

Diisocyanates: nouveautés pour l'évaluation atmosphérique

AUTEURS :

M. Guillemot, C. Ravera, S. Melin, E. Pelletier, X. Simon, département Métrologie des polluants, INRS

EN RÉSUMÉ

Les diisocyanates entrent dans la fabrication d'un grand nombre de produits. Les procédés utilisés peuvent être plus ou moins émissifs. Or ces substances sont responsables, entre autres, d'asthmes professionnels particulièrement invalidants et certains d'entre eux sont classés cancérigène de catégorie 2. Les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) court terme et sur 8 heures actuelles sont susceptibles d'être révisées à la baisse. L'INRS a mis au point une méthode qui permet les prélèvements individuels à la fois sur la durée d'une tâche exposante, sur l'ensemble du poste de travail et répondant aux critères de l'évaluation des expositions professionnelles aux agents chimiques, y compris si les VLEP sont abaissées.

MOTS CLÉS

Métrologie / Agent chimique / Produit chimique / Risque chimique / Évaluation des risques / Valeur limite / Isocyanate

Les diisocyanates sont utilisés pour un grand nombre d'applications industrielles, avec des procédés plus ou moins dispersifs, notamment pour la fabrication de :

- mousses polyuréthanes (mousse souple et rigide);
- mousses d'assemblage (ex. panneaux isolants);
- noyaux de fonderie (coulée);
- matériaux de revêtement (peintures, laques, vernis);
- adhésifs et mastics;
- colles;
- élastomères;
- pré-polymères en synthèse chimique;
- plastiques techniques;
- fibres de polyuréthane/composites.

Les diisocyanates sont des composés organiques semi-volatils qui contiennent deux groupes fonctionnels de formule moléculaire $-N=C=O$. Ce sont des substances très réactives qui subissent des réactions exothermiques rapides

avec toutes sortes de substances organiques nucléophiles telles que les alcools, les thiols ou les amines. Les quatre diisocyanates les plus utilisés sont les 4,4'-MDI (4,4'-diisocyanate de diphenylméthane), 2,4-TDI, 2,6-TDI (diisocyanate de toluylène) et HDI (diisocyanate d'hexaméthylène) – représentant environ 94 % de la quantité totale d'isocyanates fabriquée ou importée en Europe [1].

Les diisocyanates sont les principaux agents chimiques responsables d'asthme en milieu professionnel [1]. Un certain nombre de maladies liées aux expositions professionnelles sont reconnues au titre du tableau n° 62 des maladies professionnelles (MP) pour le régime général de la Sécurité sociale et du tableau n° 43 pour le régime agricole. L'exposition chronique à de faibles concentrations peut être à l'origine d'un asthme professionnel, d'un déclin accéléré de la fonction respiratoire, de dermatites de

Diisocyanates: nouveautés pour l'évaluation atmosphérique

contact allergiques, de rhinites et de pneumopathies d'hypersensibilité. Aux fortes concentrations, des expositions sur de courtes durées peuvent causer des symptômes bronchopulmonaires (toux, dyspnée), oculaires (irritations) et neurologiques. L'exposition cutanée aux diisocyanates peut également provoquer de sévères irritations de la peau, des brûlures du deuxième degré et des dermatites. De plus, le déclenchement d'une sensibilisation bronchique peut être consécutif à un contact cutané [2, 3]. Après sensibilisation, toute exposition, même à des niveaux inférieurs aux valeurs limites d'exposition professionnelle, peut produire une réaction asthmatique.

Du fait de cette toxicité, des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) ont été établies en France par la circulaire du 5 mai 1986 (tableau I). Ces VLEP sont susceptibles d'être revues à la baisse. En effet, à l'issue de ses travaux d'expertise, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) a recommandé en 2019 pour le diisocyanate de toluylène (TDI) une valeur limite court terme VLEP-CT

de 9,4 µg/m³ et une VLEP-8h de 0,28 µg/m³ [4]. Dans le document de référence sur les restrictions liées à l'usage de diisocyanates, l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) considère qu'il est approprié de recommander des VLEP basées sur la concentration du groupe NCO et de l'appliquer à tous les diisocyanates [1]. En effet, le groupe NCO a clairement été établi par de nombreuses études comme étant à l'origine de la toxicité des isocyanates [5]. Un projet de texte est en cours d'adoption [6] au niveau européen. Il prévoit une VLEP-CT à 12 µgNCO/m³ et une VLEP-8h à 6 µgNCO/m³ avec une période transitoire jusqu'au 31 décembre 2028 (VLEP-CT à 20 µgNCO/m³ et VLEP-8h à 10 µgNCO/m³) pour tous les diisocyanates.

Il existe de nombreuses méthodes pour la mesure des concentrations de diisocyanates dans l'air des lieux de travail. Ces substances chimiques semi-volatiles sont susceptibles d'être présentes dans l'air simultanément sous forme gazeuse et particulaire. La méthode de prélèvement doit donc permettre de collecter les deux phases. De plus, la réactivité des diiso-

cyanates impose de les stabiliser chimiquement au moment du prélèvement par une réaction avec un agent dérivant déposé sur le support par imprégnation, de manière à les rendre non volatils et pour éviter toute réaction secondaire au cours du prélèvement. Le tableau II résume les méthodes actuelles répondant à ces critères avec leur(s) limitation(s) respective(s).

Aucune méthode ne convient à la fois pour le prélèvement individuel sur 15 minutes et 8 heures, permettant ainsi une évaluation des expositions professionnelles aux diisocyanates, par comparaison aux VLEP-CT et VLEP-8h.

Entre 1985 et 2022, 2 032 mesures de MDI et 1 554 de TDI ont été enregistrées dans la base de données Colchic (tableau III). Ces données montrent qu'un grand nombre de mesures est réalisé à point fixe, ce qui ne permet pas une évaluation satisfaisante des expositions professionnelles. Parmi les prélèvements individuels, respectivement 2 et 18 % des concentrations en MDI et TDI sont supérieures à la VLEP-8h.

↓ **Tableau I**

➤ **ABRÉVIATIONS, NUMÉRO CAS, VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE, 8H ET COURT-TERME, PRESSIONS DE VAPEUR ET TOXICITÉ DES PRINCIPAUX DIISOCYANATES**

Nom	Abréviation	Numéro CAS	VLEP-8h (µg/m ³)	VLEP-CT (sur 5 min) (µg/m ³)	Pression de vapeur Pa à 20 °C	Toxicité
4,4'-diisocyanate de diphénylméthane	MDI	101-68-8	100	200	<0,001	AR* ; C2**
Diisocyanate d'hexaméthylène	HDI	822-06-0	75	150	0,7	AR
Diisocyanate de toluylène	TDI	26471-62-5	80	160	1,3 à 2	AR* ; C2**

*risque d'allergie respiratoire

**substance classée cancérigène de catégorie 2 selon le règlement CLP

↓ **Tableau II**

> **MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT DES DIISOCYANATES DANS L'AIR ET PROTOCOLES CORRESPONDANTS**

Méthode	Dérivant utilisé	Limitation	Protocoles publiés
Barboteur suivi d'un filtre de fibres de verre imprégné	MPP ¹ dans le toluène	Le barboteur n'est pas recommandé pour le prélèvement individuel	ISO 16702 (2007) [7] HSE-MDHS 25/4 (2014) [8]
	MAP ² dans du benzoate de méthyle		NIOSH 5525 (2003) [9]
Barboteur suivi d'un filtre de fibres de verre non imprégné	DBA ³ dans le toluène		ISO 17734-2 (2013) [10]
Barboteur	MPP, MAP ou réactif nitré ⁴	Les particules de moins de 2 µm ne sont pas prélevées par le barboteur seul Le barboteur n'est pas recommandé pour le prélèvement individuel	NIOSH 5521 (1994) [11] NIOSH 5525 (2003) [9] INSHT MTA/MA - 034/A95 (1995) [12] MAK HDI TDI (1985) [13]
1 ou 2 filtre(s) imprégné(s) en série	MPP ou PP ⁵	Les particules de plus de 2 µm ne sont pas prélevées La quantité de réactif et la présence d'interférents potentiels limitent le temps de prélèvement	IFA 7670 (2020) [14] MAK Diisocyanate (2006) [15] INRS MétroPol 245; 246; 249; 250 (2017) [16 à 19] ISO 14382 [20] FD ISO/TR 17737 [21] OSHA 5002 (2021) [22]
Filtre PTFE ⁶ suivi d'un filtre en fibres de verre imprégné en cassette fermée ou IOM	MAMA ⁷ ou MAP	Le filtre de PTFE doit être désorbé dans une solution de MAMA/toluène immédiatement après le prélèvement	ISO 17736 (2010) [23] ISO 17735 (2019) [24] NIOSH 5525 (2003) [9] IRSST 376 [25]
Tube "Dénudeur" imprégné terminé par un filtre en fibres de verre imprégnées	DBA	La fraction prélevée à l'aide de ce dispositif est inconnue (orifice d'entrée d'un diamètre de 8 mm et débit de 0,2 L.min ⁻¹).	ISO 17734-1 (2013) [26]

1: 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine

2: 1-(9-anthracénylméthyl)pipérazine

3: Dibutylamine

4: N-[(4-nitrophényl)méthyl]propylamine

5: 1-(2-pyridyl)pipérazine

6: Polytétrafluoroéthylène

7: 9-(méthylaminométhyl)-anthracène

↓ **Tableau III**

> **DONNÉES STATISTIQUES SUR LES MESURES DE MDI ET TDI EN ENTREPRISE EXTRAITES DE LA BASE COLCHIC**

	MDI	TDI
Nombre de mesures	2 032	1 554
% Prélèvements en ambiance	61	49
% Prélèvements individuels	34	48
% Barboteur	75	19
% Filtres imprégnés	22	80

MÉTHODE

L'INRS a mené une étude de 2018 à 2022 afin de proposer une méthode qui permet les prélèvements individuels à la fois sur la durée d'une tâche exposante, sur l'ensemble du poste de travail et répondant aux critères de l'évaluation des expositions professionnelles aux agents chimiques. Compte-tenu du caractère allergisant des diisocyanates

d'intérêt et du classement cancérigène de catégorie 2 pour deux d'entre eux (MDI et TDI), le principe Alara¹ s'applique. La méthode doit par conséquent être assez sensible pour détecter de très faibles concentrations de diisocyanates dans l'air et anticiper une baisse des VLEP.

1. Aussi bas que raisonnablement possible

Diisocyanates: nouveautés pour l'évaluation atmosphérique

Le dispositif de prélèvement validé dans le cadre de cette étude est le CIP 10-I équipé du sélecteur de la fraction inhalable et d'une mousse imprégnée. Pour évaluer les performances du CIP 10-I pour le prélèvement des particules de diisocyanates, il est nécessaire de connaître la granulométrie des particules d'isocyanates susceptibles d'être présentes en entreprise et l'efficacité de prélèvement du dispositif sur cette fraction granulométrique. Il existe peu d'information dans la littérature sur la granulométrie des particules de diisocyanates en entreprise. Afin de renseigner les tailles de particules de diisocyanates effectivement présentes dans l'air des lieux de travail, des campagnes de prélèvements ont été conduites dans plusieurs entreprises de manière à couvrir différents procédés ainsi que les 4 diisocyanates d'intérêt, le MDI, les 2,4 et 2,6-TDI et le HDI.

Simultanément, les performances du CIP 10-I ont été comparées à celles de deux autres dispositifs – le filtre imprégné en cassette de prélèvement et le dénudeur (photo 1) – lors de prélèvements à point fixe, en ambiance, à proximité du point d'émission et de prélèvements individuels (photo 2). Compte-tenu du

risque d'exposition aux vapeurs de toluène et du risque de bris de verre, le barboteur n'a pas été inclus dans cette comparaison.

ÉVALUATION DES PERFORMANCES DU CIP 10-I

PULVÉRISATION DE PEINTURES CONTENANT DU HDI

Des prélèvements individuels (PI) et en ambiance (PA) ont été réalisés dans deux entreprises (Ent. n° 1 et Ent. n° 2) lors de la pulvérisation de peintures contenant du HDI.

La figure 1 compare les concentrations de HDI mesurées sur CIP 10-I et sur cassette, sur un poste et une durée de prélèvement identiques. Chaque point correspond à un couple de prélèvements, sur cassette et sur CIP 10-I, réalisé en même temps et au même endroit, où la concentration mesurée à l'aide du CIP 10-I est reportée sur l'axe des ordonnées et celles mesurées à l'aide de la cassette sur l'axe

des abscisses. Lorsque la concentration mesurée sur le CIP 10-I est supérieure à celle dosée sur la cassette, le point est au-dessus de la droite en pointillés verts. Dans le cas inverse, le point est en-dessous de cette droite.

Pour la majorité des prélèvements, les concentrations mesurées sur CIP 10-I sont plus élevées que celles obtenues sur la cassette. Dans de nombreux cas, le CIP 10-I permet, grâce à une meilleure efficacité de prélèvement et à son débit plus élevé, de détecter et de quantifier le HDI alors qu'il n'est pas dosé sur la cassette : il s'agit des points situés sur l'axe des ordonnées. La cassette seule n'aurait pas permis, dans ces situations, d'évaluer l'exposition des salariés au HDI, donnant lieu à des faux négatifs.

La figure 2 compare également les résultats obtenus lors de prélèvements individuels sur CIP 10-I et dénudeur, dans l'entreprise n° 2, sur un poste et une durée de prélèvement identiques. Toutes les concentrations de HDI mesurées sur CIP 10-I sont supérieures aux concentrations sur dénudeur. Ce dispositif sous-estime fortement

Photo 1: Photographie du CIP 10-I (a), d'une cassette (b) et du dénudeur (c)

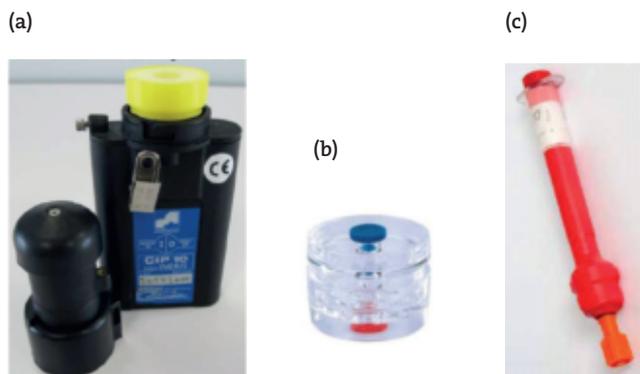


Photo 2: Positionnement des dispositifs de prélèvement sur l'opérateur

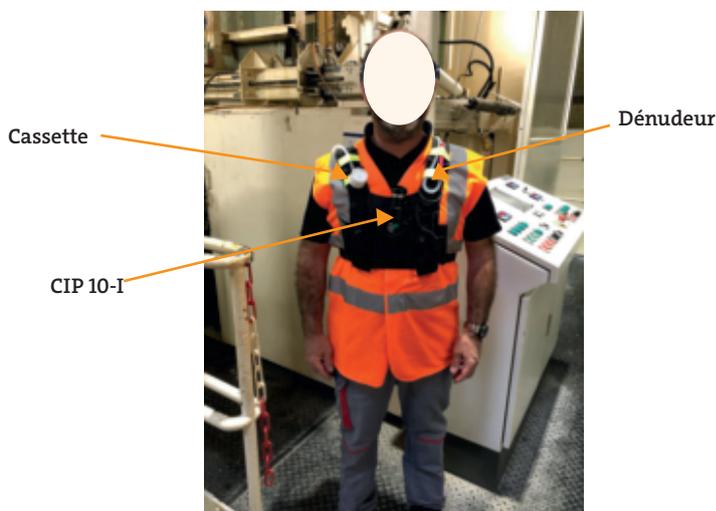
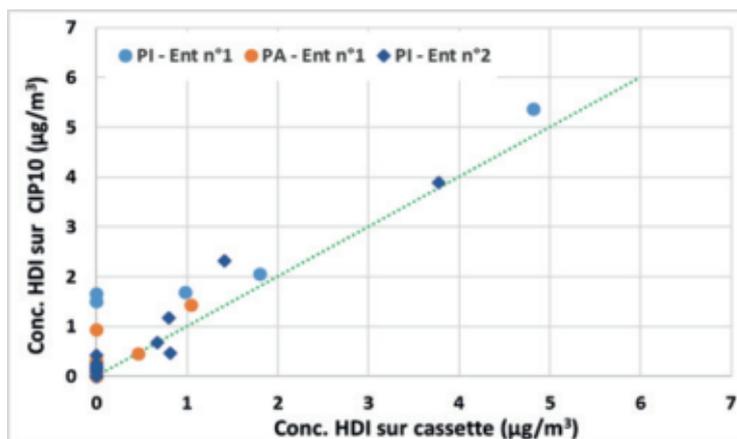


Figure 1 : Comparaison des concentrations de HDI sur CIP 10-I vs cassette



les concentrations en HDI, d'autant plus lorsqu'elles sont élevées. Ce biais est probablement dû à l'incompatibilité de ce dispositif pour le prélèvement de particules dans l'air.

FABRICATION DE MOUSSE POLYURÉTHANE À BASE DE TDI

Des prélèvements individuels (PI), en ambiance (PA) et à la source (PS) ont été réalisés dans une entreprise de fabrication de mousse polyuréthane à base d'un mélange de 2,4-TDI et 2,6-TDI, utilisée dans les matelas. La **figure 3** compare les concentrations de TDI mesurées sur CIP 10-I et sur cassette, sur un poste et une durée de prélèvement identique. Aux faibles concentrations, inférieures à 20 µg/m³, les performances du CIP 10-I sont équivalentes à celles de la cassette (points situés sur la droite en pointillés verts). Aux fortes concentrations, le CIP 10-I prélève plus de diisocyanates que la cassette (points situés au-dessus de la droite en pointillés verts). Il peut, par conséquent, être considéré comme plus performant que la cassette.

La **figure 4** compare les concentrations de TDI mesurées lors des prélèvements individuels réalisés sur CIP 10-I et dénudeur.

Les concentrations de TDI prélevées sur le CIP 10-I sont, dans la grande majorité des cas, très supérieures à celles mesurées par le dénudeur.

CONCLUSION

Les différentes campagnes de prélèvements des diisocyanates en entreprise ont permis d'acquérir des informations très intéressantes sur la distribution granulométrique des diisocyanates dans l'air des lieux de travail. Ces données ne

Figure 2 : Comparaison des concentrations de HDI sur CIP 10-I vs dénudeur – Ent. n° 2 - PI

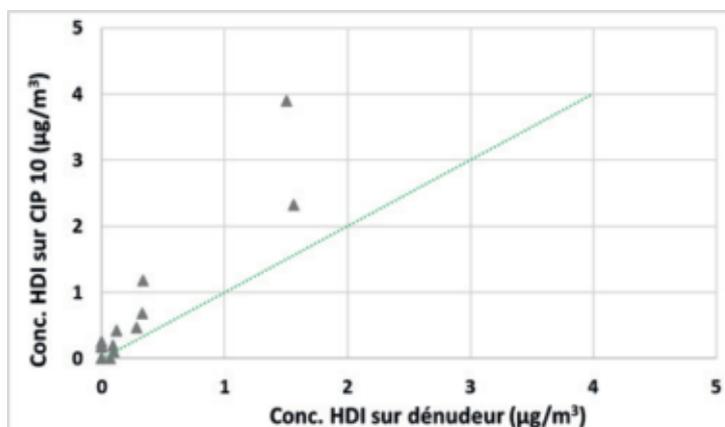


Figure 3 : Comparaison des concentrations de TDI sur CIP 10-I vs cassette

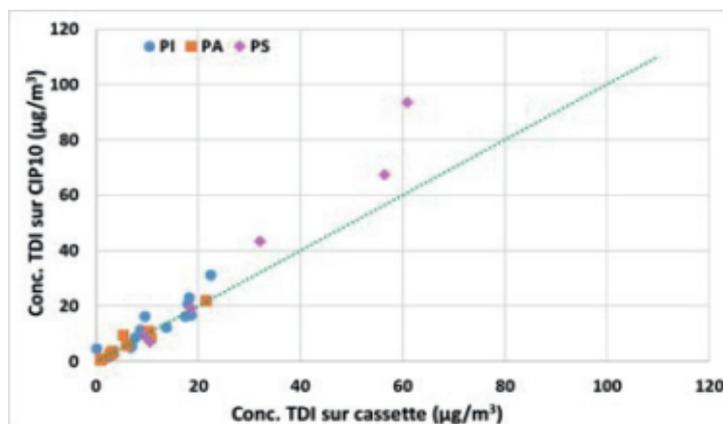
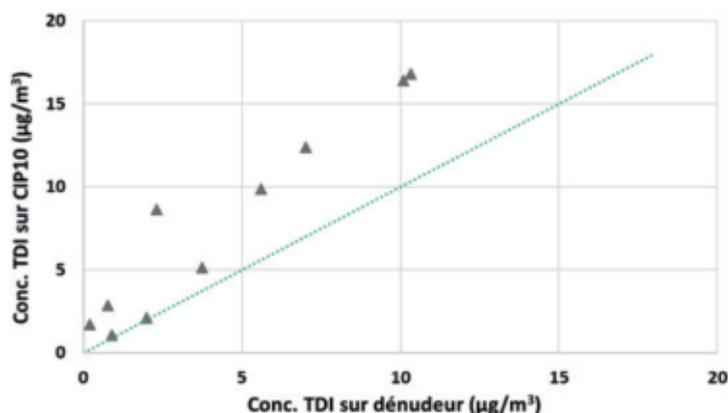


Figure 4 : Comparaison des concentrations de TDI sur CIP 10-I vs dénudeur



Diisocyanates: nouveautés pour l'évaluation atmosphérique

sont pas exhaustives mais elles ont permis de proposer un dispositif de prélèvement alternatif à la cassette et au barboteur, le CIP 10-I, dont l'efficacité de collecte est connue et supérieure à 90 % sur les fractions granulométriques d'intérêt.

Les prélèvements en entreprise ont montré que le dénudeur sous-estime les concentrations en TDI et en HDI, ce qui représente un risque avéré de sous-évaluation des expositions professionnelles aux diisocyanates et donc un risque pour la santé des salariés. Aucune évaluation de son efficacité de collecte des particules n'a été menée par le fabricant et, compte-tenu de son faible débit de prélèvement,

il est fort probable que la fraction particulière soit sous-estimée par ce dispositif.

Les différentes mesures réalisées en entreprise ont également montré que les performances du CIP 10-I sont supérieures à celles de la cassette sur des temps longs de prélèvement et pour de fortes concentrations en diisocyanates. Enfin, le débit de prélèvement du CIP 10-I permet d'atteindre une meilleure sensibilité et par conséquent de détecter et de quantifier les diisocyanates alors qu'ils ne l'auraient pas été avec la cassette seule.

La validation complète du prélèvement des 2,4-TDI, 2,6-TDI et HDI sur le CIP 10-I a été réalisée au labora-

toire, donnant lieu à la création de deux nouvelles fiches MétroPol [27, 28] à destination des préleveurs en entreprise permettant une meilleure évaluation des expositions professionnelles à ces trois substances, pour des prélèvements court terme et sur 8 heures (avec deux prélèvements de 4 heures). Les performances du CIP 10-I sont compatibles avec un abaissement des VLEP-8h et VLEP-CT.

POINTS À RETENIR

- Les diisocyanates sont des substances très largement utilisées.
- Ils présentent de nombreux risques pour la santé, notamment la survenue d'asthme.
- Ces substances semi-volatiles sont susceptibles d'être présentes dans l'air, simultanément sous forme particulaire et sous forme gazeuse.
- Un dispositif de prélèvement individuel sans risque pour le salarié, alternatif à la cassette et au barboteur, a été mis au point : le CIP 10-I, équipé d'une mousse imprégnée.
- Le dispositif CIP 10-I permet des mesures sur des temps courts et des temps longs.
- Le CIP 10-I permet des mesurages à des niveaux compatibles avec un abaissement des valeurs limites d'exposition professionnelle des diisocyanates.

BIBLIOGRAPHIE

1 | Annex 1 in support of the Committee for Risk Assessment (RAC) for evaluation of limit values for diisocyanates at the workplace. ECHA/RAC/A77-O-0000006826-64-01/E. 11 june 2020. ECHA, 2020 (<https://echa.europa.eu/fr/oels-activity-list/-/substance-rev/41207/>)

term?_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_SEARCH_CRITERIA_NAME=Diisocyanates&_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_SEARCH_CRITERIA_EC_NUMBER=-).

2 | IM-SAROEUN C, HASNI-

PICHARD H, LAUZIER F - Exposition percutanée aux agents chimiques. Résultats d'une étude sur la méthodologie d'évaluation et les pratiques de terrain. Études et enquêtes TF 162. *Doc Méd Trav.* 2007; 111: 349-64.

3 | MAÎTRE A, PERDRIX A -

Isocyanates. Encyclopédie médico-chirurgicale. Toxicologie, pathologie professionnelle 16-541-A-10. Paris : Éditions scientifiques et médicales Elsevier ; 2004 : 5 p.

4 | Expert appraisal on recommending occupational exposure limits for chemical

- agents - Assessment of health effects and methods for the measurement of exposure levels in workplace atmospheres for Toluene diisocyanate mixed isomers (TDI) CAS N° 26471-62-5. Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES), 2019 (<https://www.anses.fr/fr/content/expert-appraisal-recommending-occupational-exposure-limits-chemical-agents-assessment-health>).
- 5 | VANDENPLAS O, CARTIER A, LESAGE J, PERRAULT G ET AL.** - Occupational asthma caused by a prepolymer but not the monomer of toluene diisocyanate (TDI). *J Allergy Clin Immunol.* 1992; 89 (6): 1183-88.
- 6 | P9_TA(2024)0066.** Valeurs limites pour le plomb, ses composés inorganiques et les diisocyanates. Résolution législative du Parlement européen du 7 février 2024 relatif à la proposition de directive du Parlement européen et du Conseil modifiant la directive 98/24/CE du Conseil et la directive 2004/37/CE du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne les valeurs limites pour le plomb, ses composés inorganiques et les diisocyanates (COM(2023)0071 – C9-0022/2023 – 2023/0033(COD)). Parlement européen, 2024 (https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-9-2024-0066_FR.pdf).
- 7 |** Qualité de l'air des lieux de travail. Dosage des groupements isocyanates organiques totaux dans l'air par dérivation avec la 1-(2-méthoxyphényl)piperazine et par chromatographie en phase liquide. Norme française homologuée NF ISO 16702:2007(F). La Plaine Saint-Denis: Association française de normalisation (AFNOR); 2007: 37 p.
- 8 |** HSE MDHS25/4 Organic isocyanates in air: Laboratory method with derivatisation in situ either on treated glass fibre filters or in solution using impingers with a treated back-up filter in series, followed by high-performance liquid chromatography analysis. Health and Safety Executive (HSE), 2014 (<https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/>).
- 9 |** Isocyanates Total (MAP): Method 5525. In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 2003 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/default.html>).
- 10 |** Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry. Part 2: Amines and aminoisocyanates using dibutylamine and ethyl chloroformate derivatives. Norme ISO 17734-2:2013(E). Geneva: International Organization for Standardization (ISO); 2013.
- 11 |** Isocyanates, Monomeric: Method 5521. In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/default.html>).
- 12 |** Determinación de isocianatos orgánicos (2,6 y 2,4-toluen-diisocianato, hexametilendiisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato) en aire. Método de derivación y doble detección ultravioleta y electroquímica/ Cromatografía líquida de alta resolución. MTA/MA-034/A95. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales Espana, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) (https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_034_A95.pdf/ac32da34-8486-41ed-a360-5130dca3c133).
- 13 | TIESLER A, EBEN A -** Hexamethylene diisocyanate (HDI), 2,4- and 2,6-Toluylene diisocyanate (TDI; toluene-2,4- and 2,6-diisocyanate). December 1985. In: The MAK-collection for Occupational Health and Safety. Part III: Air Monitoring Methods. Volume 1. Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH Verlag; 2012: 67-83, 320 p.
- 14 |** IFA 7670 - Kennzahl 7670: Isocyanate – IFA Arbeitsmappe Messung von Gafahrstoffen 43. Lfg. XI/09 – Hrsg: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin - Erich Schmidt Verlag, BerlinHeckmann P, Witzler K – Isocyanate. Monomere Diisocyanate, Totalkonzentration reaktiver Isocyanatgruppen (TRIG) und Polyisocyanatgehalt. Kennzahl 7670. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), 2020 (https://www.ifa-arbeitsmappedigital.de/IFA-AM_7670).
- 15 | PANNWITZ KH -** Diisocyanates (2,4-toluene-, 2,6-toluene-, 4,4'-methylene diphenyl-, isophorone-, 1,5-naphthylene-, 1,6-hexamethylene diisocyanate). Method number 1. February 2006. In: The MAK-collection for Occupational Health and Safety. Part III: Air Monitoring Methods. Volume 11. Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH Verlag; 2009: 71-88, 320 p.
- 16 |** 2,4-TDI (TDI 2,4). M-245. In: MétroPol. INRS, 2017 (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).
- 17 |** 2,4-TDI (TDI 2,4). M-246. In: MétroPol. INRS, 2017 (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).
- 18 |** 2,6-TDI (TDI 2,6). M-249. In: MétroPol. INRS, 2016 (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).
- 19 |** 2,6-TDI (TDI 2,6). M-250. In: MétroPol. INRS, 2017 (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).
- 20 |** Workplace atmospheres. Determination of toluene diisocyanate vapours using 1-(2-pyridyl)piperazine-coated glass fibre filters and analysis by high performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detectors. Norme ISO 14382:2012(E). Geneva: International Organization for Standardization (ISO); 2012.
- 21 |** Atmosphères des lieux de travail. Lignes directrices pour la sélection des méthodes analytiques d'échantillonnage et d'analyse des isocyanates dans l'air. Norme internationale ISO/TR 17737. Juin 2013. La Plaine Saint-Denis: Association française de normalisation (AFNOR); 2013: 18 p.
- 22 |** Organic Vapor Sampling Group 3 (OVSG-3) - Diisocyanate Analytes Collected on Coated Glass Fiber Filters. Method

Diisocyanates: nouveautés pour l'évaluation atmosphérique

BIBLIOGRAPHIE (suite)

n° 5002. In: Sampling and Analytical Methods. Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 2021 (<https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osh-5002.pdf>).

23 | Workplace air quality. Determination of isocyanate in air using a double-filter sampling device and analysis by high pressure liquid chromatography. Norme ISO 17736:2010(E). Geneva :

International Organization for Standardization (ISO); 2010.

24 | Workplace atmospheres. Determination of total isocyanate groups in air using 1-(9-anthracenylmethyl) piperazine (MAP) reagent and liquid chromatography. Norme ISO 17735-2:2019(E). Geneva : International Organization for Standardization (ISO); 2019 : 40 p.

25 | Toluene diisocyanate (TDI) (isomers mixture). Method 376.

IRSST (<https://www.irsst.qc.ca/en/laboratories/analysis/air-contaminants/substance/i/334>).

26 | Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry. Part 1: Isocyanates using dibutylamine derivatives. Norme ISO 17734-1:2013(E). Geneva : International Organization for Standardization (ISO); 2013.

27 | HDI. M-451. In: MétroPol. INRS, 2024 ([https://www.inrs.](https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html)

[fr/publications/bdd/metropol.html](https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html)).

28 | TDI (2,4 et 2,6). M-452. In: MétroPol. INRS, 2024 (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).