



Diisocianatos en el ámbito laboral (III): métodos de toma de muestra y análisis

*Diisocyanates in the workplace. Sampling and analytical methods.
Diisocyanates sur le lieu de travail. Méthodes d'échantillonnage et d'analyse.*

Autor:

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

Elaborado por:

Ruth Jiménez Saavedra

Licenciada en Biología

CENTRO NACIONAL DE NUEVAS TECNOLOGÍAS

Bárbara González San Martín

Licenciada en Ciencias Ambientales

CENTRO NACIONAL DE NUEVAS TECNOLOGÍAS

Alberto Vicente de la Peña

Ingeniero químico

CENTRO NACIONAL DE NUEVAS TECNOLOGÍAS

A lo largo de los años se han producido cambios a nivel normativo y se han desarrollado nuevos métodos de medida para diisocianatos. Con el objetivo de actualizar y ampliar la información sobre estas sustancias, se ha elaborado una serie de 3 NTP, en las que se desarrollan los conceptos básicos sobre los diisocianatos, los efectos para la salud, métodos de toma de muestra y análisis, medidas de control y avances normativos.

En esta NTP se describen alguno de los métodos de toma de muestra y análisis de entidades de reconocido prestigio en este campo, así como de métodos descritos en normas europeas o internacionales. Los métodos que aquí se describen son para el análisis de diisocianatos y también para el análisis de grupo isocianato -NCO. No hay que olvidar que, dadas las características de los diisocianatos, el poder sensibilizante de los mismos y la importancia de la vía dérmica, las evaluaciones de riesgos tendrán que considerar tanto la vía inhalatoria como la vía dérmica a la hora de caracterizar el riesgo de las exposiciones.

Las NTP son guías de buenas prácticas. Sus indicaciones no son obligatorias salvo que estén recogidas en una disposición normativa vigente. A efectos de valorar la pertinencia de las recomendaciones contenidas en una NTP concreta es conveniente tener en cuenta su fecha de edición.

1. MÉTODOS DE TOMA DE MUESTRA Y ANÁLISIS

La presencia de diisocianatos en el medio ambiente laboral puede darse en forma de aerosol (por condensación de partículas) con distintos tamaños de partículas o fracciones y en forma de vapor. La forma en la que están presentes dependerá del diisocianato y de la actividad que se lleve a cabo. Además, son sustancias muy reactivas e inestables, lo que hace, entre otras razones, que el muestreo de diisocianatos sea complicado y complejo. La selección del método de muestreo requiere el conocimiento previo de la situación, la actividad, la tarea y las distintas especies que pueden estar presentes en los lugares de trabajo.

Si durante el proceso de evaluación de riesgos se determina que es necesario la realización de mediciones para obtener datos cuantitativos de las concentraciones en aire, se elegirá un método validado. Los isocianatos pueden encontrarse en fase vapor y aerosol, por tanto, los métodos de muestreo irán dirigidos a recoger ambas fases.

Para la toma de muestra en aire se pueden utilizar filtros y absorbentes impregnados con agentes derivatizantes y borboteadores (o impinger) que contienen la solución del agente derivatizante, aunque ninguna de estas dos opciones funciona para captar todo el rango de isocianatos.

La eficacia de la captación de los isocianatos depende de la eficacia de dos procesos diferentes. La eficacia de la aspiración, definida como la eficacia con la que los isocianatos entran en el captador; y la eficacia de la derivatización, que es el rendimiento de la reacción de los isocianatos con el agente derivatizante.

Los borboteadores no recogen de manera eficiente las partículas que tienen un tamaño inferior a 2 μm y las partículas más grandes, cuando se capturan con filtro impregnado, no se derivatizan eficazmente. La combinación de ambos captaría eficazmente los isocianatos en fase de vapor y aerosol.

El uso de borboteadores o impinger va quedando en desuso por las desventajas que presenta: la dificultad de transporte de las soluciones, la molestia que le supone al portador durante la toma de muestra, la peligrosidad de la solución, la conservación y el tiempo de muestreo. Es por ello por lo que está ampliamente extendido el uso del muestreo con filtros impregnados.

Por tanto, para la elección de un procedimiento de muestreo deben tenerse en cuenta las características físico-químicas del isocianato presente en el aire, tal y como se indica ya en la NTP 535:

- Si el isocianato está presente sólo en forma de vapor, son adecuados tanto la captación con impinger (ver figura 1) como con filtro impregnado con una solución absorbente.
- Si el isocianato está presente como partícula, con diámetro inferior a 2 μm (por ejemplo, un aerosol de combustión o condensación) se recomiendan los filtros impregnados.
- Si el isocianato está presente como partícula, con diámetro superior a 2 μm (por ejemplo, pintado aerográfico) se recomienda el filtro o el impinger en función de la relación entre el tiempo de muestreo y la vida media del isocianato en la partícula según el criterio siguiente: si la vida media del isocianato es igual o superior a 3 veces el tiempo de muestreo requerido, se pueden

utilizar filtros o impingers; si, por el contrario, la vida media del isocianato es inferior a 3 veces el tiempo de muestreo requerido, se recomienda el impinger para mejorar la eficacia de la derivatización. (Se define la vida media como el tiempo que tarda la concentración del monómero del isocianato en reducirse a la mitad).

- d) Si hay partículas inferiores y superiores a 2 μm , pero de vida media inferior a 3 veces el tiempo de muestreo requerido, se recomienda el impinger seguido de un filtro impregnado con una solución absorbente.
- e) También se puede utilizar el sistema de doble filtro para la captura de vapores y aerosoles según describen algunos métodos (ver figura 2).



Figura 1: impinger

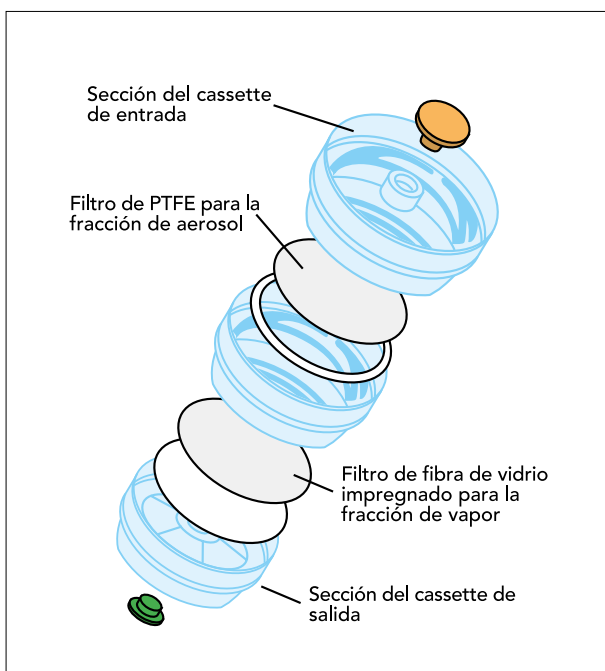


Figura 2: Captador con doble filtro para la captura de vapores y aerosoles

Algunos de los métodos disponibles para muestrear diisocianatos y analizar grupo isocianato -NCO se indican a continuación:

MTA/MA-034/A95 Determinación de isocianatos orgánicos (2,6 y 2,4-toluen-diisocianato, hexametildiisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato) en aire - Método de derivación y doble detección ultravioleta y electroquímica / Cromatografía líquida de alta resolución

Este método utiliza el sistema de impinger o borboteador que contiene la disolución absorbente de 1-(2-Metoxifenil) piperacina (1,2-MFP). Una vez recogida la muestra se analiza con un cromatógrafo líquido de alta resolución (*High Performance Liquid Chromatography HPLC*), equipado con detectores ultravioleta (UV) y electroquímico (EC).

Este método es adecuado para la determinación de los siguientes diisocianatos:

- 2,6 y 2,4-toluendiisocianato (TDI)
- Hexametildiisocianato (HDI) y
- 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI)

Intervalos de concentración para los que sirve el método para muestras de 30 litros de aire:

- 0,0015 mg/m^3 - 0,0090 mg/m^3 de 2,6 TDI
- 0,0015 mg/m^3 - 0,0090 mg/m^3 de 2,4 TDI
- 0,0015 mg/m^3 - 0,0090 mg/m^3 de HDI
- 0,0050 mg/m^3 - 0,0125 mg/m^3 de MDI

MDHS 25/4 Method for the determination of Hazardous Substances: Organic isocyanates in air (2015)

Método de laboratorio con derivatización (1,2-MFP) *in situ* en filtro de fibra de vidrio tratado o en solución utilizando impinger con un filtro de apoyo tratado en serie.

El método sirve para vapores y aerosoles de los monómeros que se indican a continuación y prepolímeros derivados de los monómeros:

- 2,4-TDI
- 2,6-TDI isómeros
- 1,5-diisocianatonaftaleno (NDI)
- 1,6-hexametileno diisocianato (HDI)
- metilen bis(4-fenilisocianato) (MDI)

La técnica analítica de este método es HPLC-UV/EC con un límite de detección LoD, para una muestra de 15 litros, de 0.07 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ y un Límite de cuantificación LoQ: 0.27 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ y para una muestra de 8 horas corresponde un LoD de 0.004 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ y LoQ de 0.017 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$.

NIOSH 5521 Isocyanates, Monomeric (1994)

Este método es similar al MTA/MA 034/A95 y sirve por tanto para determinar diisocianatos (monómeros) en aire:

- 2,4-TDI
- 2,6-TDI
- MDI
- HDI
- NDI

En este caso el captador del agente contaminante es el impinger con una solución absorbente de 1-(2-metoxifenil)-piperacina en tolueno.

Al igual que en otros métodos, la técnica analítica es la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección ultravioleta (UV) y electroquímica (EC).

El intervalo de aplicabilidad es válido desde $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para 2,4-TDI, $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para 2,6-TDI, $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para MDI, $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para HDI, y $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para NDI hasta más de $1\text{mg}/\text{m}^3$ para muestras de 100 litros de aire.

NIOSH 5525 Isocyanates, Total (MAP) 2003

Este método puede utilizarse para recoger muestras de isocyanatos en fase vapor y aerosoles, así como condensación de aerosoles, tanto de monómeros como de oligómeros. Puede utilizarse con filtro impregnado, impinger o la combinación de ambos.

El intervalo o dominio de aplicación de este método se encuentra aproximadamente entre 1.4 y $840 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ (grupo total de isocyanatos) para una muestra de 15 litros. Según describe el método, esto sería equivalente a un intervalo de 0.4 ppb – 250 ppb para un diisocianato. La correcta aplicación del método depende de la selección adecuada del captador en función de las características fisicoquímicas de los isocyanatos y del tipo de ambiente o lugar de trabajo a muestrear.

El agente derivatizante que emplea este método es 1-(9-antracencil metil) piperazina (MAP) y la técnica analítica y de detección de este método son la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y detección ultravioleta (UV) o fluorescencia (FL).

ISO 16702:2007 Workplace air quality – determination of total organic isocyanate groups in air using 1-(2-methoxyphenyl)piperazine and liquid chromatography

El método que describe esta norma determina la concentración en aire de compuestos orgánicos que tengan el grupo funcional isocianato, incluyendo ambas fases (aerosol y vapor), tanto monómeros como oligómeros y polímeros.

El intervalo aproximado de concentración en el que este método resulta adecuado está entre $0.1 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ y $140 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ para una muestra de 15 litros. Los límites de detección (LoD) y cuantificación (LoQ) son $0.004 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ y $0.019 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ respectivamente correspondientes a 8 horas, 240 litros (VLA-ED). Y los límites de detección y cuantificación para una muestra de 15 litros (15 minutos, VLA-EC) son $0.07 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ y $0.3 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ respectivamente.

El agente derivatizante que utiliza este método para formar un compuesto más estable (derivado de urea) es la 1-(2-metoxifenil) piperazina (1,2-MFP) y la técnica analítica y de detección empleadas son la cromatografía líquida (LC) con detección ultravioleta/visible (UV/vis) y electroquímica (EC). La toma de muestra en el lugar de trabajo dependerá de la forma física en la que estén presentes los diisocyanatos. Para la recogida de diisocianato en fase de vapor se pueden utilizar filtros impregnados en 1,2-MFP en solitario. Si se trata de muestrear aerosoles se utilizará la combinación de impinger y filtro impregnado con el agente derivatizante.

ISO 17734-1:2013 Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry – Part 1: Isocyanates using dibutylamine derivatives

Este método permite determinar un amplio rango de isocyanatos en aire, tanto vapores como aerosoles. Por ejemplo, isocyanatos mono-funcionales:

- ácido isocianico (ICA),
- isocianato de metilo (MIC),
- isocianato de etilo (EIC),
- isocianato de propilo (PIC),
- isocianato de butilo (BIC) e
- isocianato de fenilo (PhI).

Diisocyanatos monoméricos:

- HDI,
- 2,4-TDI y 2,6-TDI,
- MDI,
- NDI,
- diisocianato de isoforona (IPDI) y
- diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano (HMDI).

Y también sirve para determinar pre-polímeros y oligómeros.

Para la captación de los contaminantes el método permite utilizar, un tren de impinger seguido de filtro y también un tren compuesto por un tubo recubierto más un filtro. En este caso el agente derivatizante es di-n-butilamina (DBA). Tal y como indica en el título de la misma norma, la técnica analítica utilizada es la cromatografía líquida y espectrometría de masas.

Los límites de detección de la técnica analítica son, $5 \text{ nmol}/\text{muestra}$ para isocyanatos alifáticos y $0,2 \text{ nmol}/\text{muestra}$ para aromáticos. Esto se corresponde con un LoD de $0,6 \text{ ng}/\text{m}^3$ para HDI y $0,02 \text{ ng}/\text{m}^3$ para TDI para una muestra de 15 litros (muestra de corta duración de 15 minutos) y un LoD de $0.001 \text{ ng}/\text{m}^3$ para TDI y $0.04 \text{ ng}/\text{m}^3$ para HDI para muestras de 8 horas (240 litros).

ISO 17735:2019 Workplace atmospheres – Determination of total isocyanate groups in air using 1-(9-anthracenylmethyl) piperazine (MAP) reagent and liquid chromatography

Este método permite recoger isocyanatos, tanto monómeros, como pre-polímeros y oligómeros, mediante el uso de 1-(9-antracencil metil) piperazina (MAP). Entre los compuestos que contienen isocyanatos para los que es de utilidad este método están:

- los isocyanatos mono-funcionales como el fenil isocianato
- pre-polímeros
- productos intermedios que se forman durante la producción o degradación térmica de poliuretano
- diisocyanatos monómero:
 - 2,6 y 2,4-toluendiisocianato (TDI)
 - Hexametildiisocianato o diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI)
 - 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI)
 - Diisocianato de isoforona o también 3-Isocianometil-3,5,5-trimetilciclo-hexilisocianato (IPDI)

En sistemas mixtos de productos HDI e IPDI es imposible identificar y cuantificar niveles bajos de IPDI monómero mediante el uso de este método. Además, el método subestima el contenido total del grupo isocianato (-NCO) en productos con base MDI.

Este método permite utilizar impinger, filtros impregnados con MAP o un tren de muestreo con impinger y filtro impregnado en función del isocianato en aire.

La técnica analítica de este método será HPLC con detección de absorbancia UV y detección de fluorescencia en serie. Además, se ha modificado para poder utilizarse para TDI con cromatografía líquida con espectrometría de masas en tándem.

El intervalo del límite de detección (LoD) correspondiente para 8 horas de exposición (240 litros de muestra) es de 0.04 a 0.08 μg monómero/ m^3 para muestreo con filtro y 0.13 a 0.3 μg monómero/ m^3 para muestreo con impinger. El intervalo correspondiente para muestreos de corta duración (15 minutos y, por tanto, 15 litros) es de 0.7 μg monómero/ m^3 a 1.4 μg monómero/ m^3 para muestreos con filtro y de 2.0 a 5.3 μg monómero/ m^3 para muestreo con impinger.

ISO 17736:2010 *Workplace air quality – Determination of isocyanate in air using a double-filter sampling device and analysis by high pressure liquid chromatography*

Este método es adecuado para compuestos orgánicos que contienen el grupo funcional libre isocianato. Sirve para aerosoles y vapores; monómeros, prepolímeros y oligómeros.

Entre los monómeros aromáticos para los que se puede usar este método están el TDI y el MDI y de los monómeros alifáticos: IPDI, HMDI y HDI.

Este método utiliza un sistema de doble filtro para la captura de vapores y aerosoles, un primer filtro PTFE y posteriormente otro de fibra de vidrio impregnado con 9-(metilaminometil) antraceno (MAMA). Puede utilizarse para determinar concentraciones de isocyanatos de corta duración (15 minutos) aunque si sólo hay vapores en aire se podría extender el muestreo hasta 8 horas. El intervalo de validez de este método para el grupo –NCO está entre 0.67 μg NCO/ m^3 y 140 μg NCO/ m^3 para una muestra de 15 litros.

OSHA 5002 *Organic Vapor Sampling Group 3 (OVSG-3) Diisocyanate Analytes collected on Coated Glass Fiber Filters*

Este método es adecuado para los siguientes analitos:

- Hexametileno diisocianato (HDI)
- 1,6- hexametileno diisocianato homopolímero
- Diisocianato de isoforona
- Metileno-bis (4-ciclohexilisocianato)
- Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)
- Polimérico (Metileno-bis (4-ciclohexilisocianato)
- Diisocianato de 2,4 y 2,6-tolueno (TDI)

En principio es válido para la fase de gas y en algunos casos para aerosoles. Este método ha modificado el anterior OSHA 42. Utiliza como método de captación un casete con un filtro de fibra de vidrio impregnado con 1-(2-piridil) piperacina (1-2PP). La técnica analítica es la cromatografía líquida de ultra alta resolución (UHPLC) y un detector de fluorescencia. Sirve para muestreo de corta duración, 15 minutos (15 litros).

NIOSH 5522 (1998) *Isocyanates*

Este método de NIOSH utiliza el impinger como método de muestreo para los diisocyanatos que se indican a continuación. Sirve para muestrear vapores y aerosoles, pero únicamente para muestras ambientales y no personales (por la posible exposición a disoluciones de dimetilsulfóxido DMSO):

- Intervalo para 2,4-TDI: 0.3 a 14.0 μg /muestra
- Intervalo para 2,6-TDI: 0.6 a 14.0 μg /muestra
- Intervalo para MDI: 1.0 a 10.0 μg /muestra
- Intervalo para HDI: 0.6 a 20.0 μg /muestra

El intervalo de aplicación de este método es de 10 a 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 50 litros de volumen de aire. Este método no puede utilizarse en presencia de mezcla de distintos isocyanatos ni en el caso de condensación de aerosoles.

La técnica analítica de este método es HPLC y detector de fluorescencia (FL)/Detector electroquímico (EC).

En la tabla 1 se muestra el resumen de los métodos indicados:

Método	Válido para	Captador	Técnica analítica	LoD y LoQ ED (8h) (240 litros)	LoD y LoQ EC (15') (15 litros)
MTA/MA 034/A95	TDI, HDI, MDI	Impinger	HPLC-UV/ EC		Intervalos: 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de TDI (2,4 y 2,6) 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ – 9.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de HDI 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ – 12.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de MDI (30 l)
MDHS 25/4	Vapores y aerosoles. Monómeros y pre-polímeros	Filtros de fibra de vidrio (vapores). Impinger+filtro impregnado (aerosoles)	HPLC-UV/ EC/ (MS/MS)	LoD: 0.004 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NCO/ m^3 LoQ: 0.017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NCO/ m^3	LoD: 0.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NCO/ m^3 LoQ: 0.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NCO/ m^3
NIOSH 5521	Monómeros (2,4-TDI, 2,6-TDI, MDI, HDI, NDI)	Impinger	HPLC-UV/ EC	Intervalo: de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 2,4-TDI, 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 2,6-TDI, 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para MDI, 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para HDI, y 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para NDI hasta más de 1 mg/m^3 (100L aire)	
NIOSH 5522	Vapores y aerosoles; sólo para ambiental; monómero (TDI, MDI, HDI) y estimación de oligómeros; no válido para mezclas de isocyanatos	Impinger	HPLC-FL/EC		Intervalo: 10 – 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para TDI (50 l)

NIOSH 5525	Vapores, aerosoles y condensación de aerosoles; monómeros y oligómeros	Filtros de fibra de vidrio; impinger; o combinados	HPLC-UV/ FL	Intervalo: 0.1 – 52 µg NCO/m ³ LoD: 0.18 µg/m ³ para HDI	Intervalo: 1.4 – 840 µg NCO/m ³ LoD: 1,1 µg/m ³ para HDI
ISO 16702	Vapores y aerosoles; Cualquier producto que contenga grupos isocianato libres. Principalmente MDI, HDI y TDI, tanto monómeros como sus oligómeros y polímeros	Filtros tratados químicamente o impinger/ filtro	LC – UV/EC/(DAD)	LoD: 0.004 µg NCO/m ³ ; LoQ: 0.019 µg NCO/m ³	LoD: 0.07 µg NCO/m ³ ; LoQ: 0.3 µg NCO/m ³ Intervalo: 0.1 – 140 µg/m ³
ISO 17734	Isocianatos en fase gaseosa y aerosol; Monómeros, pre-polímeros y oligómeros	Impinger/filtro o tubo/ filtro (muestreo libre de disolvente)	HPLC-MS/CLND	LoD: 0.001 ng/m ³ para TDI y 0.04 ng/m ³ para HDI	LoD: 0.02 ng/m ³ para TDI y 0.6 ng/m ³ para HDI; Intervalo: 0.001-200 000 µg/m ³ para TDI (5 l)
ISO 17735	Vapores y aerosoles; monómeros, pre-polímeros	Filtro impregnado y/o impinger	HPLC-UV/FL (LC-MS)	LoD: 0.04 – 0.08 µg monómero/m ³ para filtros; 0.13 – 0.3 µg monómero/m ³ para impinger	LoD: 0.7 – 1.4 µg monómero/m ³ para filtro y 2.0-5.3 monómero µg/m ³ para impinger
ISO 17736	Vapores y aerosoles; Monómeros, pre-polímeros y oligómeros	Doble filtro	HPLC-UV/FL		Intervalo: 0.67 – 140 µg NCO/m ³
OSHA 5002	Vapores y aerosoles en algunos casos	Filtro de fibra de vidrio impregnado	UHPLC/FL		LoQ: 1.3 µg/m ³ para 2,4-TDI LoQ: 2.3 µg/m ³ para HDI
IRSST MA-376	Vapores y aerosoles. Monómeros y oligómeros HDI, MDI, TDI, IPDI y HMDI	Doble filtro; impinger; o combinados	HPLC-UV		Intervalo: de 0.0009 a 0.1 mg/m ³ para vapores. De 0.025 a 1.7 µg/m ³ para aerosoles

Tabla 1. Resumen de los métodos indicados para el muestreo de diisocianatos. FL: detección por fluorescencia. LoD: límite de detección. LoQ: límite de cuantificación. LC: cromatografía líquida. HPLC: cromatografía líquida de alta resolución. UHPLC: cromatografía de ultra alta resolución. MS: espectrometría de masas. CLND: detección quimioluminiscente de nitrógeno. UV: detección ultravioleta. FL: detección por fluorescencia. EC: detección electroquímica. DAD: detector de diodo.

IRSST Analytical method MA 376 – Determination of isocyanates in workplace air

Este método está desarrollado por el IRSST *Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail* de Quebec, Canadá. De manera similar a otros métodos se basa en la toma de muestra mediante captación en filtro. En este caso el método utiliza un sistema de filtro dual con un filtro de teflón, donde se captura la muestra de aerosoles y otro filtro de fibra de vidrio impregnado con 9-(N-metilaminometil) antraceno (MAMA) para capturar la fase de vapor. Sirve para la captura de HDI, IPDI, HMDI, TDI y MDI. Utiliza un cassette de 37 mm. Tras el muestreo, el filtro de teflón se extrae y se introduce en un recipiente con MOPIP (1-(2-metoxifenil) piperazina) en tolueno.

Posteriormente los dos filtros se analizan por separado mediante HPLC-UV y se analizan ambos, monómeros y oligómeros. El intervalo de aplicación es para concentraciones entre 0.0009 y 0.1 mg/m³ para vapores y de 0.025 a 1.7 µg/m³ para aerosoles para muestras de 15 litros.

Este método se basa en el método ISO 17736 y los métodos americanos ASTM International, D5932, D6561 y D6562.

Otros métodos

Hay algunos métodos que venían utilizándose eran los OSHA 42, 47, PV2034, PV2092, pero han sido retirada.

Se pueden ver los métodos que ya no son válidos en la página web: <https://www.osha.gov/chemicaldata/methods/withdrawn>.

Existen otros métodos que son específicos para algunos diisocianatos concretos, como por ejemplo el método de NIOSH 2535 para TDI y HDI, aunque es únicamente válido para vapores y no para aerosoles.

Vistos los métodos existentes, se pone de manifiesto la importancia de conocer qué isocianatos están presentes, el tipo de actividad, su presencia en fase vapor, aerosol, o ambas, etc. para escoger el método adecuado.

Métodos para evaluar la contaminación de superficies

El muestreo de superficies es difícil dada la reactividad de los diisocianatos, por lo que cuantificar la cantidad de diisocianato mediante las técnicas de muestreo de superficies es casi imposible.

Sin embargo, existen métodos para valorar la contaminación de superficies cualitativamente. Aunque no pueden emplearse para valorar la exposición personal son útiles para ver la dispersión del contaminante, en este caso los diisocianatos. La toma de muestra de superficies sirve para reducir la exposición por vía dérmica, es decir, para evitar el contacto con zonas contaminadas, ya que no siempre se puede observar a simple vista y de esta forma se puede evitar el contacto.

Uno de los métodos cualitativos es el descrito por el IRSST canadiense en su publicación *Guide for safe use of isocyanates. An industrial hygiene approach*, donde se emplean unas almohadillas de material absorbente para la recogida de la muestra de superficie donde pre-

viamente se ha aplicado una solución reveladora. Esta solución se deja actuar unos segundos y posteriormente se pasa la almohadilla, la cual cambiará de color si hay presencia de diisocianato.

BIBLIOGRAFÍA

MTA/MA-034/A95 Determinación de isocyanatos orgánicos (2,6 y 2,4-toluen-diisocianato, hexametildiisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato) en aire - Método de derivación y doble detección ultravioleta y electroquímica / Cromatografía líquida de alta resolución

MDHS 25/4 *Method for the determination of Hazardous Substances: Organic isocyanates in air* (2015)

NIOSH 5521 *Isocyanates, Monomers* (1994)

NIOSH 5522 (1998) *Isocyanates. Manual of Analytical Methods (NMAM)*

NIOSH 5525 *Isocyanates, Total (MAP)* 2003

ISO 16702:2007 *Workplace air quality – determination of total isocyanate groups in air using 2-(1-methoxyphenyl)piperazine) and liquid chromatography*

ISO 17734-1:2013 *Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry — Part 1: Isocyanates using dibutylamine derivatives*

ISO 17735:2019 *Workplace atmospheres — Determination of total isocyanate groups in air using 1-(9-anthracenylmethyl) piperazine (MAP) reagent and liquid chromatography*

ISO 17736:2010 *Workplace air quality — Determination of isocyanate in air using a double-filter sampling device and analysis by high pressure liquid chromatography*

OSHA 5002 *Organic Vapor Sampling Group 3 (OVSG-3) Diisocyanate Analytes collected on Coated Glass Fiber Filters*

European Chemicals Agency ANNEX 1: in support of the Committee for Risk Assessment (RAC) for evaluation of limit values for diisocyanates at the workplace

Guide for safe use of isocyanates. An industrial hygiene approach. Brigitte Roberge, Simon Aubin, Claude Ostiguy and Jacques Lesage, IRSST. RG-773

IRSST Analytical Method Determination of isocyanates in workplace air MA-376

Agradecimientos a:

- Laura Merino (FEIQUE)
- Elena Adán (BASF)
- Iván Pujol (Covestro)