

CENTROCOT
Innovation experience

FORMALDEIDE

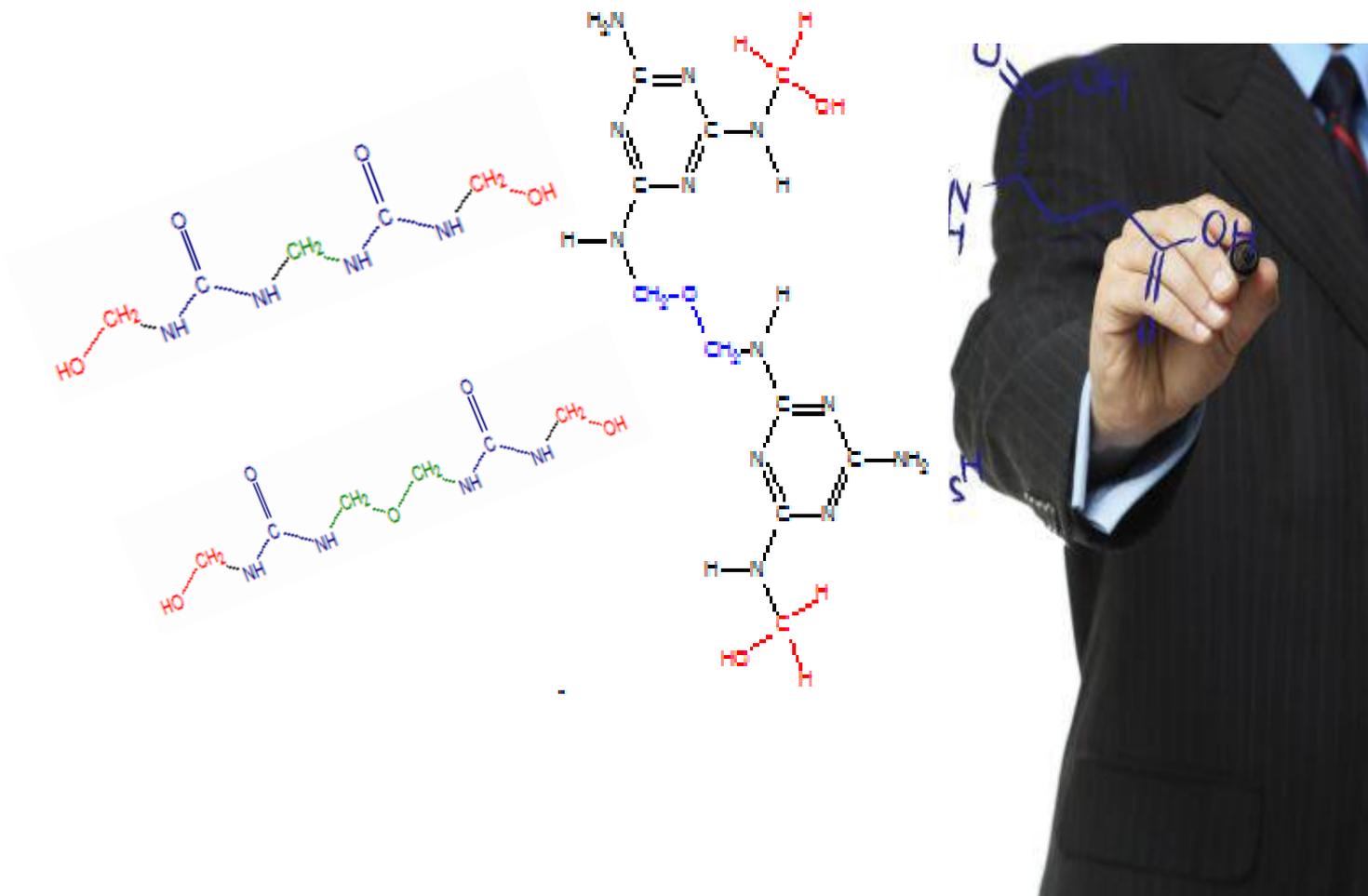
APPROCCIO ANALITICO E CRITICITÀ

23 Ottobre 2015

Alfio Sofia

Area Pianificazione e Sviluppo Laboratorio Ecologico

La FORMALDEIDE nella sintesi chimica

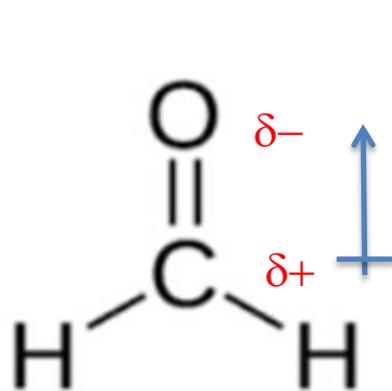


FORMALDEIDE – Diffusione dei materiali derivati da formaldeide



FORMALDEIDE - Reattività

- Rappresenta il composto carbonilico più semplice esistente.



Amminici

Alcolici

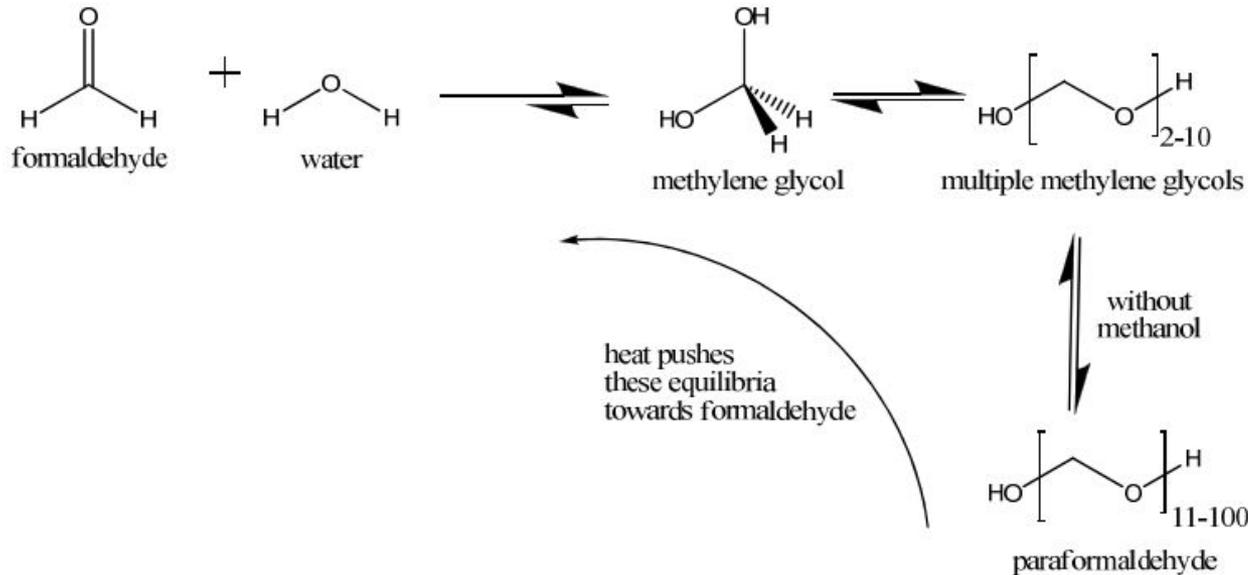
Anelli aromatici attivati

Funzioni idraziniche e molti altri gruppi
con caratteristiche nucleofile

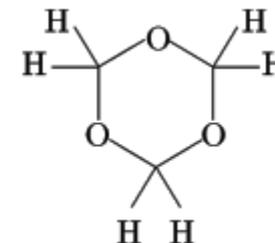
- La parziale carica positiva sul carbonio la rende una specie fortemente elettrofila e come tale ha tendenza a reagire con molte specie chimiche

FORMALDEIDE - Reattività

Soluzione acquosa

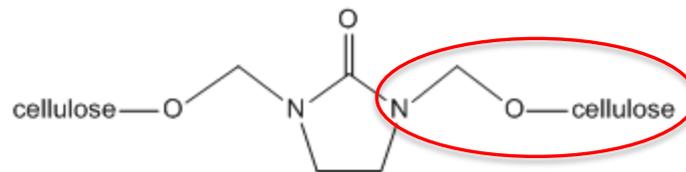
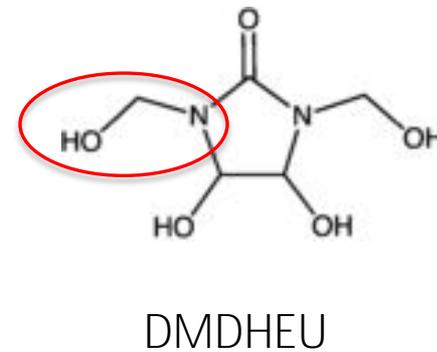
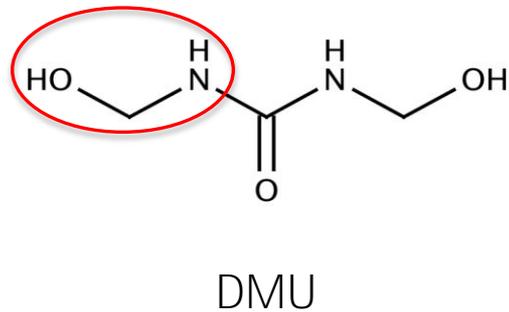
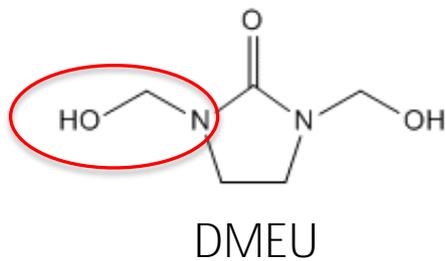


- ✓ Si presenta in forma idrata (glicol metilenico)
- ✓ Può Polimerizzare in paraformaldeide



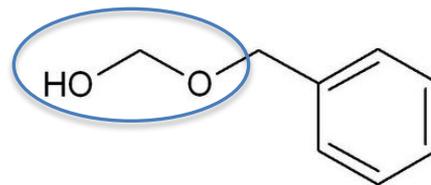
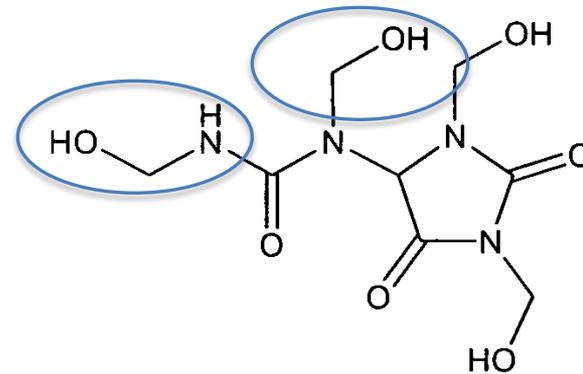
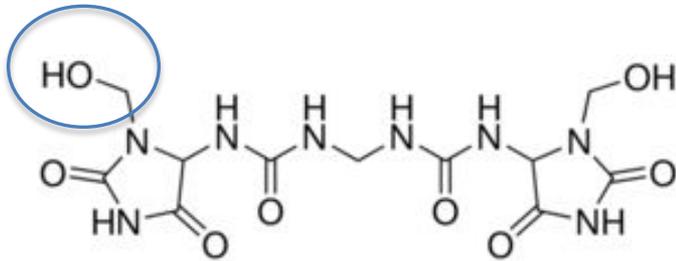
FORMALDEIDE - Alcune molecole impiegate nei finissaggi

- Resine reattive



FORMALDEIDE - Altri composti che la possono rilasciare

- Donatori di formaldeide in uso nel cosmetico

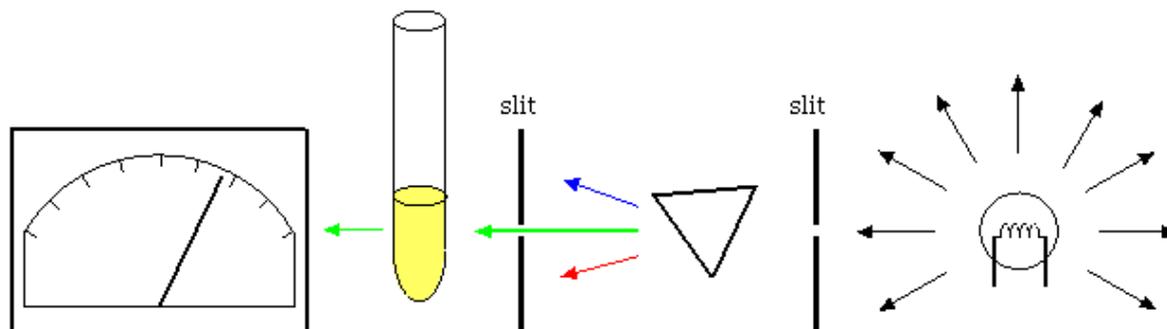


FORMALDEIDE - Reattività e metodi

- La formaldeide è un riducente. Una soluzione di formaldeide può essere titolata per via iodometrica



- Sfruttano la reattività della formaldeide si possono formare composti di addizione colorati che essere determinati in spettrofotometria.



FORMALDEIDE - Fasi dello sviluppo di un metodo analitico

- Sviluppo di un metodo analitico

Progettazione

Sperimentazione

Ripetibilità

Riproducibilità

Accuratezza

Esattezza

selettività

Incertezza

Confronti interlaboratorio

Parametri di precisione

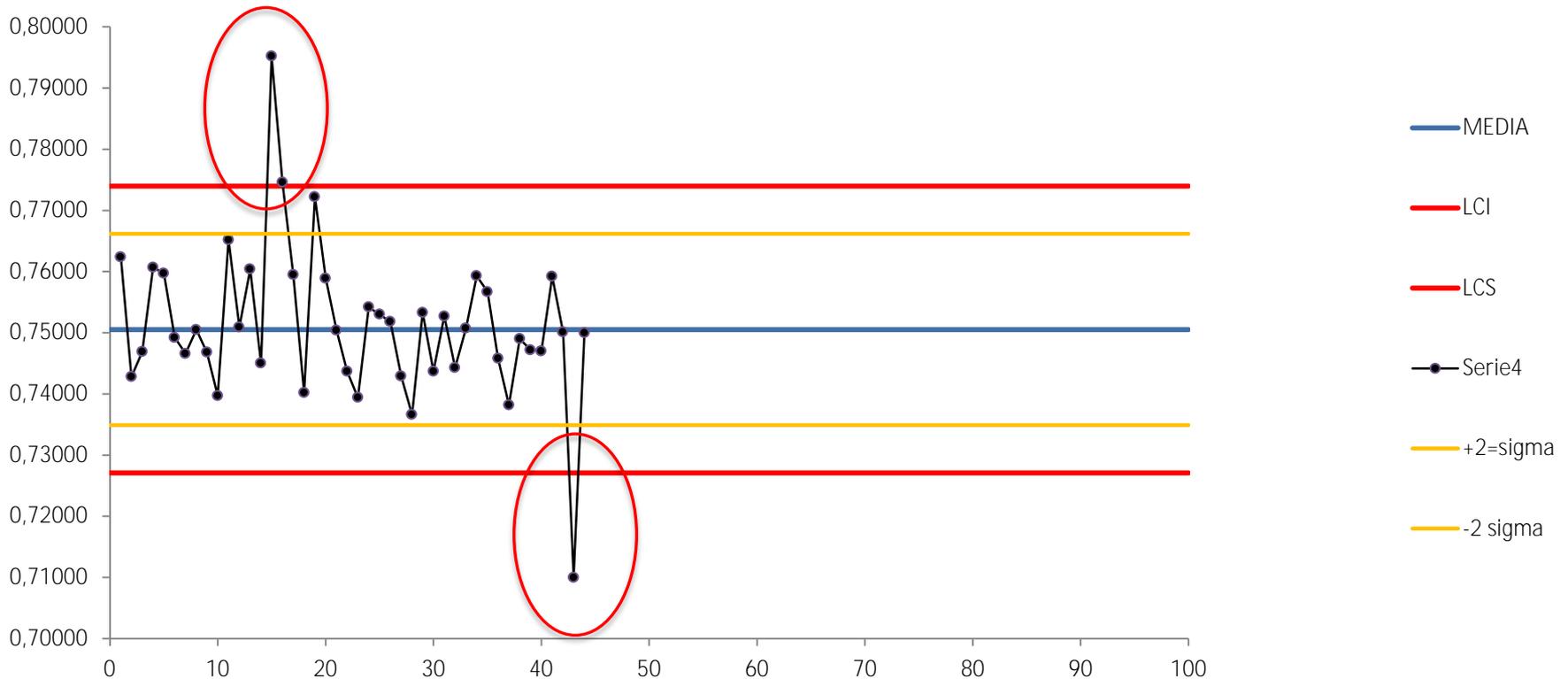
FORMALDEIDE - Parametri di un metodo analitico

Un metodo è completo se contiene le seguenti informazioni:

- ✓ Campo di applicazione
- ✓ campo di prova
- ✓ Limite di quantificazione e Limite di rilevabilità
- ✓ Ripetibilità e Riproducibilità
- ✓ Incertezza

FORMALDEIDE-controllo del sistema analitico

- Controllo del sistema analitico attraverso carte di controllo. Ci consente di monitorare le derive del sistema e agire tempestivamente



FORMALDEIDE - Rapporto di prova



Centro Tessile Cotoniero e Abbigliamento S.p.A.
Piazza S. Anna, 2 - Busto Arsizio (VA)
Tel. 0331 696711 Fax 0331 680058
email info@centrocot.it web www.centrocot.it
C.F. e P.IVA 01724710122



LAB N° 0033

ACCREDITAMENTO

Il laboratorio è accreditato ACCREDITIA Sistema Italiano di Accreditamento. Attesta la rispondenza del laboratorio ai requisiti gestionali e tecnici previsti dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025.

Rapporto di Prova

del 26/03/2014

Spett.

Campioni e identificazione

Campione

Data accettazione: 24/03/2014
Data ricevimento campione: 24/03/2014
Descrizione: **Pellame identificato Moiré**
Colore: nero
Campionamento a cura: committente

Il presente Rapporto di Prova contiene i risultati delle seguenti prove

62369 Cuoio. Formaldeide per analisi in cromatografia liquida

Cuoio. Formaldeide per analisi in cromatografia liquida

Metodo di prova	UNI EN ISO 17226-1:2008
Apparecchiatura di prova	HPLC-MS/MS
Campioni pervenuti	sigillati
Campioni conservati in laboratorio	sigillati
Numero delle provette analizzate	2
Risultato finale corretto in base al peso secco	no
Campo di prova	(10 - 150) mg/kg
Data inizio prova: 24/03/2014	Data fine prova: 26/03/2014

Risultati campione 14LA03399

	unità	valore
Contenuto di formaldeide	50-00-0 mg/kg	75

Data emissione
26/03/2014

Responsabile Laboratorio Ecologico

Responsabile Prove e Certificazioni Chimico Ecologiche

Fine del rapporto di prova

Firma del responsabile di laboratorio e di un'altra figura aziendale

FORMALDEIDE - Esempio di un Rapporto di Prova

Rapporto di Prova 14RA0 [redacted]

del 26/03/2014

Spett. [redacted]

Campioni e identificazione

Campione 14LA0 [redacted]

Data accettazione: 24/03/2014

Data ricevimento campione: 24/03/2014

Descrizione: Pellame identificato Moirè

Colore: nero

Campionamento a cura: committente

Il presente Rapporto di Prova contiene i risultati delle seguenti prove

62369 Cuoio. Formaldeide per analisi in cromatografia liquida

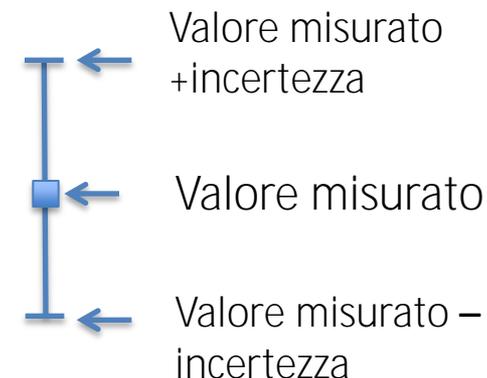
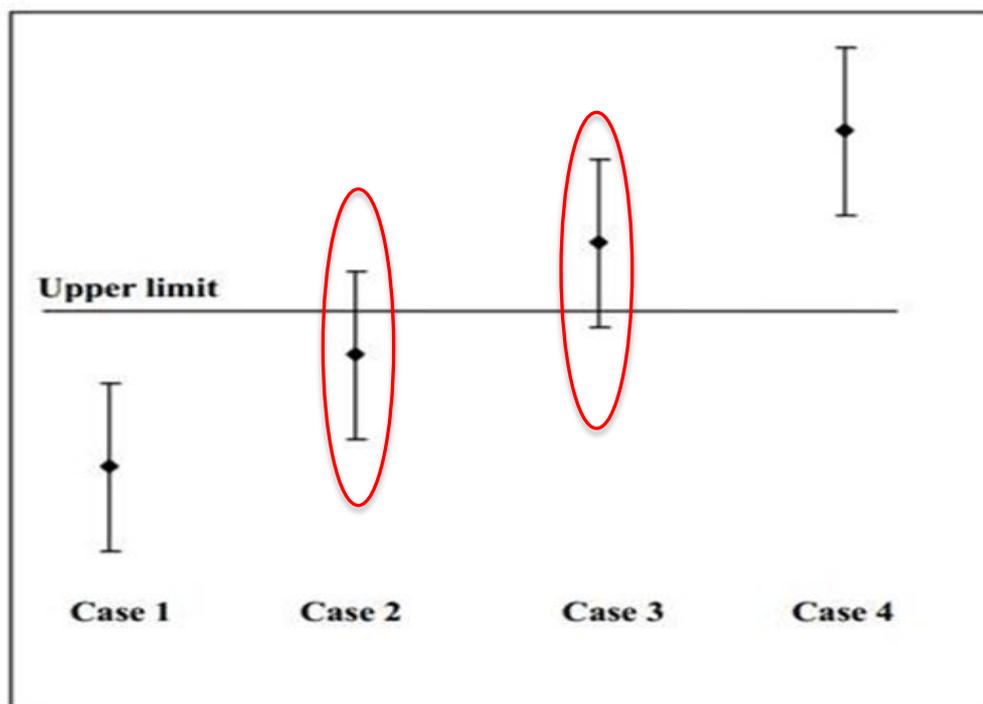
Cuoio. Formaldeide per analisi in cromatografia liquida

Metodo di prova	UNI EN ISO 17226-1:2008
Apparecchiatura di prova	HPLC-MS/MS
<u>Campioni pervenuti</u>	sigillati
<u>Campioni conservati in laboratorio</u>	sigillati
Numero delle provette analizzate	2
Risultato finale corretto in base al peso secco	no
Campo di prova	(10 - 150) mg/kg
Data inizio prova: 24/03/2014	Data fine prova: 26/03/2014

Risultati campione 14LA0 [redacted]	unità	valore
Contenuto di formaldeide	50-00-0	75

FORMALDEIDE - Interpretazione del risultato e casi particolari

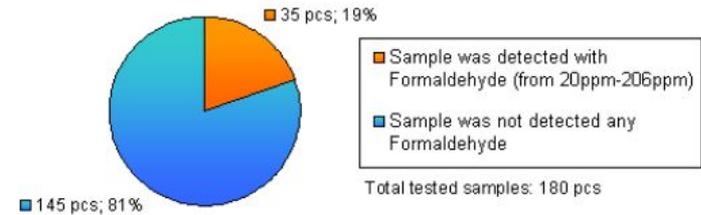
- Il valore riscontrato si trova in prossimità del limite.
- ✓ *Il campione è Pass o Fail????*
- ✓ *Questione di incertezza!!!!*



Studi sui livelli di Formaldeide nel tessile negli USA

“STUDY ON FREE FORMALDEHYDE LEVELS IN TEXTILES PUBLISHED IN THE UNITED STATES “

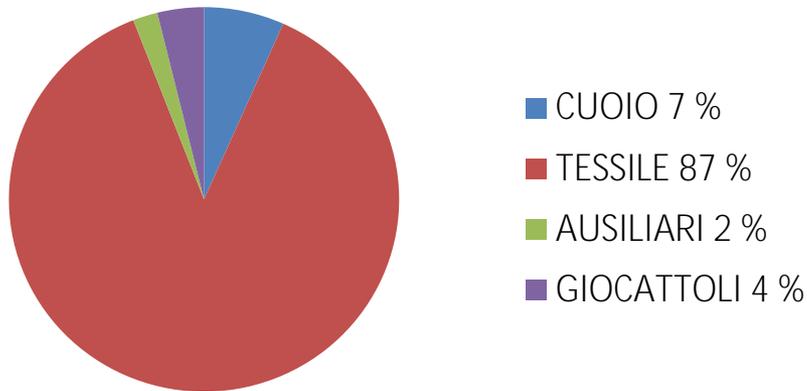
Textiles Samples Tested for Formaldehyde in GAO report



Product	Fiber content	Performance Characteristic	Free Formaldehyde level in ppm*
Men's shirt	100% Cotton	Wrinkle free	206.1
Boy's hat	100% Cotton exclusive of decoration	Non identified	192.6
Bed linen (pillow case)	60% Cotton 40% Polyester	Soft finish, easy care	189.6
Men's Khaki	100% Cotton	No iron, permanent crease	169.6
Boy's shirt	60% Cotton 40% Polyester	Non identified	95.1
Bed linen (pillow case)	100% Cotton	Wrinkle free, easy care, no ironing needed & eco- friendly	93.8
Men's shirt	100% Cotton	Non iron	92.6
Bed linen (pillow case)	100% Cotton	Wrinkle free	89.3
Bed linen (crib sheet)	100% Cotton	Preshrunk	85.4
Women's U.S. military combat uniform pants	50% Cotton 50% Nylon	Non identified	75.4

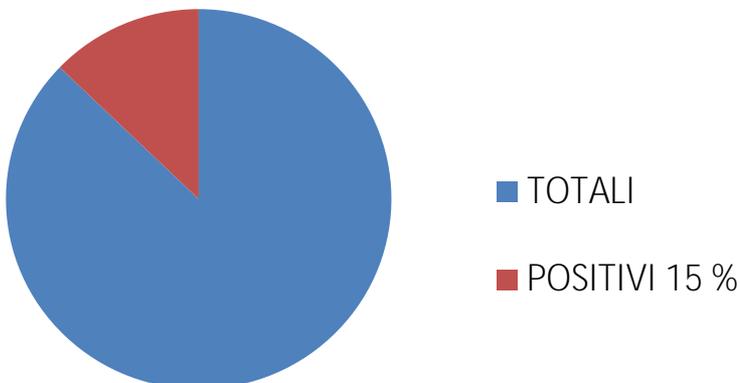
FORMALDEIDE - Statistica CENTROCOT riferita ai livelli di formaldeide

MATRICE

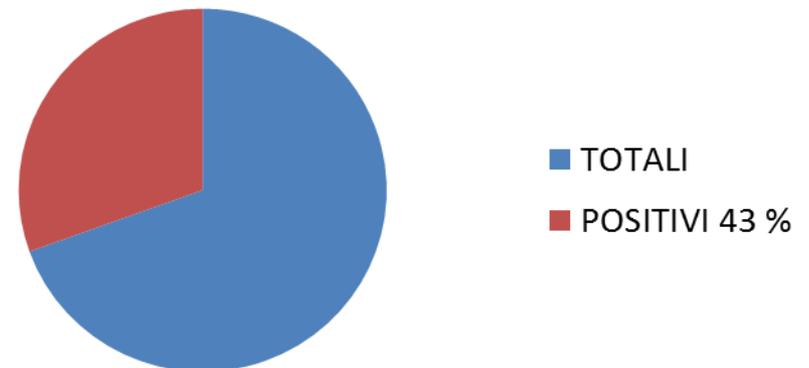


- Statistica su un campione di 1700 analisi

POSITIVI NEL TESSILE

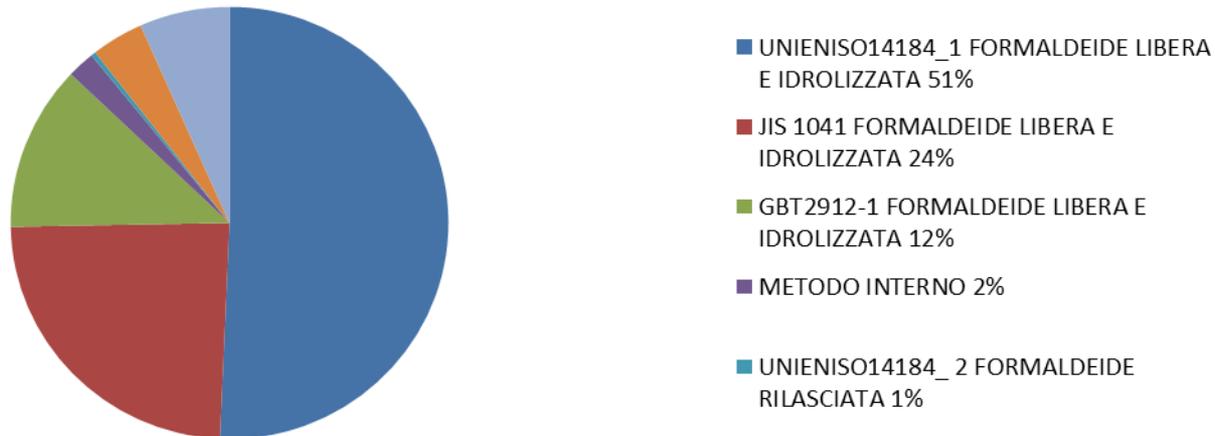


POSITIVI CUOIO



STATISTICA PER METODO

METODO



- La prova più richiesta risulta essere la formaldeide libera e idrolizzata con il metodo UNI EN ISO 14184-1

FORMALDEIDE - CENTROCOT

alcuni campioni positivi

ALCUNI CAMPIONI POSITIVI				
Stampato	100% cotton	UNIENISO14184PARTE1	mg/kg	442,2
Stampato	100% cotton	UNIENISO14184PARTE1	mg/kg	415,3
Bottoni		JISL1041	mg/kg	419,1
Tessuto resinato	100% cotone	JISL1041	mg/kg	411,0
Tessuto tinto in pasta	100% acrilica	JISL1041	mg/kg	392,5
Stampato	100% cotton	UNIENISO14184PARTE1	mg/kg	380,5
Tessuto polimerizzato	100% cotone	JISL1041	mg/kg	378,4
Tulle bianco	100% poliammide	UNIENISO14184PARTE1	mg/kg	356,7
Bottoni	Galalite	GBT2912PARTE1	mg/kg	337,1
Tessuto giro inglese finito	100% cotone	JISL1041	mg/kg	325,6
T-shirt,	85% modal, 15% lana	JISL1041	mg/kg	265,3
Fabric for shoes	100% polyamide	UNIENISO14184PARTE1	mg/kg	262,6
Bottoni	Galalite	GBT2912PARTE1	mg/kg	259,6
Tessuto a rete	100% poliammide	UNIENISO14184PARTE1	mg/kg	255,3
Stampato	100% cotton	UNIENISO14184PARTE1	mg/kg	253,4
Film	100% Poliestere	JISL1041	mg/kg	239,7
Tessuto stampato		UNIENISO14184PARTE1	mg/kg	203,1
Boxer,	85% modal, 15% lana vergine	JISL1041	mg/kg	192,0
Tessuto stampato		UNIENISO14184PARTE1	mg/kg	188,5
Boxer uomo	100% cotone	JISL1041	mg/kg	184,4
T-shirt,dopo lavaggio a secco	85% modal, 15% lana	JISL1041	mg/kg	148,0

FORMALDEIDE - Metodi per il tessile

UNI EN ISO 14184-1



- UNI EN ISO 14184-1 - Tessili - Determinazione della formaldeide - Parte 1: Formaldeide libera e idrolizzata (metodo per estrazione acquosa).
- ✓ Campo di applicazione: tutti i materiali tessili in qualsiasi forma . Il metodo consente di quantificare la formaldeide in un range da 16 mg/kg a 3500 mg/kg. Al di sotto di 16 mg/kg viene considerata non rivelabile
- ✓ Consente di determinare la formaldeide libera e idrolizzata previa estrazione in acqua e successiva determinazione spettrofotometrica
- ✓ Analisi facile e versatile restituisce un risultato sulla formaldeide in brevissimo tempo

Principio del metodo campionamento

- Conservazione dei campioni presso il laboratorio

I campioni sono avvolti in foglio di alluminio e conservati in contenitori in plastica, prima **dell'esecuzione** della prova.

- Campionamento Prodotti tessili:

In caso di stampati in modo localizzato, campionare solo l'**area** stampata. Se la stampa è costituita da colori a zone (es. rigato) effettuare un mix proporzionale di colori.

- ✓ Tagliare il materiale in piccoli pezzi, pesare la quantità riportata nella Norma di riferimento, ed introdurla in una beuta da 100 ml.

- Le prove vanno sempre eseguite in doppio

FORMALDEIDE - UNI EN ISO 14184-1

Principio del metodo

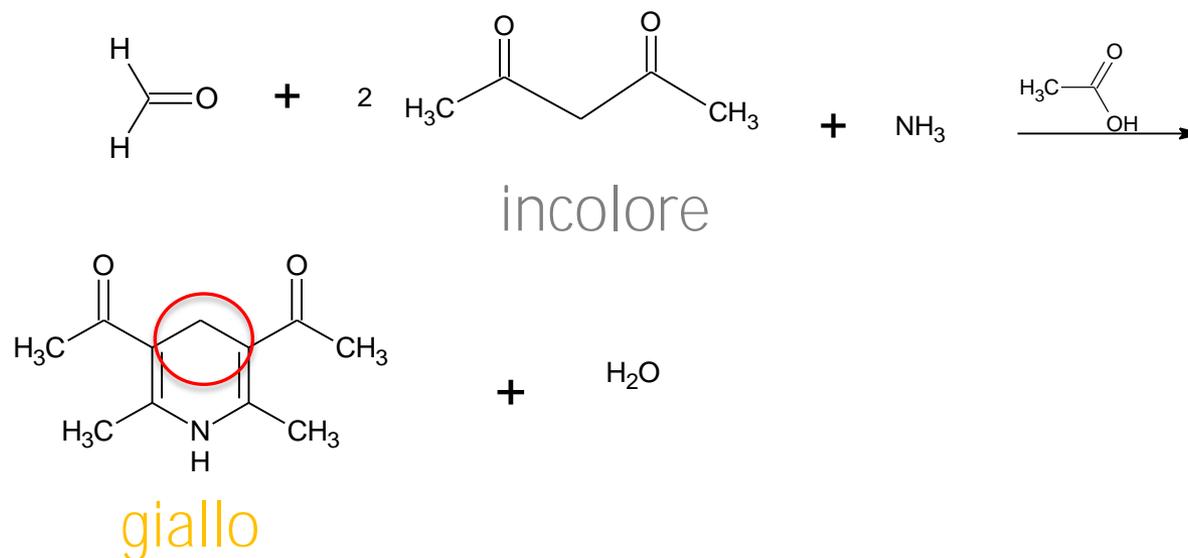


- Un campione di tessile immerso in acqua alla T di 40 ° C e sotto un agitazione, rilascia il suo contenuto di formaldeide **all'interno** della soluzione.
- La formaldeide rilasciata **all'interno** della soluzione in parte è rappresentata dalla formaldeide libera e in parte da quella idrolizzata.

UNI EN ISO 14184-1

Principio del metodo

- Un aliquota **dell'estratto** contenente formaldeide viene “sviluppato” con acetilacetone in presenza di acetato di ammonio



- La determinazione strumentale viene eseguita per via spettrofotometrica impostando una lunghezza d'onda di 412 nm

UNI EN ISO 14184-1

Fase operativa

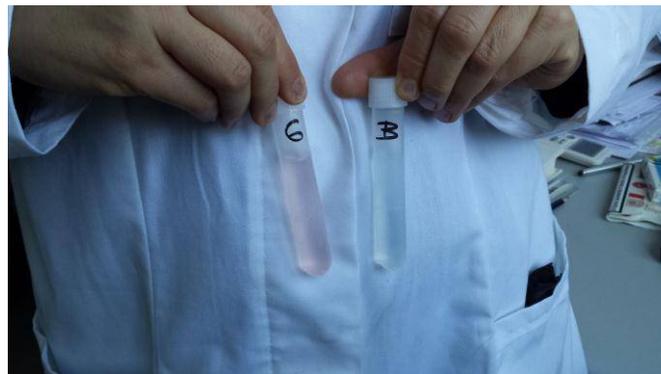
■ Estrazione



Provetta 8 foto di sinistra: positività alla formaldeide

Provetta 6 foto in basso a destra: un caso di cessione di colore alla soluzione estraente potenzialmente fonte di interferenza

■ Sviluppo

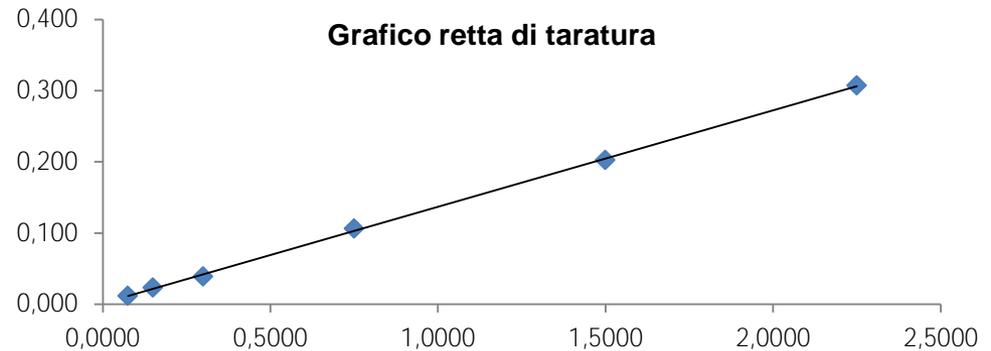


UNI EN ISO 14184-1

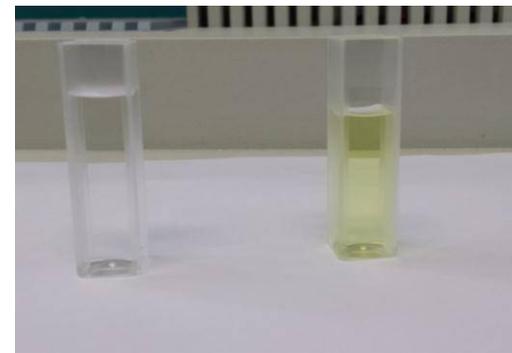
Fase operativa

- Taratura strumento: costruzione di una retta di calibrazione concentrazione/assorbanza

n	9
a (intercetta)	0,0013
b (coefficiente angolare)	0,13573
r	0,99997
R²	0,99993
S_a	0,0012
S_b	0,0004
S_{vX}	0,0025
S_{x0}	0,0183
V_{x0}	0,89%



- Lettura: lo strumento restituisce un valore in mg/l che viene poi riportato a mg/Kg di tessuto.



UNI EN ISO 14184-1

Resoconto di prova

- Espressione del Risultato e incertezza associata.
- ✓ Il dato come da norma viene riportato in mg/kg e al risultato viene associata un incertezza.
- ✓ Nel caso di un valore di 100 mg/kg l'incertezza calcolata è di 6,3 mg/kg
- ✓ Coerenza tra due prove ripetute

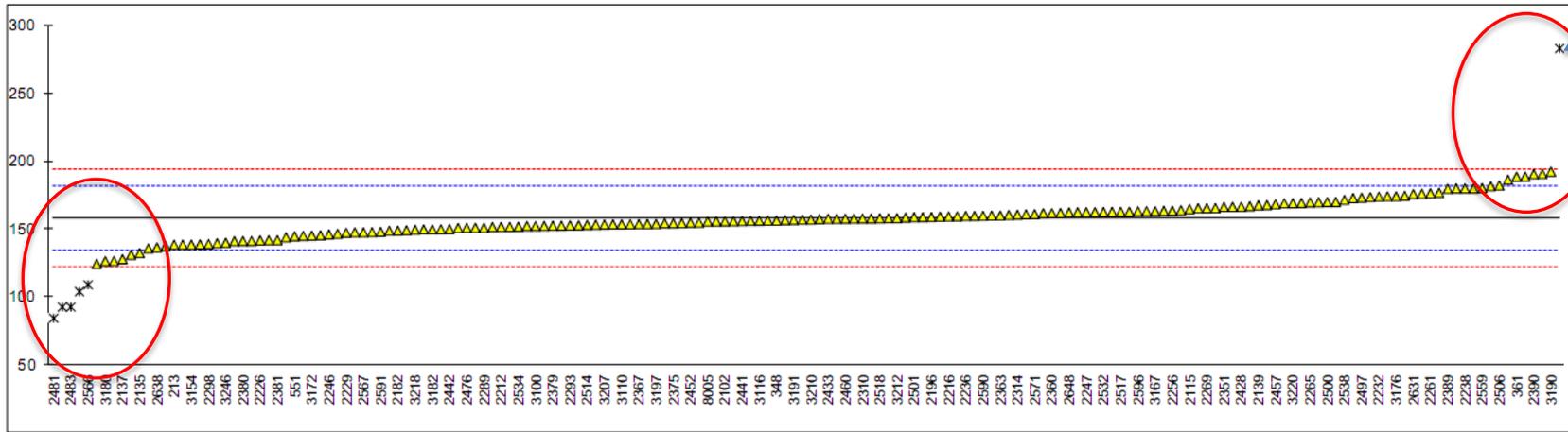
$$|X_1 - X_2| \leq \underbrace{t * s_r * \sqrt{2}}_{4,5}$$

FORMALDEIDE

Altri metodi per il tessile

- Sullo stesso principio operano i metodi seguenti:
- ✓ GB/T 2912.1 - Textiles – Determination of formaldehyde - Part 1
- ✓ Oeko-Tex® Standard 201 M-8 – Determination of the content of formaldehyde.
- ✓ JIS L1041 Paragrafo 8 - Testing Methods for resin finished textiles.

Round Test su questa prova



n° Laboratori	Provenienza	n° Laboratori	Provenienza
46	P.R. of CHINA	2	PORTUGAL
17	GERMANY	2	SINGAPORE
14	HONG KONG	2	SPAIN
10	INDIA	2	TUNISIA
10	ITALY	2	UNITED KINGD
6	BANGLADESH	1	DENMARK
6	PAKISTAN	1	EGYPT
6	TURKEY	1	GREECE
5	THAILAND	1	GUATEMALA
5	U.S.A.	1	MAURITIUS
4	FRANCE	1	MOROCCO
4	KOREA	1	NICARAGUA
4	MEXICO	1	PHILIPPINES
4	TAIWAN R.O.C.	1	SLOVENIA
4	VIETNAM	1	SRI LANKA
3	INDONESIA	1	SWITZERLAND
2	CAMBODIA, Kin	1	THE NETHERLAND
2	BULGARIA	1	BELGIUM
2	FINLAND	1	BRAZIL

FORMALDEIDE - Determinazione della Formaldeide rilasciata

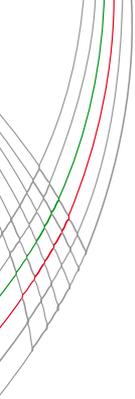


- ✓ UNI EN ISO 14184-2 - Tessili - Determinazione della formaldeide - Parte 2: Formaldeide rilasciata (metodo per assorbimento del vapore).
- ✓ AATCC 112 - Formaldehyde Release from Fabric, Determination of: Sealed Jar Method
- ✓ GB/T 2912.2 - Textiles - Determination of formaldehyde - Part 2: Released formaldehyde (vapour absorption method).

FORMALDEIDE - Determinazione della Formaldeide rilasciata



- Con i metodi elencati si determina il contenuto di formaldeide rilasciata dai tessili, sotto qualsiasi forma, con il metodo di assorbimento di vapore.
- Tale metodo è applicabile a quei tessuti che contengono una quantità di formaldeide compresa tra 20 mg/kg e 3500 mg/kg. Sotto il limite inferiore il risultato, secondo la metodica UNI, va riportato come “**non rilevabile**”.



UNI EN ISO 14184-2

Determinazione della FORMALDEIDE rilasciata.

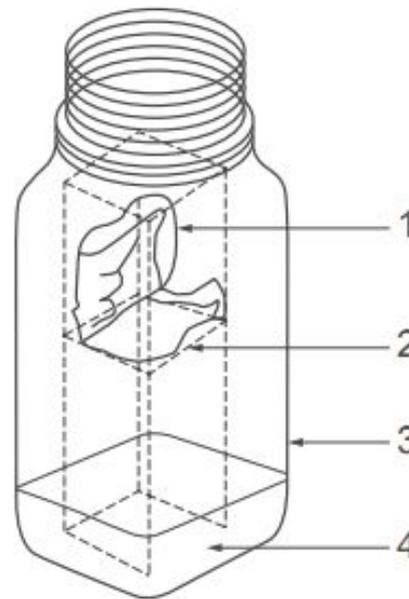
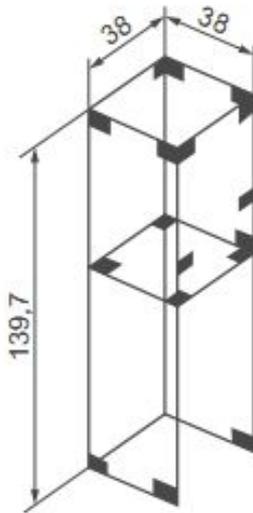


- Una provetta di tessuto, precedentemente pesata, viene sospesa sopra un quantitativo misurabile **d'acqua**, in un recipiente ermeticamente chiuso.
- Si introduce il recipiente **all'interno** di una stufa termostata per 20 h a 50 ° C.
- La quantità di formaldeide rilasciata dal tessuto viene determinata per via colorimetrica allo spettrofotometro UV visibile come per i metodi precedentemente mostrati.

UNI EN ISO 14184-2

Principio del metodo

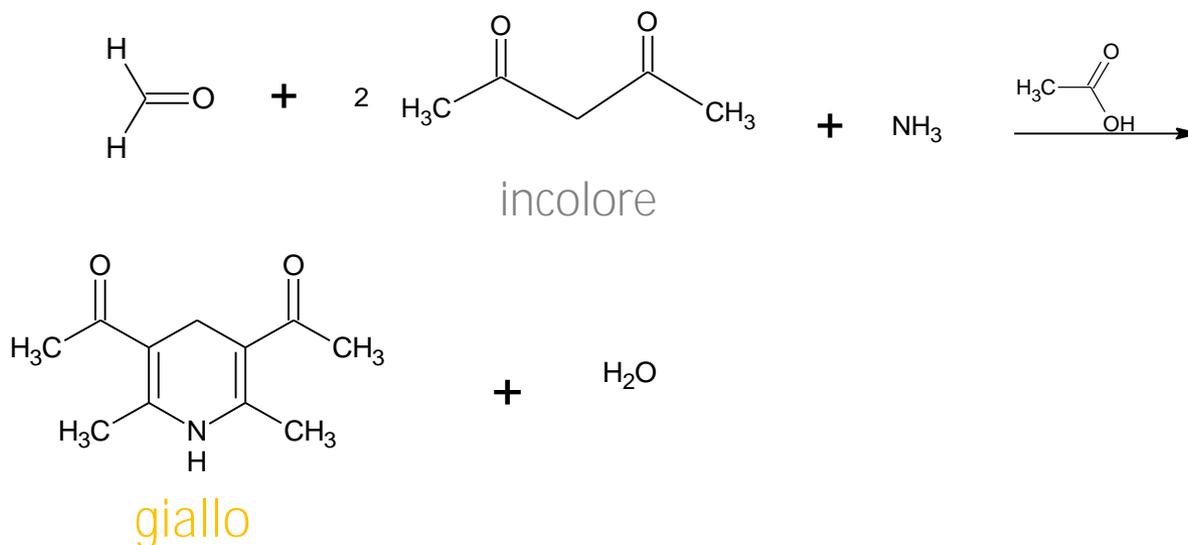
- Tagliare un quadrato di materiale da 1.00 ± 0.01 g, piegarlo a metà e in doppio e si fa passare in un angolo un filo cucirino e lo si fissa sulle pareti esterne della bottiglia in modo da sospendere il campione così costituito **all'interno** della bottiglia in vetro preferibilmente ambrato



FORMALDEIDE rilasciata

Principio del metodo

- Un aliquota **dell'estratto** contenente formaldeide viene **“sviluppato”** con acetilacetone in presenza di acetato di ammonio



- La determinazione strumentale viene eseguita per via spettrofotometrica impostando una lunghezza d'onda di 412 nm

FORMALDEIDE rilasciata

Metodi in sintesi

	Prodotti tessili (inclusi accessori plastici)
	UNI EN ISO 14184-2 AATCC 112 GB/T 2912.2
Massa della provetta (g)	1.00±0.01
Volume di estrazione (ml) <u>in bottiglia</u> <u>ambrata da un litro sigillata</u>	50 (teorico)
Rapporto Bagno (RB)	01:50
Soluzione di estrazione	Acqua di grado 3
Strumento	Stufa a ventilazione forzata
Temperatura (°C)	49±2
Tempo (ore)	20±(15min)

FORMALDEIDE rilasciata Automotive

VOLVO

Volvo Car Corporation

Standard

VCS 1027,2739

Dept / Issued by 6857 Thomas Andersson

Issue 1

Established 2004-03 UM

Page 1(9)

- Condizioni:
✓ 60° C, 3h

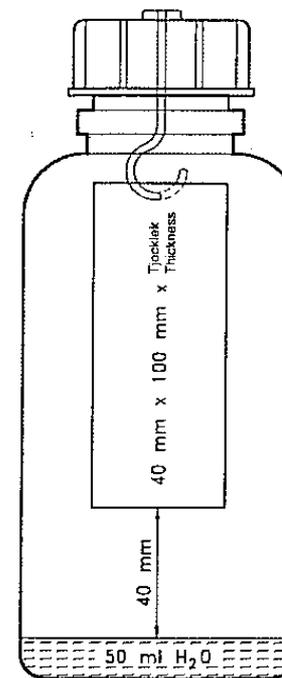
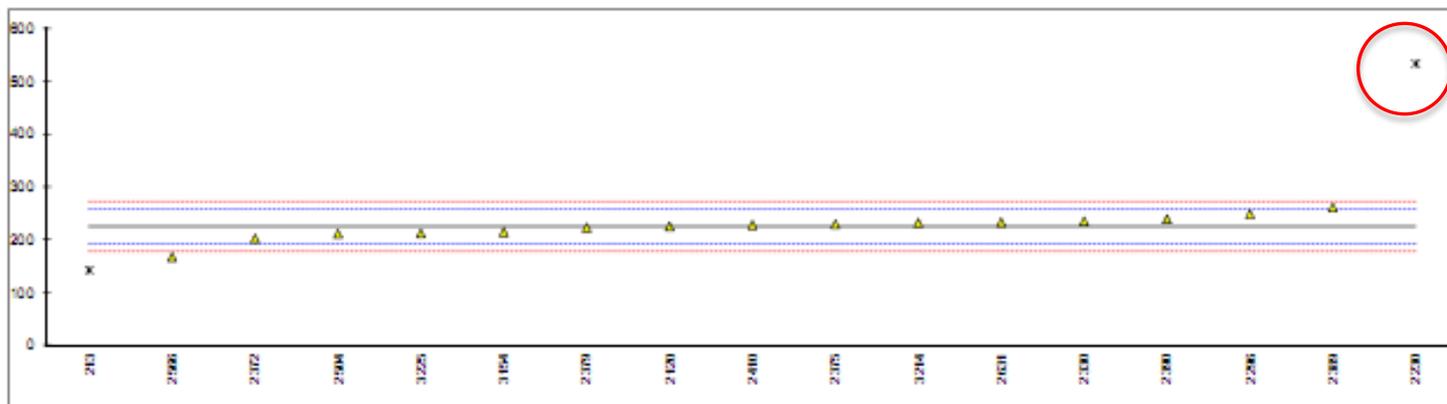


Fig. 1

FORMALDEIDE rilasciata

Round test



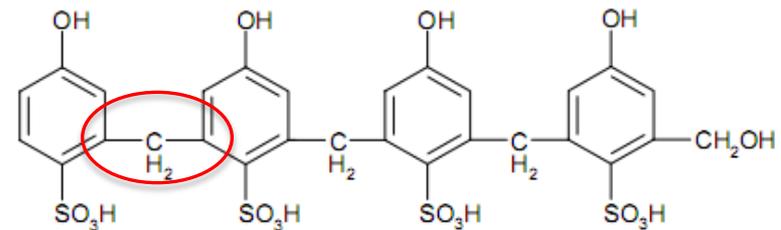
Parameter	unit	n	average	2.8 * sd	R (target)
Free Formaldehyde #14207	mg/kg	170	158	37	33
Released Formaldehyde #14207	mg/kg	15	225	61	45

normality not OK
 n 15
 outliers 2
 mean (n) 225.13
 st.dev. (n) 21.704
 R(calc.) 60.77
 R(Horwitz) 44.63

Questo round test mette a confronto i risultati ottenuti con il metodo per la formaldeide rilasciata e quelli riferiti alla formaldeide libera e idrolizzata

FORMALDEIDE nel cuoio

- Caratteristiche concianti (ormai sostituita dalla glutaraldeide) Stabilizzatore collagenico legandosi ai residui e-amminici della lisina (formando ponti metilenici) la cui fissazione è regolata da pH, temperatura e tempo.
- Viene utilizzata nella sintesi di tannini sintetici (prodotto di reazione tra formaldeide e acidi solfonici)



- Potenzia l'effetto di alcuni agenti concianti



Formaldeide nel cuoio

Metodo in cromatografia liquida

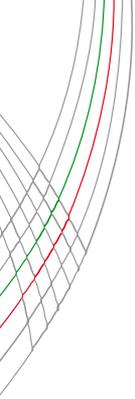
- UNI EN ISO 17226-1 Cuoio. Determinazione chimica del contenuto di formaldeide. Parte 1: metodo per cromatografia liquida ad alta risoluzione.
- GB/T 19941-2005 Leather and fur – Chemicals test- determination of formaldehyde content.

Metodo colorimetrico

- UNI EN ISO 17226-2 - Cuoio - Determinazione chimica del contenuto di formaldeide - Parte 2: Metodo per analisi colorimetrica.

I due metodi differiscono solo per la parte inerente alla determinazione strumentale-

Gli step di campionamento e di determinazione strumentale sono identici per entrambi i metodi.



FORMALDEIDE nel cuoio

UNI EN ISO 17226-1 - preparazione campione e estrazione



- Estrazione per campioni di cuoio, pelle o pelo Pesare $2 \pm 0,1$ g di matrice macinata ed estrarla con 50ml di una soluzione allo 0.1% di sodio dodecilsolfonato (in questo caso si utilizza un tensioattivo).

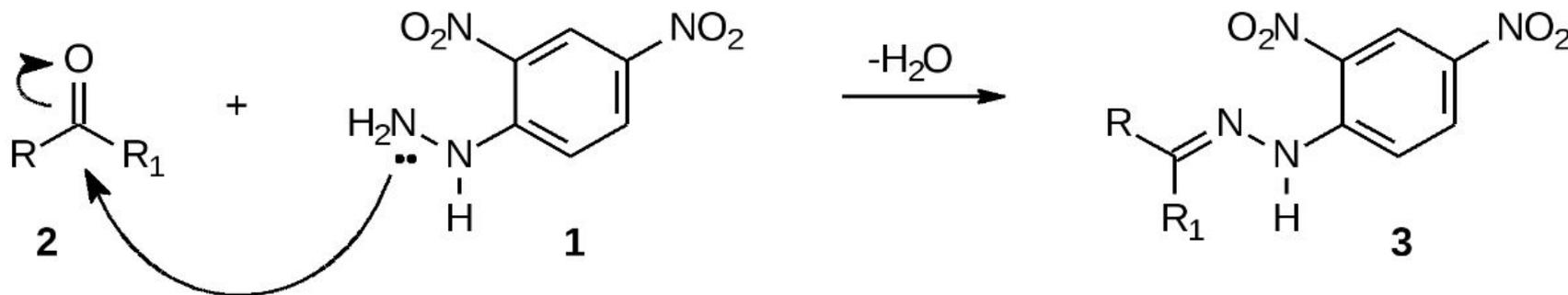
- La soluzione ottenuta viene posta **all'interno** di un bagnomaria a temperatura pari a 40° per 60 min.
Trascorsi 60 min si procede con **l'immediata** filtrazione dell'estratto.

FORMALDEIDE nel cuoio

Determinazione strumentale

UNI EN ISO 17226-1

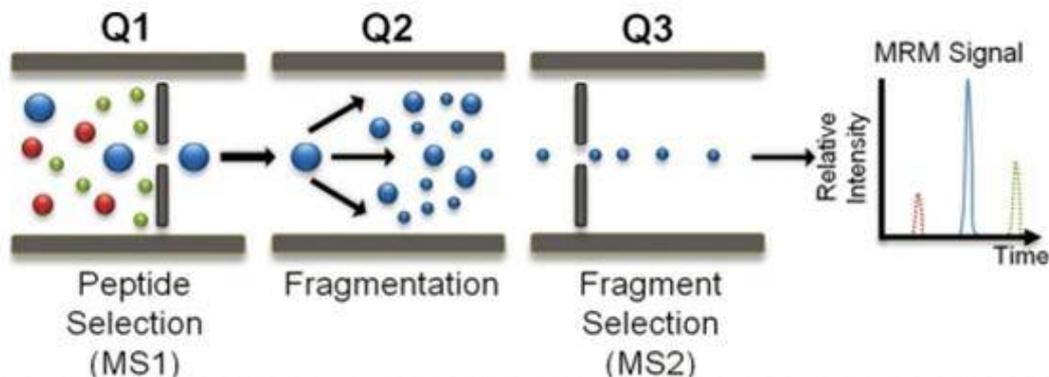
- Per reazione della formaldeide con la 2,4-dinitrofenilidrazina si produce un 2,4-dinitrofenilidrazone con un sistema cromoforo che presenta un massimo assorbimento a 360 nm che la rende rivelabile in HPLC-UV.



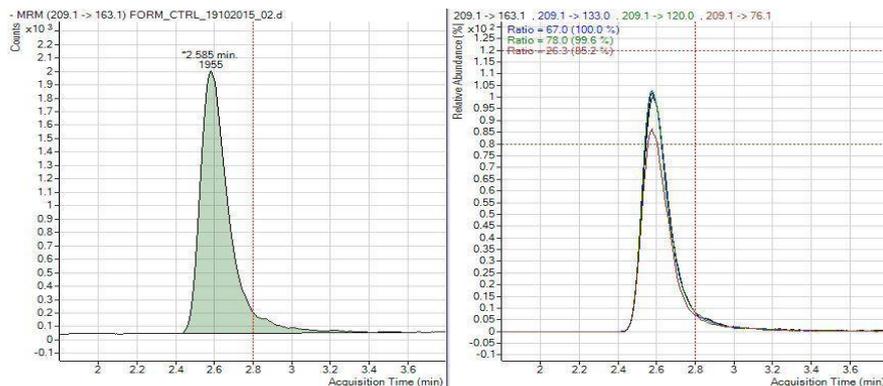
- La 2,4-dinitrofenilidrazoni ha una massa molecolare maggiore di 210 g/mol e ciò li rende rivelabili anche con un sistema LC-MS.

FORMALDEIDE nel cuoio - Approccio in cromatografia liquida interfacciata a spettrometria di massa

- La prova viene eseguita in cromatografia liquida in fase inversa con rivelatore di massa a triplo quadrupolo. La matrice estratta con opportuno solvente permette di ottenere una soluzione a volume noto contenenti gli analiti di interesse.



- La determinazione qualitativa viene eseguita per confronto con i tempi di ritenzione di uno standard di riferimento e verifica delle transizioni MRM caratteristiche

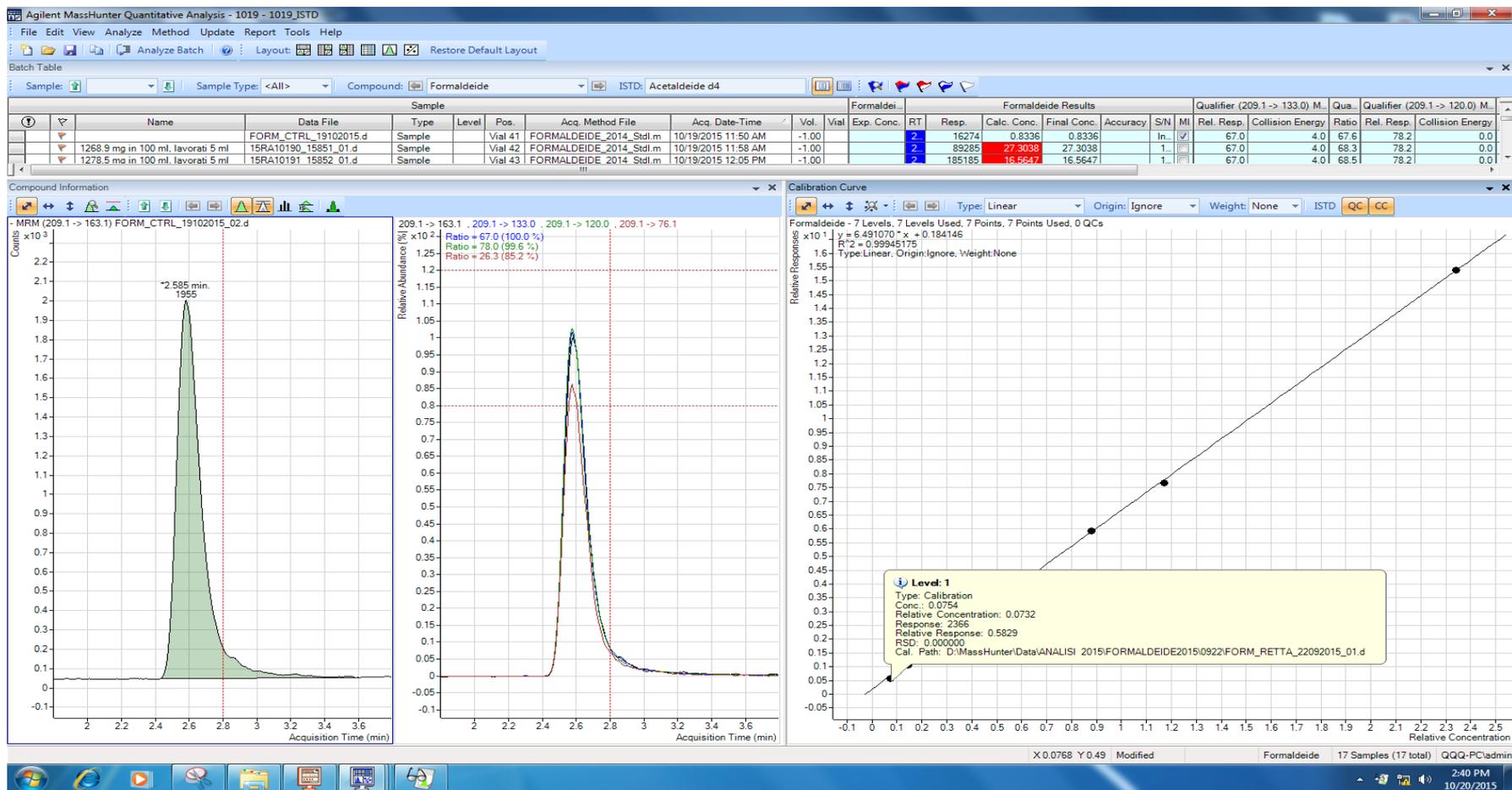


FORMALDEIDE nel cuoio

Response strumentale

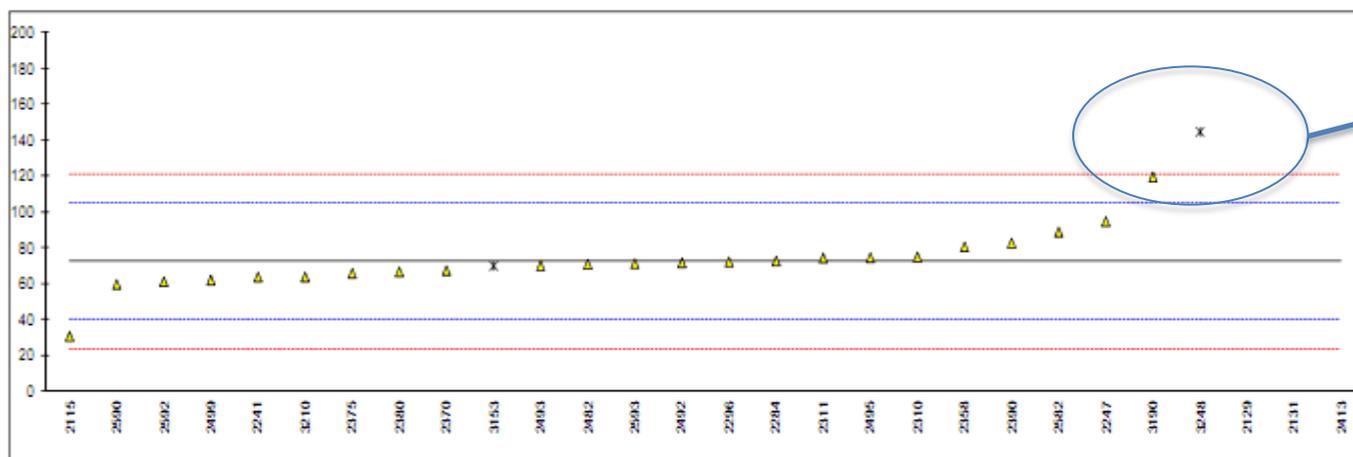


- La quantificazione, basata sul response delle aree corrispondenti al picco di interesse, viene effettuata attraverso regressione lineare per mezzo di una retta di calibrazione costruita con almeno 6 soluzioni di riferimento.



Formaldeide nel cuoio - Round Test confronto tra metodo colorimetrico e LC-MS/MS

Parameter	unit	n	average	2.8 * sd	R (target)
Formaldehyde (HPLC)	mg/kg	23	72.4	44.6	45.6
Formaldehyde (colorimetric)	mg/kg	19	164.6	115.4	46.1



Metodi
per il tessile

normality	not OK
n	19
outliers	5
mean (n)	164.57
st.dev. (n)	41.217
R(calc.)	115.41
R(ISO17226-2:08)	46.11

FORMALDEIDE - Emissione

- Prove su materiali
- Ambiente di lavoro
- Indoor air

FORMALDEIDE - Emissione



FORMALDEIDE - Emissione

- determinazione dei composti organici volatili in materiali da costruzione, vernici e prodotti di finitura e da prodotti tessili e schiume.
- Il metodo consente di determinare i composti organici volatili come singolo VOC e come VOC totali (TVOC) nelle matrici sopra elencate, in un intervallo di concentrazione che va da 2 a 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

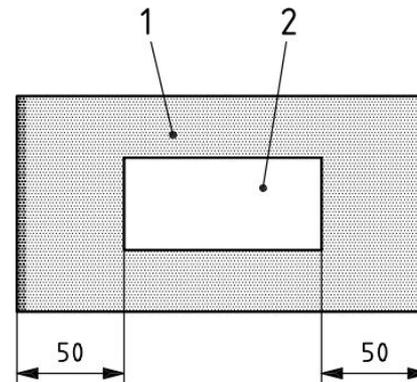
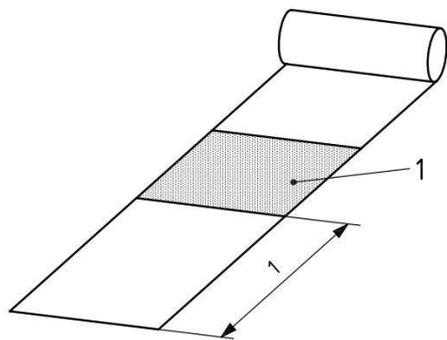
FORMALDEIDE – Emissione

Norme di Prova

- Oeko-Tex® Standard 201 M-14 – M15. Determination of emitted compounds
- Oeko-Tex® Standard 201 M-13-A. - Testing with the Emission Chamber.
- UNI EN ISO 16000-9- Aria in ambienti confinati- Determinazione delle emissioni di composti organici volatili da prodotti da costruzione e da prodotti di finitura - Metodo in camera di prova di emissione
- ISO 16000-6 – Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA® sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID
- UNI EN ISO 16000-11 - Aria in ambienti confinati- Determinazione delle emissioni di composti organici volatili da prodotti da costruzione e da prodotti di finitura - Campionamento, conservazione dei campioni e preparazione dei provini.
- ISO 16000-3:2011 Indoor air -- Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air -- Active sampling method

FORMALDEIDE – Emissione - Campionamento

- Nel caso di campioni flat flessibili confezionati come rotoli, scartare il primo metro di superficie e campionare la parte interna
- Nel caso di campioni flat rigidi il campione deve essere di dimensioni almeno di (60x60) cm. La provetta viene prelevata dalla. **L'area** da prelevare deve essere almeno 15-50 cm distante dal bordo.



FORMALDEIDE - Emissione Indoor-air campionamento



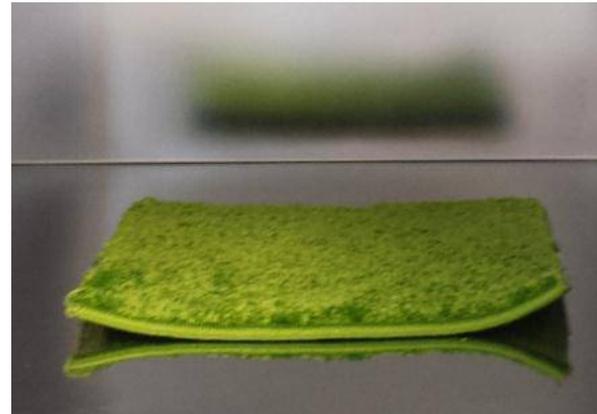
- CAMPIONI FLAT TAPPETI E TESSILI devono pervenire in laboratorio in numero di almeno due pezzi di dimensioni minime 50 cm x 40 cm e confezionati in fogli di alluminio.
- MATERASSI, CAMPIONI IN POLIURETANO ESPANSO E SCHIUME. campioni con dimensioni minime da (20x25) cm per l'altezza massima del manufatto.

FORMALDEIDE - Campionamento esempi

Materasso



Tappeto

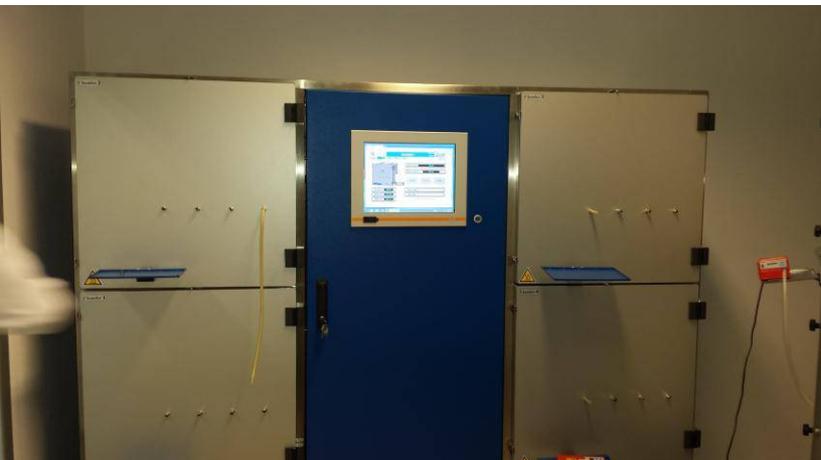
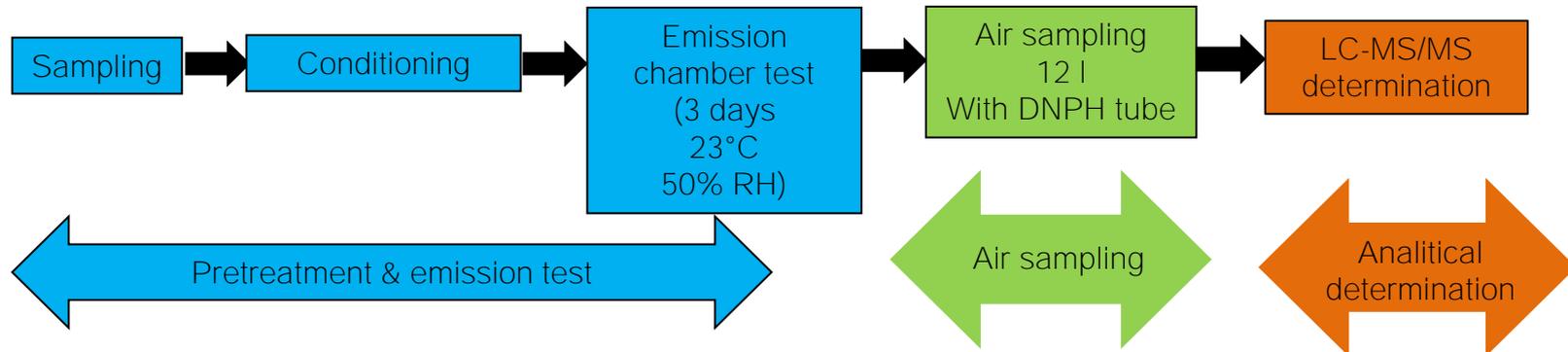


Tende



FORMALDEIDE-emissione- principio del metodo

Schema del test

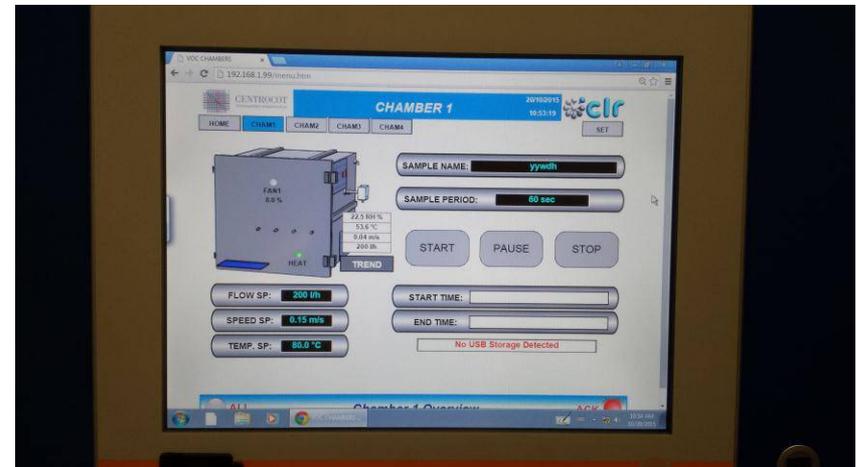


FORMALDEIDE – Emissione - Principio del metodo - Funzionamento camera



Il sistema di camere è alimentato con aria ad elevato grado di purezza, all'interno delle quali vengono costantemente monitorate temperatura e umidità.

Le camere di prova simulano ambiente domestico tipo.



FORMALDEIDE - Emissione

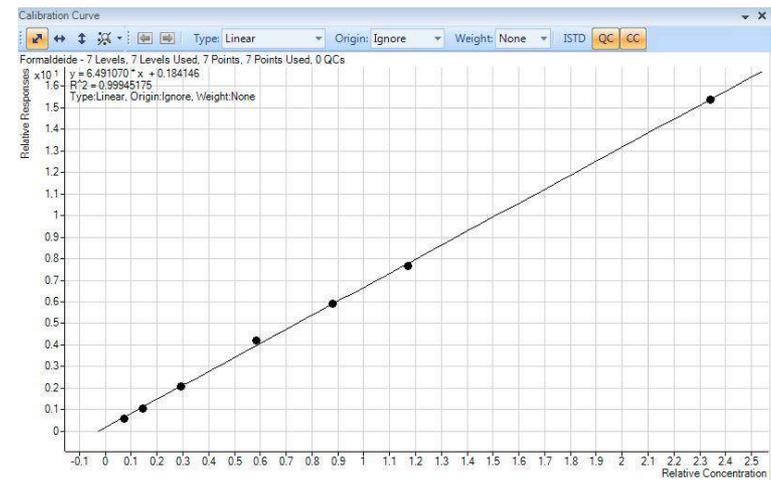
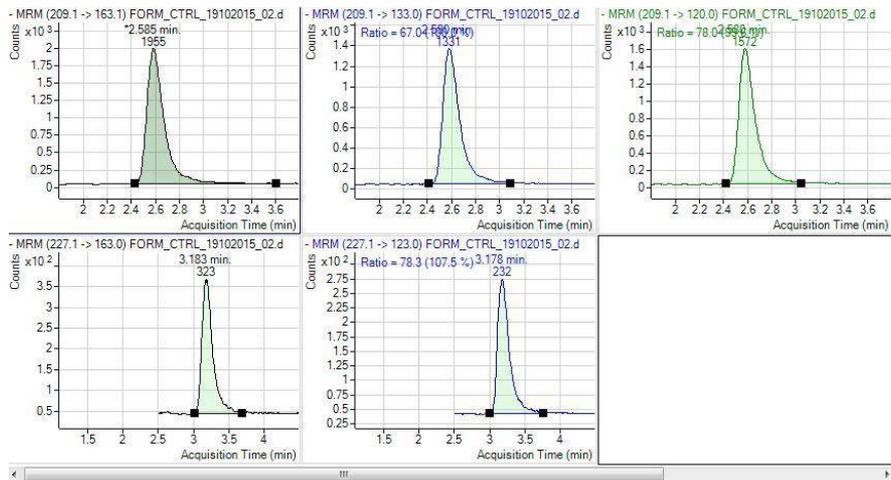
Prelievo di aria dalle camere

- Il prelievo viene eseguito attraverso pompe per campionamento personale prelevando un volume **d'aria** da 6 a 12 litri
- La formaldeide viene intrappolata **all'interno** di fiale contenenti DNPH (dinitrofenilidrazina su supporto di silice)



FORMALDEIDE - Emissione eluizione e determinazione strumentale

- Eluizione fiala: concluso il prelievo, la fiala viene eluita con acetonitrile
- Analisi strumentale: l'eluato, portato a 10 ml con H₂O viene analizzato. in LC-MS/MS



FORMALDEIDE - Ambiente di lavoro

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)

FORMALDEHYDE

2016

H₂C=O

MW: 30.03

CAS: 50-00-0

RTECS: LP8925000

METHOD: 2016, Issue 2

EVALUATION: FULL

Issue 1: 15 January 1998

Issue 2: 15 March 2003

flusso	0.03 to 1.5 L/min
volume min	1 L (0.25 mg/m ³)
vol max	MAX: 15 L (2.5 mg/m ³)
limite di rilevabilita	0.07 µg/sample
RANGE:	0.23 to 37 µg per sample
campo di prova	0.015 to 2.5 mg/m ³
stabilità fiala	34 giorni 5 °C



FORMALDEIDE - Cosmetico

- La formaldeide nel cosmetico rappresenta un problema assai dibattuto. In questo ambito la formaldeide è stata molto utilizzata.

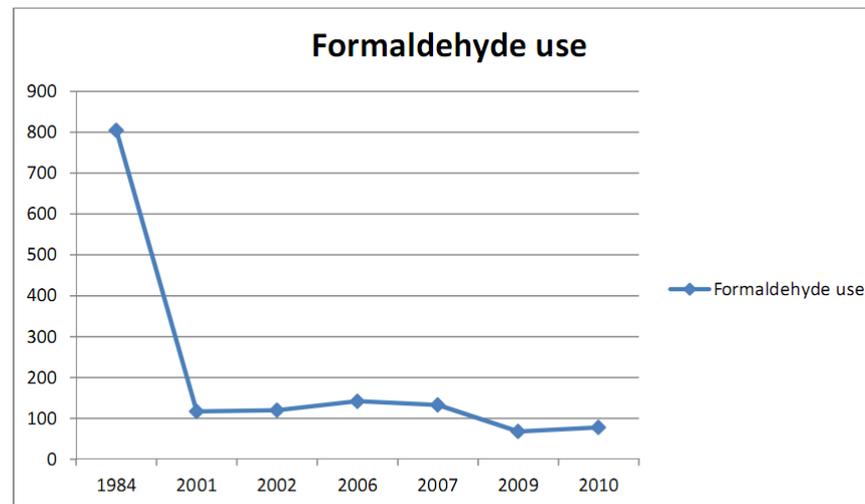


Figure 1. Declining use of formaldehyde in cosmetic products as reported to the FDA VCRP
(The x-axis is not linear).

- Nel cosmetico si fa una distinzione importante tra Formaldeide libera e formaldeide in presenza di donatori di formaldeide.

FORMALDEIDE – Cosmetico

Rapex



Category: Cosmetics
Product: Hair straightener

formaldehyde 6.8%.



Category: Cosmetics
Product: Stabiliser for cosmetic products "Estabilizante 1:1"

formaldehyde 25%

10% methyl alcohol



Category: Cosmetics
Product: Hair treatment product

formaldehyde 7%.

FORMALDEIDE - Cosmetico

- Perché ne parliamo in una presentazione rivolta al tessile?
- In realtà i metodi applicati al cosmetico possono fornire degli input dal punto di vista analitico per la determinazione della formaldeide in altre matrici.

FORMALDEIDE - Cosmetico

GU n. L 185 del 30. 6. 1982, pag. 1 all V

- IDENTIFICAZIONE E DOSAGGIO DELLA FORMALDEIDE LIBERA

- ✓ Questo metodo si applica quando la formaldeide è usata da sola o con altri conservanti che non cedano formaldeide.

- ✓ Qualora il risultato ottenuto con tale metodo supera la concentrazione massima autorizzata nel prodotto finito, si verifica la presenza di donatori di formaldeide.

FORMALDEIDE – Cosmetico

metodo colorimetrico

- Principio del metodo
- ✓ In presenza di acetato di ammonio la formaldeide reagisce con acetilacetone per formare la 3,5 diacetil-1,4-diidrotoluidina, che viene estratta con n-butanolo. Si misura quindi a 410 nm l'assorbanza dell'estratto butanologico.
- ✓ Estrazione a temperatura di 60° C per 30 min

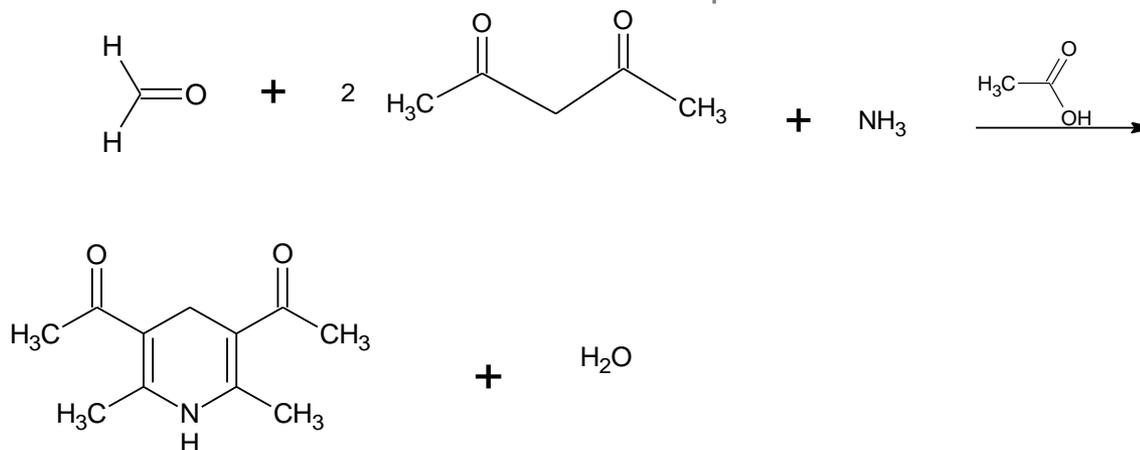
FORMALDEIDE – Cosmetico metodo in HPLC

- In presenza di donatori di formaldeide **l'approccio** analitico risulta essere totalmente diverso.
- In questo caso è richiesta la separazione tra formaldeide libera e formaldeide liberata dai donatori di formaldeide
- I analisi si esegue in cromatografia liquida (HPLC o LC-MS) con l'ausilio di un sistema di derivatizzazione post colonna

FORMALDEIDE – Cosmetico

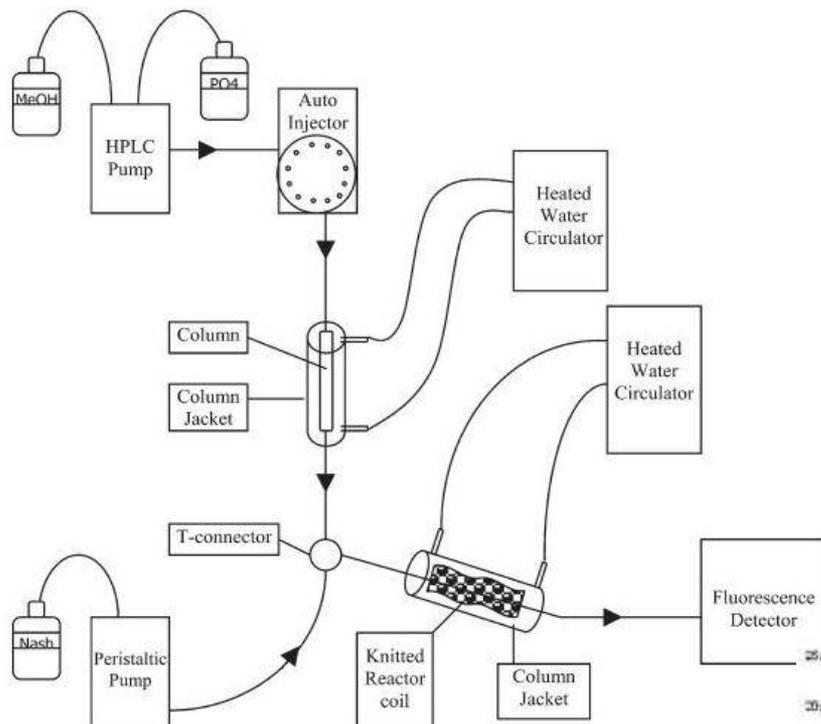
metodo in HPLC

- La formaldeide separata attraverso una colonna cromatografica viene trasformata in derivato lutidinico con acetilacetone in un reattore postcolonna.



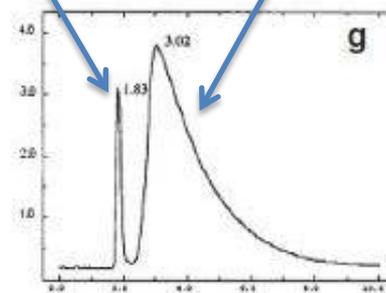
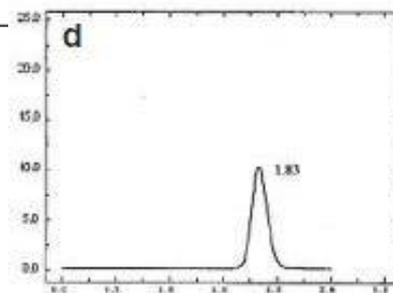
- Il derivato formato viene identificato mediante assorbimento a 420 nm.

FORMALDEIDE – Cosmetico metodo in HPLC



Formaldeide
libera

Formaldeide
Derivante dai
donatori



FORMALDEIDE

Ausiliari per il cuoio



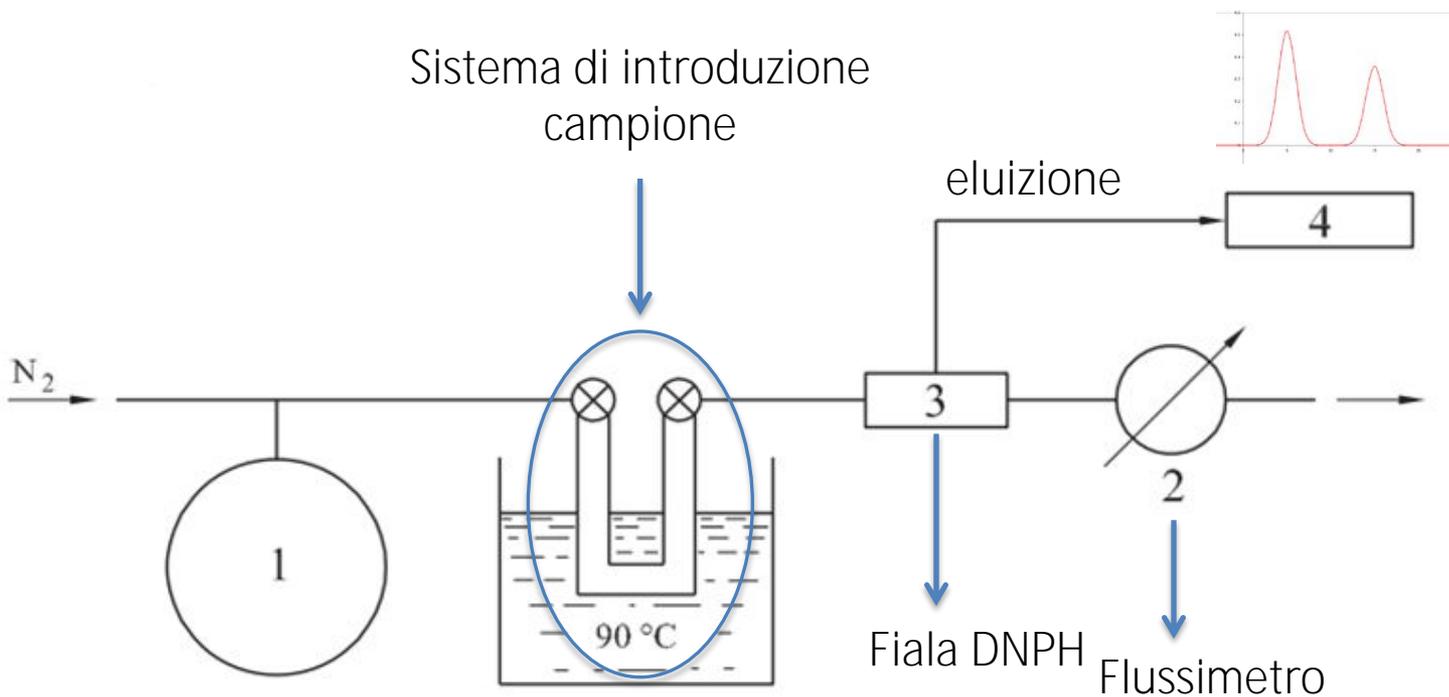
- Allo stato attuale esiste un metodo normato per la determinazione della formaldeide libera negli ausiliari per il cuoio.
- UNI EN ISO 27587: 2009 Determinazione della formaldeide libera negli ausiliari chimici per il cuoio.
- Formaldeide rilasciata in condizioni dinamiche quando il campione è riscaldato in atmosfera inerte secca.

FORMALDEIDE negli ausiliari per il cuoio



- **Scopo e campo di applicazione:** determinazione della formaldeide libera negli ausiliari chimici per il cuoio. Il risultato analitico ottenuto secondo la presente procedura è espresso in milligrammi per chilogrammo (mg/kg) campione.
- **Principio:** Il campione è riscaldato in atmosfera inerte per un periodo di tempo prestabilito. La formaldeide rilasciata è catturata e derivatizzata utilizzando una cartuccia DNPH. **L'analita** è eluito con acetonitrile ed analizzato mediante HPLC (cromatografia liquida ad alte prestazioni) utilizzando un rivelatore UV o rivelatore a selezione di massa.

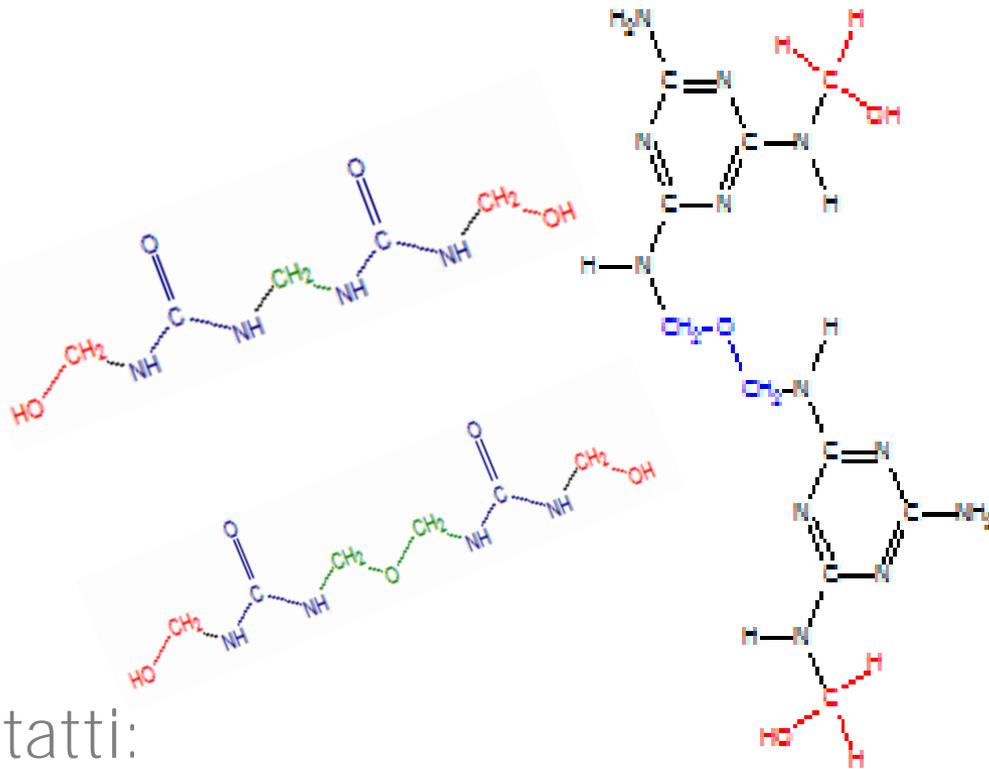
FORMALDEIDE negli ausiliari per il cuoio



FORMALDEIDE - Conclusioni

- Molto spesso le regolamentazioni non vanno di pari passo con lo sviluppo scientifico e sovente ci si ritrova a dover affrontare la conformità a requisiti di legge o di mercato con metodiche analitiche inadatte.
- Per quanto riguarda la formaldeide, i metodi attualmente in vigore risultano robusti e ampiamente collaudati.
- La prossima sfida riguarderà sicuramente la determinazione della formaldeide in ausiliari tessili e altri preparati chimici.

Grazie per l'attenzione



Contatti:

alfio.sofia@centrocot.it

Piazza S. Anna, 2 · 21052 Busto Arsizio (VA)
tel. +39 0331 696714 · fax +39 0331 680056