

MÉTODOS ANALÍTICOS DE ISOCIANATOS

J. María CUSCO VIDAL

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
C.N.C.T. Barcelona.

INTRODUCCION

Los isocianatos son productos químicos que contienen uno o más grupos isociano, $-N=C=O$, unidos a átomos de carbono de un radical orgánico.

Las reacciones de los isocianatos tienen lugar con compuestos que disponen de hidrógenos activos en su molécula, tales como agua, alcoholes, aminas primarias y secundarias, amidas, etc. también reaccionan con las proteínas (1).

Se utilizan para la fabricación de espumas de poliuretano flexibles y rígidas, para la obtención de elastómeros y para usos especiales como los moldes de fundición, recubrimientos superficiales, adhesivos, etc.

Los isocianatos más empleados en la industria son el TDI -Toluendiisocianatos-, el MDI -difenilmetano diisocianato- y HDI -hexametileno 1, 6- diisocianato y los prepolímeros derivados de ellos.

La exposición laboral a isocianatos produce en los trabajadores efectos adversos especialmente en el sistema respiratorio: irritación, asma y sensibilizaciones.

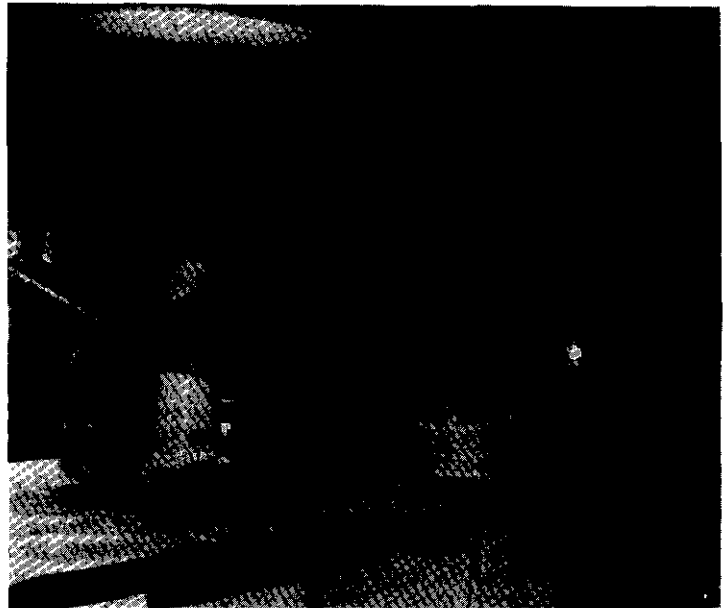
En las personas sensibilizadas estos efectos pueden aparecer aún a concentraciones más bajas de las permitidas. Exposiciones muy cortas a concentraciones altas pueden provocar estas sensibilizaciones.

VALORES LÍMITES AMBIENTALES

Los TLV propuestos por la A.C.G.I.H. para 1985-86 eran de $0,04 \text{ mg/m}^3$ para el TDI y $0,2 \text{ mg/m}^3$ para el MDI.

En Gran Bretaña los valores límites ambientales recomendados por The Health and Safety Commission (11) se expresan en términos de concentración del grupo isocianato ($-NCO$) en aire, siendo $0,02 \text{ mg } (-NCO)/\text{m}^3$ para 8 horas de tiempo ponderado y $0,07 \text{ mg } (-NCO)/\text{m}^3$ para 10 minutos. N.I.O.S.H., en la revisión de métodos analíticos de 1985 (9) propone como valor límite adecuado, el de la Health and Safety Commission.

La valoración de la concentración ambiental de isocianatos por el grupo $-NCO$ permite una cuantización directa del grupo causante de los efectos nocivos, independientemente de la molécula a la que está asociada.



En el caso de los monómeros característicos (TDI, MDI, HDI) la cantidad del grupo NCO presente en la molécula se obtendrá a partir del porcentaje en peso que representan los 2 grupos NCO frente al peso molecular del monómero.

Así pues, para el TDI, el peso de los grupos isocianato de su molécula (pm 84) es aproximadamente la mitad de la misma (pm 174) lo que hace que el TLV de $0,04 \text{ mg TDI/m}^3$ equivalga a $0,02 \text{ mg } (-NCO)/\text{m}^3$.

METODOLOGIA ANALITICA

Los métodos de toma de muestras y análisis descritos son numerosos y variados. El desarrollo de nuevos métodos va encaminado a la utilización de sistemas de captación más estables y eficaces y de procedimientos analíticos más sensibles y específicos que permitan tiempos de muestreo más cortos, disminución de los límites de detección y eliminación de interferencias.

Los métodos analíticos que se han utilizado en C.N.C.T. son dos:

- Método colorimétrico de Marcali para TDI (2) Norma HA 2216.

- Método del Reactivo Nitro (análisis por CLAR). N° ITB 43.84 (4), N° ITB 14.84 (5) Norma HA 2803 (3).

El método colorimétrico utiliza una solución absorbente ácida y requiere un volumen de muestreo de 50 litros.

El análisis se realiza por hidrólisis del grupo NCO a la amina correspondiente que es diazoada y copulada formando un complejo coloreado que se lee espectrofotométricamente a 550 nm. El límite de detección es de 0,01 mg/m³.

El método del reactivo Nitro utiliza como solución absorbente una solución 2×10^{-4} M del Reactivo Nitro (p-Nitrobencil-N-n-propilamina HCl) en tolueno. El volumen de muestreo es de 15 litros.

El análisis del derivado ureico formado se realiza por C.L.A.R. una vez evaporado el tolueno y redisoluelto el derivado en el eluyente cromatográfico, y se detecta por absorción ultravioleta a 254 nm.

El límite de detección es de 0.004 mg/m³. Este método se utiliza para TDI, MDI y HDI.

MODIFICACION DEL METODO DEL REACTIVO NITRO

La solución absorbente en este método es poco estable y la presencia del reactivo nitro en la muestra que se inyecta en el cromatógrafo produce interferencias con los picos correspondientes a los derivados ureicos de los isocianatos, todo lo cual hace que muchas veces se desestime la captación y análisis de isocianatos por este método.

La aparición en la bibliografía (10) de una modificación sobre este método fue adaptada al que se venía utilizando en este C.N.C.T.

Dicha modificación consiste en la eliminación del exceso de reactivo nitro de las muestras antes de su inyección en el cromatógrafo. Se utiliza además un sistema de columna-eluyente de fase normal (columna polar y eluyente no polar).

Las condiciones cromatográficas que se establecen para el método del Reactivo Nitro en el C.N.C.T. son de fase reversa, es decir, columna apolar de sílice funcionalizada con grupos C₈ ó C₁₈ y eluyente polar, generalmente agua con una proporción variable de algún compuesto menos polar.

La modificación propuesta consistía en una vez evaporado el tolueno de la solución absorbente, redisolverlo en cloruro de metileno y añadir 1 ml de HCL 0,5 mM para eliminar el exceso de reactivo nitro. El eluyente utilizado en la fase normal era una mezcla de hexano, cloruro de metileno y etanol en proporción 52%, 45,6% y 2,4%, respectivamente. Con estas condiciones, se inyectaba directamente la capa de cloruro de metileno en la que se tenía disuelta la muestra.

Para adaptar esta modificación a las condiciones cromatográficas de nuestro método se evaporaba una parte de la capa de cloruro de metileno y se redisolvió en el eluyente que es una mezcla de acetoneitrilo, agua y trietilamina en proporción 65%, 34% y 1% respectivamente, ajustado a pH: 3 con ácido o-fosfórico.

No se observaron diferencias entre la realización del método de la forma establecida y la introducción de esta modificación (ITB/1.87).

COMENTARIO A LOS NUEVOS METODOS ANALITICOS

Dados los inconvenientes que presenta el reactivo nitro usado como solución absorbente, los nuevos métodos que aparecen en la bibliografía sustituyen éste por otro reactivo, la Metoxifenil piperacina.

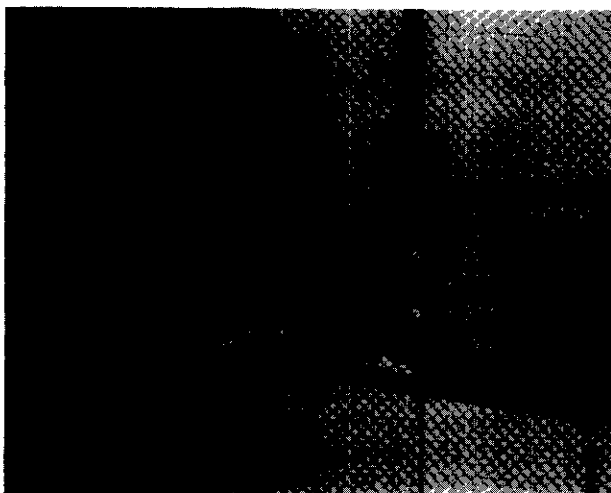
Tanto The Health and Safety Executive como N.I.O.S.H., establecen métodos estandarizados para la determinación de isocianatos en aire basados en la captación con 1-(2-Metoxifenil)piperacina (MFP).

El MDHS 25 de Health and Safety Executive (7) utiliza la toma de muestras y análisis propuesta por C. J. Wanwick, D. A. Bayon y C. J. Purnell (6). Este método presenta la ventaja de la doble detección de los isocianatos mediante detección electroquímica y absorbancia al ultravioleta.

Este es el método que se eligió para la puesta a punto en el C.N.C.T. y que se comentará a continuación.

Similar a este método es el 5505 del N.I.O.S.H. con la particularidad de que sólo se utiliza la detección ultravioleta a 254 nm y que la valoración del grupo NCO presente se hace por cantidad de reactivo consumido.

Este método requiere una calibración muy exacta de la cantidad de reactivo presente en el impinger por lo que se hace necesario preparar varias series de impinger "blancos" unos para la toma de muestras y otros, que no



deberán utilizarse en campo, para la valoración del reactivo presente. Asimismo, tiene muy en cuenta la humedad presente en el ambiente, que se detecta por la presencia de agua condensada en el extremo del vial utilizado para la muestra.

Si es positiva la presencia de agua, varía la cantidad de muestra a evaporar, la cantidad de anhídrido acético a añadir y la cantidad de metanol en el que se redissuelve la muestra. Esta precaución es debida a la mayor solubilidad de la metoxifenil piperacina en agua que en tolueno y la presencia de agua condensada podría causar un falso resultado positivo si se analiza una alícuota de la muestra.

PUESTA A PUNTO DE UN NUEVO METODO DE ANALISIS DE ISOCIANATOS EN AIRE POR CLAR

A partir de los datos obtenidos en la bibliografía se puso a punto un método de análisis de isocianatos en el que se utiliza como solución absorbente una solución de 1-(2-Metoxifenil)piperacina y como sistema de detección de derivado ureico formado, el detector electroquímico.

La MFP es usada como reactivo electrogénico. Los derivados formados con todos los isocianatos son electroquímicamente activos y son oxidados por electrodos de carbón a un potencial de oxidación de +0,8 eV.

Además estos derivados presentan una fuerte absorción en la región ultravioleta, lo que permite disponer de una información adicional para la correcta identificación de los isocianatos y sus prepolímeros.

Para la preparación del método analítico, se han realizado pruebas sobre todos los parámetros implicados susceptibles de ser variados, a fin de conseguir el método más adecuado a las condiciones de nuestro equipo (ITB/2.87).

Simultáneamente a la obtención de un método analítico para la determinación de isocianatos en aire, se puso a punto la determinación de isocianatos en materias primas. (ITB/3.87).

Los parámetros que se han ido ensayando han sido los siguientes:

- *Columna.*
- *Eluyente: Proporción y flujo.*
- *Tratamiento de la muestra. Cantidad de inyección.*
- *Preparación solución absorbente.*
- *Preparación de derivados de isocianatos.*
- *Preparación de estándares de trabajo.*
- *Toma de muestras.*

Columna

Se realizaron pruebas con diferentes columnas del tipo de silica funcionalizada con grupos C₁₈.

La que resultó más eficaz para la resolución cromatográfica de los derivados ureicos de los isocianatos fue una columna metálica de 10 cm × 0,46 cm ØID, con partícula esférica de 5 µ de diámetro; Nucleosil C₁₈.

Eluyente

Se utiliza una mezcla de tampón de Acetato de Sodio, preparado con 5 gr en 600 ml de H₂O destilada y 400 ml de Acetonitrilo. El pH: 6 ajustado con ácido acético glacial.

El aumento de la proporción de Acetonitrilo a un 60% permite la elución más rápida de los derivados del MDI.

El flujo utilizado es de 1 ml por minuto. Se puede variar en función de la proporción del eluyente y si se quiere determinar uno o varios isocianatos a la vez. Así, para un análisis de TDI, el eluyente utilizado es de 40/60 de Acetonitrilo, Acetato de Sodio y el flujo 1,5 ml por minuto dando unos tiempos de retención promedio de 5 para el isómero 2,6 TDI y 7 para el 2,4 TDI. Un eluyente con 60% ACN y 40% Acetato de Sodio y flujo 1,5 ml/min da un tiempo de retención para el MDI de 3 min.

Tratamiento de la muestra

La muestra se recibe en el laboratorio contenida en un impinger con 10 ó 15 ml de solución absorbente. Puesto que el disolvente utilizado es tolueno, presenta problemas de evaporación por lo que deberá tenerse en cuenta cual es el volumen real en el que se contiene la muestra.

De ésta se toma una alícuota, generalmente 5 ml para evaporar el tolueno y redissolver en 0,5 ml de eluyente cromatográfico.

La muestra se debe acetilar antes de su inyección en el cromatógrafo por dos motivos: Por un lado evita las interferencias del pico del reactivo MFP con los picos de los derivados de los isocianatos que eluyen más rápido ya que evita la cola en el pico del reactivo, y por otra parte evita el envenenamiento del electrodo del detector por exceso del reactivo libre de MFP.

Esta acetilación se realiza mediante la incorporación de una cantidad determinada de anhídrido acético que puede hacerse antes de evaporar o después al redissolver la muestra con Acetonitrilo al 0,5% de anhídrido acético.

Las pruebas que se realizaron consistieron en la adición de diferentes cantidades de anhídrido acético a la muestra antes de su evaporación, llegando a la conclusión de que con 2 gotas era suficiente ya que con mayores cantidades no se apreciaba ninguna mejora en el cromatograma.

La redisolución se hace con acetonitrilo al 0,5% de anhídrido acético, si los patrones se preparan a partir del derivado del isocianato.



Si los patrones se preparan a partir de diluciones del isocianato en tolueno y en solución absorbente, con un tratamiento similar al de las muestras, las redisoluciones se hacen en el eluyente cromatográfico.

La cantidad inyectada es de 10 μ l. Se puede variar esta cantidad en función del límite de detección cromatográfico que se requiera.

Preparación de una solución absorbente

Se pesan 50 mg de MFP y se disuelven en 100 ml de tolueno. Una dilución 1:10 de esta solución permite obtener la solución absorbente 260 nM.

Preparación de los derivados de isocianatos

Se pesan 0,6 gr de MFP y se disuelven en 10 ml de tolueno. Se pesan 0,1 gr del isocianato y se disuelven así mismo en 10 ml de tolueno. Esta disolución en tolueno se añade gota a gota a la solución anterior mientras se agita continuamente en un agitador magnético. Se deja 24 horas para que se complete la reacción y se filtra con un sistema al vacío, con un filtro de teflón de 0,45 μ m de tamaño de poro.

Se obtiene así el derivado de cada uno de los isocianatos en forma de polvo blanco. Este derivado es insoluble en tolueno, pero soluble en metanol y acetonitrilo.

Preparación de las soluciones estándares de trabajo

Para la obtención de una recta de calibrado se preparan soluciones de trabajo a partir de una cantidad conocida de isocianato.

Estas soluciones se pueden preparar por dos métodos:

Método 1: Se pesa una cantidad del derivado obtenido de la forma que se ha descrito y se disuelve en acetoni-

trilo al 0,5% de anhídrido acético. A partir de ésta, se hacen las disoluciones necesarias para obtener las concentraciones de interés.

Método 2: Se pesa una cantidad de isocianato y se disuelve en tolueno. Se preparan sucesivas disoluciones hasta las concentraciones que sean de interés utilizando solución absorbente en vez de tolueno y se tratan igual que las muestras.

Se comprobó que los dos métodos dan resultados similares mediante la preparación de una solución de TDI en tolueno, de la cual se tomaron dos partes iguales y se trataron cada una por un método, haciendo las mismas diluciones para obtener las concentraciones de interés.

Toma de muestras

La toma de muestras reflejada en la bibliografía (6,7,8) se realiza con impinger y con volumen de 10 a 15 ml de solución absorbente. El volumen de aire muestreado que se recomienda, varía entre 10 litros para 10 min. de muestreo y 30 litros para 8 horas.

Debido a la evaporación del tolueno son más recomendables siempre tiempos de muestreo cortos. Si ésta tiene lugar, añadir más tolueno a lo largo del muestreo y anotar el volumen al final de la toma de muestra.

Se recomienda trasvasar la muestra a un vial con tapón de goma, para su transporte al laboratorio.

Se realizaron ensayos de campo durante la visita a dos empresas tomándose muestras ambientales dobles, unas por el método colorimétrico y otras por el nuevo método. Sin embargo, en una de ellas, la presencia de H_2O en los impinger provocó la inutilización de las muestras y en la otra, no se detectó la presencia de isocianatos.

CONCLUSIONES

Las ventajas que presenta la utilización del reactivo MFP frente al reactivo nitro, como son la estabilidad y la especificidad de la detección electroquímica, así como la posibilidad de poder comparar la respuesta de los derivados a los dos detectores, electroquímico y ultravioleta y poder establecer un índice característico de cada isocianato prepolímero, hace que sea favorable la implantación de este método de determinación de isocianatos por HPLC.

Por otro lado se hace necesario completar el trabajo realizado con la mejora de las condiciones de la toma de muestras y con pruebas mediante atmósferas controladas.

También se deberían realizar visitas de campo a diferentes empresas manipuladoras de isocianatos a fin de realizar ensayos en condiciones reales de toma de muestra.

BIBLIOGRAFIA

1. QUINTANA SAN JOSE, M. J. *Evaluación Ambiental de Isocianatos*. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. C.I.A.T. de Vizcaya.
2. **Método de Análisis: TDI en aire N° HA 2216**. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
3. **Método de Análisis HA 2803: MDI en aire**. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
4. **Informe Analítico: Propuesta de Método Analítico para la determinación en Aire de Hexametilén Diisocianato (HDI) por Cromatografía Líquida de Alta Resolución**. ITB/43.84. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
5. **Informe Analítico: Propuesta de Método Analítico para la determinación en aire 2,4 y 2,6 Toluendiisocianato (TDI) por Cromatografía Líquida de Alta Resolución**. ITB/14.84. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
6. WARWICK, C. J., BAGON, D. A. and PURNELL, C. J. *Application of Electrochemical Detection to the Measurement of Free Monomeric Aromatic and Aliphatic Isocyanates in Air by High-performance Liquid Chromatography*. *Analyst*, June 1981, 106, 676-685.
7. **Health and Safety Executive: Occupational Medicine and Hygiene Laboratory**. *Organic Isocyanates in Air*. MDHS-25. March 1983.
8. BAGON, A. A., WARWICK, C. J. and BROWN, R. H. *Evaluation of Total Isocyanates in Air Method Using 1-(2-Methoxyphenyl) piperazine and HPLC*. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45 (1): 39-43. 1984.
9. N.I.O.S.H. *Manual of Analytical Methods. Isocyanate Group. Method N° 5505*.
10. HAKES, D. C., JOHNSON, G. D. and MARHEVKA, J. S. *An Improved High Pressure Liquid Chromatographic Method for the Determination of Isocyanates Using "Nitro Reagent"*. *American Industrial Hygienists Association Journal*. 47 (3). 181-184. (1986).
11. **"Isocyanates Control Limit" The Safety Practitioner**. Enero 1983.
 ITB/1.87. **Modificación del método HA-2803 y a las propuestas de Métodos Analíticos ITB/14.84 e ITB/43.84**.
 ITB/2.87. **Propuesta de Método Analítico para la determinación del Grupo Isocianato en Aire por CLAR**.
 ITB/3.87. **Propuesta de Método Analítico para la Determinación de Isocianatos en materias primas por CLAR**.

