LOD) como 3 veces la desviación estándar de las concentraciones obtenidas en el análisis de los seis tubos blancos. Se determina el límite de cuantificación (LOQ) como 10 veces esa desviación estándar.

Los resultados obtenidos son:

LOD	0,016 μg /tubo
LOQ	0,055 μg /tubo

8.2. Recuperación analítica (RA)

La recuperación analítica (RA) del método se ha determinado tanto para evaluaciones de exposiciones diarias como para evaluaciones de corta exposición. Para ello, a grupos formados por 6 tubos de muestreo, se han añadido distintas cantidades de formaldehído. Las cantidades añadidas a cada uno de los 3 grupos generados para estudiar la RA en las evaluaciones de las exposiciones diarias corresponde, aproximadamente, a la masa de

formaldehído captada cuando se muestrean 96 litros de aire de una concentración promedio de formaldehído equivalente a la décima parte, dos veces y el VLA-ED, respectivamente. En el caso de evaluaciones de exposiciones de corta duración, las cantidades adicionadas a cada uno de los 3 grupos corresponde a la masa captada cuando se muestrean 3 litros de aire de concentraciones promedio de formaldehído equivalentes a la mitad, el doble y el VLA-EC, respectivamente.

Se han analizado las muestras adicionadas según el método descrito, y se ha determinado la recuperación analítica como la relación entre la cantidad de formaldehído medida en el análisis (M_m) y la cantidad adicionada (M_a).

$$RA = \frac{M_m}{M_a} \quad (\text{fórmula 11})$$

Los resultados para las recuperaciones analíticas medias para cada uno de los grupos constituidos (RA_{mi}) y la recuperación analítica en todo el intervalo de aplicación (RA), para cada tipo de evaluación de la exposición, se indican a continuación.

Exposición diaria (VLA-ED)			
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
RA_{mi}	0,94	0,97	0,93
% cv_i	2,70	3,10	1,40
RA	0,94		

Exposición corta duración (VLA-EC)			
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
RA_{mi}	0,89	0,94	0,91
% cv_i	5,60	1,15	2,55
RA	0,91		

8.3. Precisión analítica

La precisión analítica se ha determinado, para exposiciones diarias y para exposiciones de corta duración, a partir de los resultados de las muestras replicadas analizadas para estimar la recuperación analítica (RA). La precisión analítica es el coeficiente de variación medio (cv) de los coeficientes de variación obtenidos para cada uno de los grupos de concentración de formaldehído ensayados (cv_i).

Exposición diaria (VLA-ED)			
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
% cv_i	2,70	3,10	1,40
% cv	2,4		

Exposición corta duración (VLA-EC)			
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
% cv_i	5,60	1,15	2,55
% cv	3,1		

8.4. Incertidumbre expandida del método (U)

Se calcula la incertidumbre expandida del método para la determinación de formaldehído a partir de todas las fuentes de incertidumbre asociadas al procedimiento de medida. Se utiliza para su cálculo el factor de cobertura $k=2$.

% Incertidumbre expandida (%U)	
Exposiciones diarias	17,6%
Exposiciones de corta duración	17,6%

9. BIBLIOGRAFÍA

- 9.1. Norma UNE EN ISO 22065:2021. Aire en el lugar de trabajo. Gases y vapores. Requisitos para la evaluación de procedimientos de medición que utilizan muestreadores por aspiración.
- 9.2. Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo. Protocolo de validación para la determinación de gases y vapores orgánicos en un adsorbente sólido mediante un sistema activo. MTA/PV-I (2) / 98. 1998.
- 9.3. Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST). Límites de exposición profesional para agentes químicos en España 2022. Ministerio de Trabajo y Economía Social.
- 9.4. Norma UNE EN 482:2021. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos de medida de los agentes químicos.
- 9.5. Norma UNE EN 689:2019 + AC. Exposición en el lugar de trabajo. Medición de la exposición por inhalación de agentes químicos. Estrategia para verificar la conformidad con los valores límite de exposición profesional.
- 9.6. Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo. Determinación de formaldehído en aire – Método de captación en sílica gel impregnada con 2,4-dinitrofenilhidracina/ cromatografía líquida de alta resolución. MTA/MA-062/A08. 2008.
- 9.7. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Formaldehyde. Method 2016
- 9.8. Reglamento (CE) nº 1272/2008. Sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas.
- 9.9. Norma UNE EN ISO 3696:1996. Agua para su uso en análisis de laboratorio. Especificación y métodos de ensayo.
- 9.10. Norma UNE EN ISO 13137:2014. Bombas para muestreos personales de agentes químicos y biológicos. Requisitos y métodos de ensayo.
- 9.11. Instituto Nacional de Investigación y Seguridad (INRS). Determinación de formaldehído en aire. Metropol-Formaldehído M-4:2021.
- 9.12. IUPAC. Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods including Detection and Quantification Capabilities. Pure and Appl. Chem. 67 (1995) 1699-1723.
- 9.13. Norma ISO 18158:2016. Workplace air. Terminology.

ANEXO A

VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA

La validación del método ha sido llevada a cabo siguiendo los criterios establecidos en la Norma UNE-EN ISO 22065:2021 "Aire en el lugar de trabajo. Gases y vapores. Requisitos para la evaluación de procedimientos de medición que utilizan muestreadores por aspiración" (9.1), y los criterios establecidos en el documento MTA/PV-I (2)/98 "Protocolo de validación para la determinación de gases y vapores orgánicos en aire mediante su captación en un adsorbente sólido utilizando un sistema activo" (9.2). Los ensayos llevados a cabo y los resultados obtenidos en el proceso de validación están recogidos en este anexo.

A.0. INSTALACIÓN DE ATMÓSFERAS CONTROLADAS

En el proceso de validación se ha utilizado una instalación de atmósferas controladas capaz de generar concentraciones conocidas del gas o vapor de ensayo en aire, y que permite realizar los ensayos a diferentes niveles de concentración, temperatura y humedad.

La generación de la atmósfera de vapor del formaldehído en aire se ha realizado utilizando un sistema dinámico de inyección de una disolución acuosa de formaldehído de 480 mg/l (4.2.4) en una corriente de aire de caudal controlado a 2,0 l/min. Para la inyección de la disolución de formaldehído se emplean microjeringas de precisión de capacidades adecuadas al volumen de la disolución previsto emplear durante el ensayo.

Los tubos de muestreo (5.1.3) utilizados en los ensayos de validación han sido los comercializados por la firma SKC, con la referencia 226-119 A.

A.1. DETERMINACIÓN DEL VALOR DE LA CONCENTRACIÓN DE FORMALDEHÍDO EN LA ATMÓSFERA GENERADA

La concentración de formaldehído en la atmósfera generada, expresada en mg/m³, se ha estimado teóricamente a partir de los parámetros de generación de la atmósfera de ensayo (fórmulas 1 y 2).

$$C_{(mg/m^3)} = \frac{Q_{inyección}}{Q_{aire}} \quad (\text{fórmula 1})$$

$$Q_{(inyección)} = X \cdot P \quad (\text{fórmula 2})$$

C: Es la concentración teórica de formaldehído en la atmósfera expresada en mg/m³.

$Q_{(inyección)}$: Es el caudal, expresado en mg de formaldehído por minuto, inyectado en la atmósfera.

$Q_{(aire)}$: Es el caudal, expresado en m³ por minuto, de la atmósfera de aire generada.

X: Es el caudal del patrón de formaldehído inyectado en la atmósfera, expresado en litros por minuto.

P: Es la concentración de formaldehído en el patrón utilizado, expresada en mg de formaldehído por litro de disolución.

Se han generado tres niveles de concentraciones de formaldehído en la atmósfera (tabla 1).

Tabla 1: Concentración teórica de formaldehído en la atmósfera generada, calculada a partir de los parámetros utilizados en la generación de la atmósfera.

ATMÓSFERA	NIVEL 1	NIVEL 2	NIVEL 3
Concentración (mg/m ³)	0,155	0,385	0,766
X: flujo del inyector (l/min)	0,6458·10 ⁻⁶	1,6040·10 ⁻⁶	3,1901·10 ⁻⁶
P: patrón de formaldehído (mg/l)	480		
Q: caudal del aire (m ³ /min)	0,002		

La concentración de formaldehído en la atmósfera generada se calcula a partir del volumen total del patrón consumido y del volumen total de aire utilizado durante la realización del ensayo (fórmula 3).

$$[\text{Formaldehído}]_{\text{atm}} = \frac{V_{\text{patrón}} \times [\text{formaldehído}]_{\text{patrón}}}{V_{\text{aire}}} \quad (\text{fórmula 3})$$

$[\text{Formaldehído}]_{\text{atm}}$: Concentración de formaldehído en la atmósfera generada, en mg/m³.

$V_{\text{patrón}}$: Volumen de la disolución patrón gastada durante el ensayo, en litros.

$[\text{formaldehído}]_{\text{patrón}}$: Concentración de formaldehído en la disolución patrón, en mg/l.

V_{aire} : Volumen total de aire utilizado durante el ensayo, en m³.

A.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE MUESTREO

A.2.1. Verificación de la capacidad del muestreador (C)

Para la capacidad de muestreo de los tubos de sílica gel impregnados con 2,4-dinitrofenilhidracina se han utilizado los datos obtenidos en el ensayo realizado por el INRS (9.11). De acuerdo con los resultados obtenidos, la capacidad de retención de un tubo que contiene 500 mg de sílica gel impregnada es de $2,5 \times 10^{-5}$ moles de aldehído monofuncional.

Aplicando estos resultados a nuestro caso, la capacidad de muestreo para concentraciones promediadas de formaldehído en el aire equivalentes a 2 veces el VLA, cuando se utilizan tubos de 300 mg, se calcula como se indica en la fórmula 4.

$$C = \frac{300 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \times PM \times 10^3}{500 \times 2 \times VLA} \quad (\text{fórmula 4})$$

C: volumen de aire en m³.

PM: peso molecular del formaldehído (30 g/mol).

VLA: valor límite del formaldehído en mg/m³.

Se recomienda utilizar un volumen máximo de toma de muestra igual a la mitad de la capacidad de muestreo (UNE-EN ISO 22065:2021). Aplicando la fórmula anterior, la capacidad de muestreo y el volumen de muestreo máximo recomendado, para evaluaciones de la exposición a formaldehído diarias y de corta exposición, se indican en la tabla 2.

Tabla 2: Volúmenes máximos de toma de muestra.

	VLA (mg/m ³)	Capacidad de muestreo (C) (m ³)	Volumen máximo muestreo (m ³)
Exposiciones diarias	0,37	0,608	0,304
Exposiciones corta duración	0,74	0,304	0,152

A.2.2. Estudio de la estabilidad y conservación de las muestras.

Para establecer las condiciones de conservación y el tiempo máximo que las muestras pueden permanecer almacenadas antes de ser analizadas, se han captado, en el sistema de generación de atmósferas descrito en A.0., un total de 12 muestras a un nivel de concentración alto, y otras 12 muestras a un nivel de concentración bajo, a una humedad relativa del 80% y una temperatura de 20°C.

El mismo día de la captación, se analizan 6 muestras de cada nivel (análisis inmediato). Las restantes 6 muestras por cada nivel de concentración se conservan a temperatura ambiente y se analizan al cabo de 14 días.

Los resultados obtenidos en el ensayo indican que las muestras son estables y pueden ser conservadas durante al menos 14 días a temperatura ambiente antes de su análisis (Tabla 3).

Tabla 3: Almacenamiento y estabilidad de las muestras.

Atmósfera generada: T ^a = 20°C; % Humedad = 80					
[Formaldehído]	Nº muestras	Almacenamiento (días)	[Formaldehído] _m (mg/m ³)	% Cv	% Diferencia
Nivel bajo	6	0	0,158	4,8	1,9
		14	0,161	5,6	
0		0,774	0,7	6,2	
14		0,726	0,3		

[Formaldehído]_m: valor medio para la concentración de formaldehído en cada uno de los grupos de muestras.

% Cv: Coeficiente de variación de cada uno de los grupos de muestras.

% Diferencia: Diferencia, en porcentaje, entre la concentración media recuperada en los tubos analizados al inicio y final del periodo de almacenamiento.

A.3. MÉTODOS DE ENSAYO DEL PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

A.3.1. Determinación del valor del blanco

Para determinar el nivel del blanco, se ha analizado el nivel de formaldehído residual de 6 tubos de sílica gel impregnados sin usar, idénticos a los utilizados para la toma de muestra.

En el desarrollo del método de análisis, se ha establecido una curva de calibración con patrones de concentración inferior a los utilizados para la realización de la curva de calibración para el análisis de las muestras (Anexo B-B.2). Las concentraciones de formaldehído en los patrones preparados están comprendidas dentro del intervalo desde 0,012 mg/l hasta 0,144 mg/l. Estas concentraciones cubren el rango desde 0,060 µg hasta 0,720 µg de formaldehído en el tubo.

El formaldehído residual contenido en los tubos sin usar debe ser determinado por cada laboratorio y se restará al resultado de la muestra a modo de blanco. De acuerdo con la información suministrada por el fabricante, el formaldehído residual en el lote de tubos utilizado no debería exceder de 0,15 µg en la primera sección del tubo.

Los resultados obtenidos en la determinación de formaldehído en 6 tubos blancos de sílica gel se indican en la tabla 4.

Tabla 4: Formaldehído residual.

Tubo adsorbente (blanco)	[Formaldehído] (µg/tubo)
1	0,069
2	0,076
3	0,065
4	0,063
5	0,076
6	0,072
[formaldehído] _m	0,070
DE	0,0055
% Cv	7,8

[formaldehído]_m: Valor medio de los resultados.

DE: Desviación estándar.

Cv: Coeficiente de variación.

A.3.2. Cálculo de los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ)

Se han calculado los límites de detección y de cuantificación de formaldehído del procedimiento analítico a partir de los resultados obtenidos en el ensayo para determinar el nivel residual del blanco (tabla 4). De acuerdo con el criterio establecido por la IUPAC

(9.9), se calcula el límite de detección (LOD) como 3 veces la desviación estándar de la concentración de formaldehído determinada para el blanco (DE). El límite de cuantificación (LOQ) se calcula como 10 veces dicha concentración.

$$\text{LOD} = 3 \times \text{DE} = 3 \times 0,0055 = 0,016 \mu\text{g/tubo.} \quad (\text{fórmula 5})$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \text{DE} = 10 \times 0,0055 = 0,055 \mu\text{g/tubo.} \quad (\text{fórmula 6})$$

A.3.3. Determinación de la recuperación analítica

Para determinar la recuperación analítica en las evaluaciones de exposiciones diarias, se han añadido 8 μl , 70 μl y 140 μl de la disolución (A) (480 mg de formaldehído/litro de agua 4.2.4.) sobre los 6 tubos de sílica gel que constituyen cada uno de los 3 grupos de ensayo constituidos, respectivamente. Las cantidades de formaldehído añadidas a cada uno de los grupos corresponden a 3,84 $\mu\text{g/tubo}$, 33,6 $\mu\text{g/tubo}$ y 67,2 $\mu\text{g/tubo}$, respectivamente.

En el caso de evaluaciones de corta exposición, los volúmenes adicionados de la disolución (A) fueron de 2,5 μl , 5 μl y 10 μl . Las cantidades de formaldehído añadidas en los tubos se corresponden con 1,20 $\mu\text{g/tubo}$, 2,40 $\mu\text{g/tubo}$ y 4,80 $\mu\text{g/tubo}$, respectivamente.

Los tubos de muestreo adicionados se conservan en el frigorífico durante 24 horas, para permitir la completa reacción del formaldehído con la sílica gel impregnada de 2,4-dinitrofenilhidracina. Posteriormente se abren los tubos, se trasvasa la sílica gel a viales y se adicionan 5 ml de acetonitrilo. Se cierran los viales y se agitan durante 30 minutos para favorecer la extracción. Finalmente, las disoluciones resultantes se filtran y se analizan de la forma descrita en el apartado 7.2.

Los resultados obtenidos de la recuperación analítica (RA) para cada uno de los grupos constituidos, tanto para las evaluaciones de exposiciones diarias como para las exposiciones de corta duración, se indican en las tablas 5 y 6.

Tabla 5: Recuperación analítica (RA). Evaluación de exposiciones diarias (VLA-ED).

Exposiciones diarias							
Grupos	n (nº tubos)	V(dis.A) (μl tubo)	M _{formald.} ($\mu\text{g/tubo}$)	MR _{formald.} ($\mu\text{g/tubo}$)	% RA	% Cv	% Sesgo
G-1	6	8	3,84	3,61	94	2,70	-6
G-2		70	33,60	32,59	97	3,10	-3
G-3		140	67,20	62,49	93	1,40	-7
% RA _m	94,7						
% Cv _m	2,4						

Tabla 6: Recuperación analítica (RA).
Evaluación de exposiciones de corta duración (VLA-EC).

Exposiciones de corta duración							
Grupos	n (n° tubos)	V(dis.A) (µl tubo)	M _{formald.} (µg/tubo)	MR _{formald.} (µg/tubo)	% RA	% Cv	% Sesgo
G-1	6	5,0	1,20	1,07	89	5,60	-11
G-2		0,5	2,40	2,26	94	1,15	-6
G-3		10,0	4,80	4,37	91	2,55	-9
% RA _m	91,3						
% Cv _m	3,1						

V(dis.A): Volumen de la disolución (A) añadido a los tubos de muestra.

M_{formald.}: Masa de formaldehído añadida a los tubos.

MR_{formald.}: Masa de formaldehído en los tubos determinada analíticamente.

RA: Recuperación analítica en %.

Cv: Coeficiente de variación en %.

Sesgo: Diferencia entre el valor obtenido en el análisis y el valor adicionado, en %.

RA_m: Recuperación analítica media en el intervalo ensayado, en %.

Cv_m: Coeficiente de variación medio en el intervalo ensayado, en %.

A.4. MÉTODOS DE ENSAYO DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

Para el estudio de la influencia de la concentración de formaldehído, de la humedad y de la temperatura, se ha generado una atmósfera de ensayo como el sistema descrito en A.0 (Instalación de atmósferas controladas).

A.4.1. Efecto de la concentración de la atmósfera

Para el estudio de la influencia de la concentración se han generado 3 concentraciones distintas de formaldehído en la atmósfera de ensayo, 0,155 mg/m³, 0,385 mg/m³ y 0,766 mg/m³. Para cada una de estas concentraciones se han tomado 6 tubos de muestra en las condiciones que se indican a continuación:

Condiciones de muestreo	
Caudal	0,200 l/min
Tiempo	15 min
Humedad relativa	(50 ± 5)%
Temperatura	(20 ± 2)°C

Se han analizado las muestras y, para cada una de las 3 atmósferas generadas, se ha calculado la concentración y la recuperación de formaldehído en cada una de las muestras. Se ha determinado la recuperación media y el coeficiente de variación para cada nivel de concentración. Finalmente se ha calculado la recuperación global del método y el coeficiente de variación a partir de los valores medios obtenidos en la recuperación.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 7.

Tabla 7: Influencia de la concentración.

ATMÓSFERA DE FORMALDEHÍDO								
Grupo	% HR	T (°C)	n	Cat. (mg/m ³)	CR (mg/m ³)	% R	% Cv	% Sesgo
G-1	53,8	21,3	6	0,155	0,147	94,8	1,6	-5,2
G-2	53,6	21,4		0,385	0,377	98,0	1,8	-2,0
G-3	53,7	21,4		0,766	0,776	101,3	2,0	+1,3
% R_m (método)					98%			
% Cv_m (método)					3,2%			
% $Sesgo_m$ (método)					-2,0%			

HR: Humedad relativa de la atmósfera de ensayo, en %.

T: Temperatura de la atmósfera de ensayo, en °C.

n: número de muestras.

$C_{at.}$: Concentración de formaldehído en la atmósfera de ensayo, en mg/m³.

C_R : Concentración media de formaldehído obtenida del análisis de los tubos (7.2 -fórmula 9).

R: Recuperación del método de medida en cada uno de los grupos, en %.

Cv: Coeficiente de variación en los resultados de las muestras de cada grupo, en %.

Sesgo: Diferencia entre la cantidad de formaldehído analizada y la cantidad en la atmósfera, en %.

R_m : Recuperación media del método de medida, en %.

Cv_m : Coeficiente de variación medio del método de medida, en %. Calculado a partir de la desviación estandar de los %R obtenidos para cada grupo.

$Sesgo_m$: Sesgo medio del método de medida.

A.4.2. Efecto de la humedad relativa de la atmósfera

Para el estudio de la influencia de la humedad se han generado 2 concentraciones distintas de formaldehído en la atmósfera de ensayo, 0,160 mg/m³ y 0,800 mg/m³. Se ha considerado dos niveles de humedad relativa distintos, 20% y 80%. Se han tomado 6 tubos de muestra para cada concentración y humedad correspondiente, manteniendo, en todos los casos, invariable la temperatura de la atmósfera. Las condiciones del muestreo se indican a continuación.

Condiciones de muestreo	
Caudal	0,200 l/min
Tiempo	15 min
Humedad relativa	(80 ±5)% y (20 ±5)%
Temperatura	(20 ±2)°C

Se han analizado las muestras y, para cada una de las atmósferas generadas, se ha calculado la concentración en las muestras replicadas y la recuperación media de formaldehído. Los resultados obtenidos en el ensayo se indican en la tabla 8.

Tabla 8: Influencia de la humedad relativa de la atmósfera.

[Formaldehído]	n	% HR	Cat. (mg/m ³)	CR (mg/m ³)	% R	% Cv	% Sesgo
C-1	5	83,9	0,160	0,158	98,8	1,5	-1,2
	6	21,1	0,159	0,162	101,9	2,3	1,9
C-2	6	84,0	0,801	0,774	96,6	1,4	-3,4
	6	21,0	0,791	0,766	96,8	1,8	-3,1

n: Número de muestras.

HR: Humedad relativa de la atmósfera de ensayo, en %.

C_{at.}: Concentración de formaldehído en la atmósfera de ensayo, en mg/m³.

C_R: Concentración media de formaldehído, obtenida del análisis de los tubos (7.2 - fórmula 9).

R: Recuperación del método de medida en cada uno de los grupos, en %.

Cv: Coeficiente de variación en los resultados de las muestras de cada grupo, en %.

Sesgo: Diferencia entre la cantidad de formaldehído analizada y la cantidad en la atmósfera, en %.

A.4.3. Efecto de la temperatura de la atmósfera

Para el estudio de la influencia de la temperatura se ha generado una atmósfera de ensayo con una concentración de formaldehído de 0,78 mg/m³ y dos temperaturas distintas de 15°C y 30°C. Se han tomado 6 tubos de muestra para la concentración y temperatura correspondiente, manteniendo, en todos los casos, invariable la humedad relativa de la atmósfera. Las condiciones del muestreo se indican a continuación.

Condiciones de muestreo	
Caudal	0,200 l/min
Tiempo	15 min
Humedad relativa	(50 ±5)%
Temperatura	(15 ±2)°C y (30 ±2)°C

Se han analizado las muestras y, para cada una de las atmósferas generadas, se ha calculado la concentración en las muestras replicadas y la recuperación media de formaldehído. Los resultados obtenidos en el ensayo se indican en la tabla 9.

Tabla 9: Influencia de la temperatura de la atmósfera.

[Formaldehído]	n	Tª (°C)	Cat. (mg/m ³)	CR (mg/m ³)	% R	% Cv	% Sesgo
C-1	6	30,1	0,787	0,796	101,1	3,1	+1,1
	5	15,3	0,767	0,716	93,4	2,2	-6,6

n: Número de muestras.

T: Temperatura de la atmósfera de ensayo, en °C.

C_{at.}: Concentración de formaldehído en la atmósfera de ensayo, en mg/m³.

C_R: Concentración media de formaldehído, obtenida del análisis de los tubos (7.2 -fórmula 9).

R: Recuperación del método de medida en cada uno de los grupos, en %.

Cv: Coeficiente de variación en los resultados de las muestras de cada grupo, en %.

Sesgo: Diferencia entre la cantidad de formaldehído analizada y la cantidad en la atmósfera, en %.

A.5. INCERTIDUMBRE DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

Para estimar la incertidumbre asociada al procedimiento de medida de formaldehído en aire se han considerado todos los factores que contribuyen a la misma. Estos factores están asociados a cada una de las partes del procedimiento de medida: A. Toma de muestra. B. Método de análisis.

A. TOMA DE MUESTRA

1. Incertidumbre asociada al volumen de aire muestreado.

Fuentes:

- 1.1. Medición del caudal.
- 1.2. Estabilidad del caudal de la bomba.
- 1.3. Medición del tiempo de muestreo.

2. Incertidumbre asociada a la eficacia del muestreo.

3. Incertidumbre asociada al almacenamiento y transporte.

B. MÉTODO DE ANÁLISIS

1. Incertidumbre asociada a la recuperación del método.

Fuentes:

- 1.1. Recuperación analítica.

- 1.2. Sesgo del método.
- 1.3. Concentración de referencia (de la atmósfera).
- 1.4. Efecto de la humedad relativa.
- 1.5. Efecto de la temperatura.

2. Incertidumbre asociada a la variabilidad del método.

Fuentes:

- 2.1. Precisión analítica.
- 2.2. Precisión del método.
- 2.3. Concentración de las disoluciones de calibración.
- 2.4. Función de calibración.
- 2.5. Dilución de las disoluciones de muestra (si es aplicable).
- 2.6. Deriva de la respuesta instrumental.

Referente a las fuentes de incertidumbre asociadas a la recuperación del método, solo se considerará la recuperación analítica (RA) como fuente de incertidumbre cuando no se disponga de un sistema de atmósferas controladas y, por tanto, no se puedan hacer los ensayos de la influencia de la concentración, humedad y temperatura. En el caso de disponer de un sistema de atmósferas controladas, las fuentes de incertidumbre que se considerarán son: el sesgo del método, la concentración de la atmósfera, el efecto de la humedad y el efecto de la temperatura.

Respecto a las fuentes de incertidumbre asociadas a la variabilidad del método, se considerará fuente de incertidumbre la precisión analítica y se descartará la precisión del método cuando no se disponga de un sistema de atmósferas controladas. De disponer de un sistema de atmósferas controladas, se utilizará como fuente de incertidumbre la precisión del método.

La tabla 10 indica los valores obtenidos para la incertidumbre de cada una de las fuentes, la incertidumbre combinada y la incertidumbre expandida para el método de medida de formaldehído en aire, tanto para evaluaciones de exposiciones diarias como exposiciones de corta duración.

Tabla 10: Incertidumbre en la medición de formaldehído en exposiciones diarias y de corta duración.

Factores	Incertidumbre (%)	Notas
1. Volumen de aire muestreado		
1.1. Medida del caudal.	0,7	Obtenido del certificado de calibración del medidor de caudal utilizado.
1.2. Estabilidad del caudal de la bomba.	2,9	El flujo debe ser mantenido en un $\pm 5\%$ del valor seleccionado. Requisito EN ISO 13137. ⁽¹⁾
1.3. Medición del tiempo de muestreo.	0,0	Se considera despreciable para periodos de medida superiores a 2 horas. Para periodos inferiores, despreciable si el cronómetro posibilita la lectura en segundos.
2. Eficacia del muestreo	0,0	El volumen máximo de muestreo es inferior o igual a la mitad de la capacidad del captador (A.2.1.).
3. Almacenamiento y transporte	2,3	Valor medio de las diferencias obtenidas para las recuperaciones dividido por $\sqrt{3}$ (Ensayo A.2.2) ⁽²⁾
Incertidumbre toma de muestra	3,8	⁽³⁾
B: MÉTODO DE ANÁLISIS		
1. Recuperación del método		
1.1. Recuperación analítica.	No se aplica.	Se calcula la incertidumbre para los ensayos con la atmósfera controlada.
1.2. Sesgo del método.	3,3	Calculado de los resultados de muestras replicadas tomadas en una atmósfera de ensayo (A.4.1) ⁽⁴⁾ .
1.3. Concentración de la atmósfera.	$\leq 3\%$	Para atmósferas dinámicas. Incluida en la incertidumbre del sesgo ⁽⁴⁾ .

⁽¹⁾ Incertidumbre de la estabilidad de la bomba: $\%u = \frac{5\%}{\sqrt{3}} = 2,9\%$. EN ISO 13137 requisito 5% variabilidad de la bomba (Distribución rectangular).

⁽²⁾ Incertidumbre debida al Almacenamiento y transporte: $\%u = \frac{(1,9+6,2)}{2\sqrt{3}} = 2,3\%$ (Distribución rectangular).

⁽³⁾ Incertidumbre de la toma de muestra: $\%u = \sqrt{0,7^2 + 2,9^2 + 2,3^2} = 3,8\%$.

⁽⁴⁾ Incertidumbre del sesgo del método: $\%u = \sqrt{(\%uS^2 + \%uCV^2 + \%ucr^2)}$.
 $\%u = \sqrt{(1,15^2 + 0,73^2 + 3^2)} = 3,3\%$; $\%uS = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,15\%$; $\%uCV = \frac{1,8}{\sqrt{n}} = 0,73\%$; $n = 6$; $\%CV = \sqrt{\frac{\%CV1^2 + \%CV2^2 + \%CV3^2}{3}} = 1,8\%$; $\%ucr = 3\%$.

INCERTIDUMBRE EN EL MÉTODO DE MEDIDA DE FORMALDEHÍDO EN AIRE		
B: MÉTODO DE ANÁLISIS		
Factores	Incertidumbre (%)	Notas
1.4. Efecto de la humedad.	1,79	Calculada a partir de los resultados obtenidos en atmosfera de ensayo (A.4.2). ⁽⁵⁾
1.5. Efecto de la temperatura.	4,4	Calculada de los resultados con la atmósfera de ensayo (A.4.3). ⁽⁶⁾
2. Variabilidad del método		
2.1. Precisión analítica.	No se aplica	Se aplica la precisión del método.
2.2. Precisión del método.	3,7	Obtenido a partir de los resultados del ensayo A.4.1. ⁽⁷⁾
2.3. Concentración disol. calibración.	0,7	Calculado a partir de la pureza de la disolución estándar de formaldehído y de los datos certificados de la jeringa utilizada. ⁽⁸⁾
2.4. Función de calibración.	2	Valor máximo adoptado siempre que el intervalo de calibración esté comprendido entre el doble y la mitad del valor de las muestras.
2.5. Dilución de muestras.	No se aplica	
2.6. Deriva respuesta instrumental.	1,15	Calculado a partir de la deriva máxima permitida del 2%. ⁽⁹⁾
Incertidumbre del método de análisis	7,9	⁽¹⁰⁾

$$^{(5)} \text{ Incertidumbre debida a la humedad: } \%u = \frac{\Delta_h}{\sqrt{3}} = \frac{[1,9 - (-1,2)]}{\sqrt{3}} = \frac{3,1}{\sqrt{3}} = 1,79\%$$

$$^{(6)} \text{ Incertidumbre debida a la temperatura } \%u = \frac{\Delta_T}{\sqrt{3}} = \frac{[1,1 - (-6,6)]}{\sqrt{3}} = \frac{7,7}{\sqrt{3}} = 4,4\%$$

$$^{(7)} \text{ Incertidumbre debida a la precisión del método: } \%u = \sqrt{\%CV_m^2 + \%CV^2} = 3,7\%$$

$CV_m = 3,2\%$; $CV = 1,8\%$.

$$^{(8)} \text{ Incertidumbre debida a la concentración de la disolución calibración: } \%u = \sqrt{\%u_P^2 + \%u_{CVP}^2 + \%u_{SP}^2}$$

$$\%u = \sqrt{0,5^2 + 0,2^2 + 0,46^2} = 0,7\%$$

$$\text{Disolución patrón} = 4000 \pm 20 \text{ mg/l}; \%u_P = \frac{20 \cdot 100}{4000} = 0,5\%$$

$$\text{Jeringa } 1000 \mu\text{l: exactitud} = 0,8\%; \text{ Precisión} = 0,2\%; \%u_{CVP} = 0,2; \%u_{SP} = \frac{0,8}{\sqrt{3}} = 0,46\%$$

$$^{(9)} \text{ Incertidumbre debida a la deriva instrumental: } \%u = \frac{\%D}{\sqrt{3}} = 1,15\%$$

$\%D = 2\%$ (máxim).

$$^{(10)} \text{ Incertidumbre del método de análisis: } \%u = \sqrt{3,47^2 + 3^2 + 1,79^2 + 4,4^2 + 3,7^2 + 0,7^2 + 2^2 + 1,15^2} = 7,9\%.$$

INCERTIDUMBRE TÍPICA COMBINADA (U_c)		
	8,8	(11)
INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (U)		
	17,6	k = 2 (12)

⁽¹¹⁾ Incertidumbre típica combinada: $\%U = \sqrt{3,8^2 + 7,9^2} = 8,8\%$.

⁽¹²⁾ Incertidumbre expandida: $\%U = K \cdot 8,8 = 2 \times 8,8 = 17,6\%$

ANEXO B

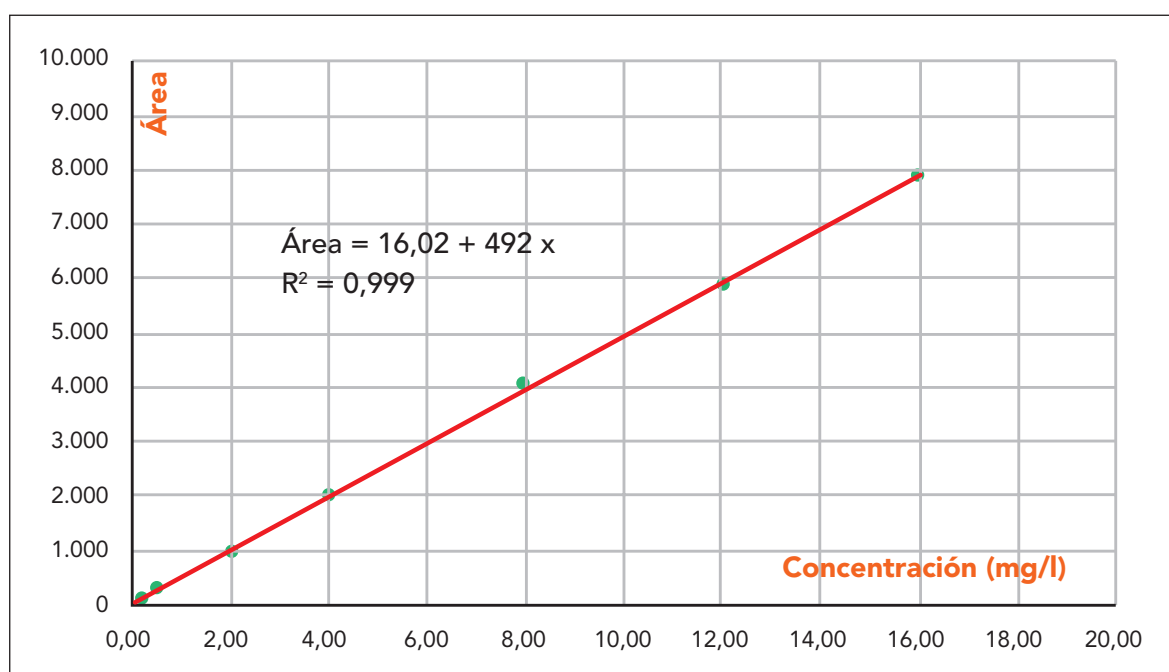
B.1. FUNCIÓN DE CALIBRACIÓN. LINEALIDAD

Se ha estudiado la linealidad de la función de calibración en el rango de aplicación del método (0,8- 80 µg formaldehído/ tubo). Para el estudio se han preparado y analizado 7 disoluciones en un intervalo de concentraciones de formaldehído en acetonitrilo de 0,16 mg/l a 16,0 mg/l. Estas disoluciones se preparan a partir de las disoluciones (B) y (C) (4.2.5; 4.2.6) mediante la toma de volúmenes diferentes de las mismas y su dilución con acetonitrilo hasta un volumen final de 5 ml (tabla 1).

Tabla 1: Patrones para el estudio de la linealidad de la función de calibración.

Volumen de disolución (C) (µl)	Concentración de formaldehído (mg/l)	Área promedio
160	0,16	83,36
500	0,50	259,00
2000	2,0	963,10
Volumen de disolución (B) (µl)		
400	4,0	1987,33
800	8,0	4056,23
1200	12,0	5898,10
1600	16,0	7862,54

La curva de calibración se obtiene representando el promedio de las áreas obtenidas frente a las concentraciones correspondientes.



B.2. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE FORMALDEHIDO RESIDUAL

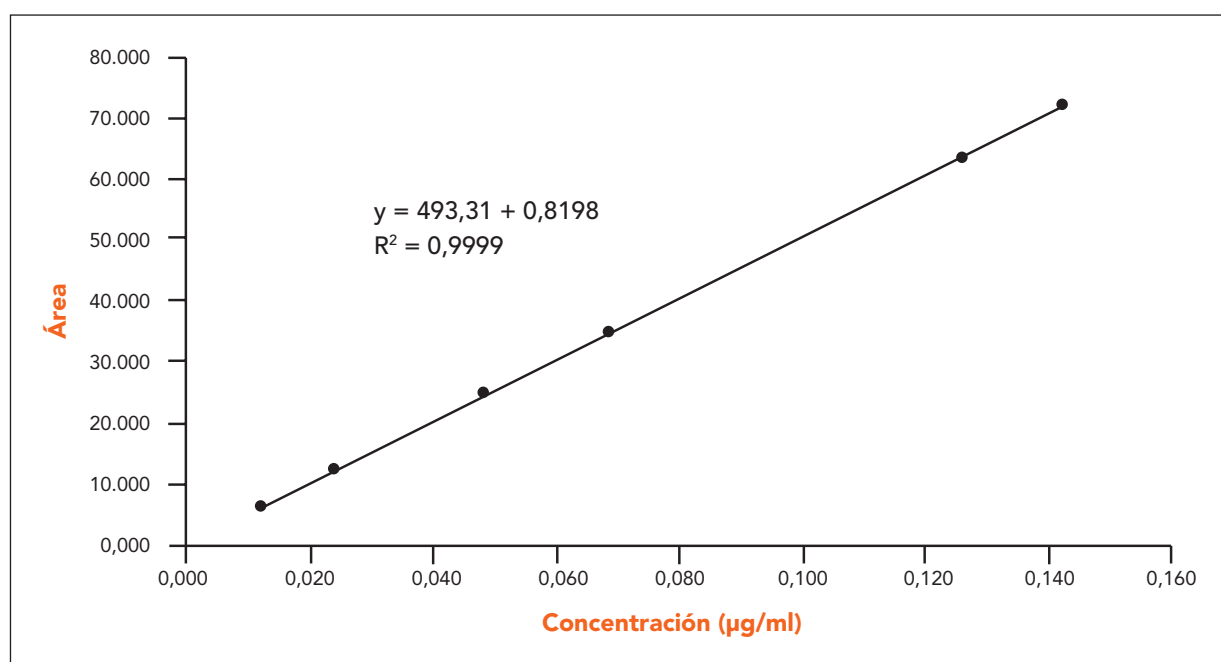
Para la determinación del formaldehído residual, se ha preparado una curva de calibración de patrones pequeños, con concentraciones de formaldehído en el intervalo desde 0,012 mg/l hasta 0,144 mg/l. Este intervalo permite determinar cantidades de formaldehído en los tubos desde 0,060 µg/tubo hasta 0,72 µg/tubo.

Los patrones de calibración se han preparado a partir de la disolución (C) (4.2.6) mediante la toma de volúmenes diferentes de la misma y su dilución con acetonitrilo hasta un volumen final de 5 ml (tabla 2).

Tabla 2: Patrones de calibración para determinar el formaldehído residual.

Volumen de disolución (C) (µl)	Concentración de formaldehído (µg/l)	Área promedio
12	0,012	6,429
24	0,024	12,805
48	0,048	24,373
69	0,069	35,193
94	0,094	47,385
126	0,126	62,794
144	0,144	71,817

La curva de calibración se obtiene representando el promedio de las áreas obtenidas frente a las concentraciones correspondientes.





MTA-MA-062/A23



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE TRABAJO
Y ECONOMÍA SOCIAL

 **Cinsst**

Instituto Nacional de
Seguridad y Salud en el Trabajo