

Notes techniques

MESURE DE LA TAILLE DE NANOPARTICULES: RETOUR SUR UNE COMPARAISON INTERLABORATOIRES ET INTERTECHNIQUES

Une campagne d'intercomparaison de techniques permettant la détermination de la taille de nanoparticules a été menée en 2018. Cet article présente la démarche mise en place, une synthèse de quelques résultats et apporte des premiers éléments quant à la fiabilité de différentes techniques. Ces données devraient permettre de proposer des recommandations relatives au choix et à la mise en œuvre de techniques de mesure pour la caractérisation des échantillons de nanomatériaux.

GEORGES FAVRE, NICOLAS FELTIN
Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE)

SÉBASTIEN BAU
INRS, département Métrologie des polluants

Caractérisation des nanoparticules

Depuis la fin des années 1990, les nanomatériaux sont envisagés pour des applications potentielles de plus en plus nombreuses dans quasiment tous les secteurs industriels (santé, énergie, pharmacie, cosmétique, bâtiment etc.). Cette diversité d'applications implique, de fait, une probable augmentation du nombre de travailleurs potentiellement exposés à des nano-objets de toutes nature, taille, forme, composition chimique, d'autant que des situations d'exposition peuvent être rencontrées sur l'ensemble du cycle de vie des produits (fabrication, utilisation, traitement des déchets). Selon le dernier bilan de la déclaration obligatoire R-Nano, près de 400 000 tonnes de nanomatériaux ont été produits ou importés en France en 2019¹, la part de la production étant de l'ordre de 70%.

Par ailleurs, des particules de taille nanométrique peuvent également être émises par des procédés, qu'ils soient innovants tels que la fabrication additive [1], ou plus courants tels que le soudage ou la projection thermique [2]. L'ensemble de ces particules nanométriques est désigné par l'acronyme NOAA (Nano-objets, leurs agglomérats et agrégats) et il est légitime de penser que leur présence en milieu de travail est ubiquitaire.

Pour les NOAA comme pour tout agent chimique, une gestion responsable des risques professionnels

repose notamment sur le repérage et l'identification des agents manipulés et des situations de travail potentiellement exposantes [3]. La classification correcte d'une substance chimique dans la catégorie des nanomatériaux est ainsi capitale, pour répondre aux exigences réglementaires en vigueur aux niveaux français ou européen², mais aussi pour mettre en œuvre les dispositions de gestion des risques adaptées. Celles-ci passent par la caractérisation de la taille des particules constitutives, étant donné que la définition des nanomatériaux retenue par la Commission européenne en 2011³ se base uniquement sur ce critère de référence: « *On entend par nanomatériau, un matériau [...] dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique en taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.* »

Si cette étape d'identification des nanomatériaux est encore aujourd'hui d'actualité [4, 5], elle est principalement contrariée par le fait que les méthodes et protocoles analytiques et l'analyse des données ne sont pas nécessairement accessibles aux acteurs de la prévention. Par conséquent, il demeure difficile de quantifier le nombre de travailleurs concernés par des expositions à des NOAA.

Parmi les nombreux paramètres pouvant être impliqués dans la caractérisation des expositions, la taille des particules vient ainsi en complément de la

RÉSUMÉ

En 2018, une campagne d'inter-comparaison de techniques permettant la détermination de la taille de nanoparticules a été mise en place par le Club nanométrie (Cf. Encadré 2). Ce type d'exercice interlaboratoires s'inscrit dans un contexte d'évaluation des performances métrologiques de méthodes de mesure utilisées pour la caractérisation de nanoparticules, en lien avec des problématiques réglementaires, d'évaluation et de gestion des risques, de contrôle

qualité... L'objectif est de déterminer des gammes d'applications et faire des recommandations auprès des utilisateurs. L'intercomparaison a porté sur quatre échantillons de nanoparticules. Trente-six partenaires au niveau national ont participé, selon dix techniques de mesure différentes, réparties en quatre sous-familles (techniques de mesure d'ensemble, intégrales, séparatives ou individuelles). Le LNE a fourni à l'ensemble des

participants les échantillons et l'INRS a apporté une contribution à six techniques de mesure. Cet article présente une partie des résultats obtenus. Les mesures issues de techniques par microscopie électronique, souvent considérées comme des références, sont mises en regard des mesures réalisées en phase aérosol. Les données produites avec la méthode par adsorption de gaz pour l'identification des nanomatériaux en poudre, sont également présentées et discutées.

Measurement of nanoparticle size: feedback on an inter-laboratory and inter-technique comparison

In 2018, an inter-laboratory comparison of techniques for determining the size of nanoparticles was set up by the nanometrology club (See Box 2). This type of inter-laboratory exercise is part of a context to evaluate the metrological performance of the measurement methods used for characterising nanoparticles, in connection with regulatory, risk assessment and management, quality

control issues, etc. The goal is to determine areas of application and make recommendations to users. The inter-comparison covered four nanoparticle samples. Thirty-six partners nationwide took part, using ten different measurement techniques, broken down into four sub-families (overall, integral, separative and individual measurement techniques). The national metrology laboratory (LNR) supplied samples to

all participants and INRS contributed to six measurement techniques. This article presents a part of the results obtained. The measurements resulting from electronic microscopy techniques, often considered as references, are compared to the measurements performed in aerosol phase. The data produced through the gas adsorption method for identifying nano-powders are also presented and discussed.

concentration massique, qui demeure une grandeur incontournable pour l'évaluation des expositions aux substances chimiques, et également, dans une majorité de situations, à la composition chimique. D'un point de vue de la caractérisation des expositions, la taille des NOAA compte en effet parmi les déterminants du lieu de dépôt dans l'appareil respiratoire et constitue également une donnée d'entrée lorsqu'on souhaite transposer les résultats des mesures d'exposition en termes de « dose » au poumon. Pour ces raisons, mesurer la taille des NOAA fait partie du niveau dit « expert » des préconisations émises par l'INRS [6] concernant la caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux. Enfin, sur le plan de la prévention, la connaissance de la taille des particules est déterminante pour dimensionner des éléments de protection collective (captage, filtration, etc.) ou préjuger des possibilités de transfert dans l'espace des locaux. Or, la mesure reproductible et exacte de la taille des NOAA est un défi souvent difficile à relever,

car un grand nombre de techniques d'analyse sont disponibles sur le marché (Cf. Encadré 1) et des protocoles harmonisés rarement disponibles. La reproductibilité des mesures d'un laboratoire à l'autre n'est ainsi pas acquise naturellement. Pour tenter de pallier les difficultés liées à la mesure en tant que telle, le JRC (*Joint Research Center*) a formulé en 2019 des recommandations pratiques pour caractériser ces matériaux [7], préconisant une méthodologie à deux niveaux (méthodes dites de *screening* et de confirmation). Les principales limitations de chaque technique y sont également documentées, afin de pouvoir écarter les approches qui ne seraient pas adaptées aux spécificités des substances à caractériser. Ainsi, le meilleur moyen de prendre conscience de la valeur vraie d'une mesure est de la comparer avec celles obtenues par d'autres techniques ou d'autres opérateurs. Pour cette raison, un essai interlaboratoires et intertechniques portant sur la détermination de la taille de nanoparticules a été organisé en 2018 par le Club nanométrie (Cf. Encadré 2). Ce type d'exercice s'inscrit dans le contexte de l'évaluation



ENCADRÉ 1

FAMILLES DE TECHNIQUES DE MESURE

De nombreuses techniques de mesures permettent de déterminer la taille et/ou la distribution en taille d'une population de NOAA.

Elles peuvent être distinguées selon deux catégories:

- la première regroupe les méthodes dites directes, pour lesquelles les mesures sont directement traçables au Système international d'unités de mesures (SI). Il s'agit des techniques de microscopie fondées sur l'observation et pour lesquelles la grandeur mesurée est directement le diamètre géométrique des particules;
- la seconde catégorie est composée de techniques indirectes dont la mesure de taille est issue d'un modèle ou d'une relation mathématique qui transforme un paramètre physique spécifique à chaque technique en un

diamètre équivalent (c'est-à-dire le diamètre d'une sphère ayant la même propriété que la particule de forme complexe) qu'il est parfois difficile de relier au diamètre géométrique de la particule.

Chaque technique est fondée sur un principe physique qui lui est propre et la manière dont le poids des fractions individuelles est déterminé permet de définir quatre familles distinctes:

- les méthodes de comptage (directes/indirectes) mesurent des propriétés dimensionnelles de particules au niveau individuel. Les particules sont mesurées une à une et la technique permet de construire directement un histogramme de distribution du nombre de particules en fonction de leur taille;
- les méthodes de fractionnement (indirectes/directes), au sein

desquelles une force ou un processus est mis en œuvre afin de séparer les particules selon leur taille; les populations séparées sont ensuite mesurées (différents détecteurs peuvent être utilisés) et quantifiées afin de construire un histogramme de distribution de taille;

- les méthodes d'ensemble (indirectes) mesurent le spectre ou la réponse d'un ensemble représentatif d'un système plus global. La distribution en taille est extraite du signal combiné de l'ensemble de toutes les particules;
- les méthodes intégrales (indirectes) mesurent uniquement une réponse intégrale (moyenne) d'un système de particules et ne permettent pas - en principe - de déterminer la distribution de taille de ces particules.

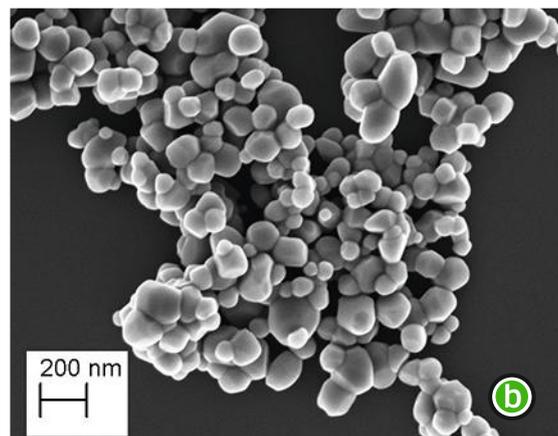
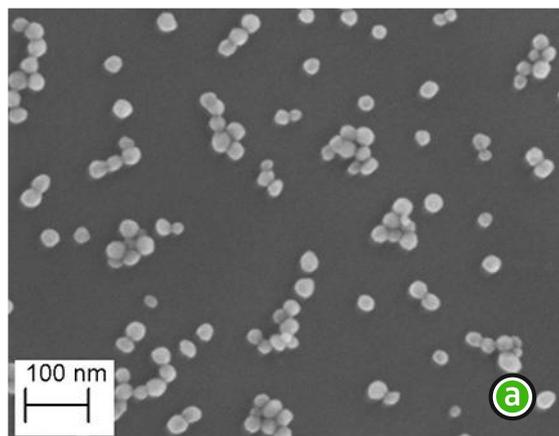
des performances métrologiques de méthodes de mesure des nano-objets, en lien avec des problématiques diverses (évaluation des risques, aspects réglementaires, contrôle qualité...). L'objectif est *in fine* de pouvoir déterminer des gammes d'applications pour chacune d'elles et d'émettre des recommandations de bons usages auprès des utilisateurs.

La caractérisation de la taille des particules constituant un échantillon fait appel, rigoureusement, à la détermination de la distribution en taille des particules, c'est-à-dire la quantité de particules en fonction de leur diamètre, représentée le plus souvent sous la forme d'histogramme par classes de diamètres. Une distribution granulométrique peut

alors être décrite par différents descripteurs (taille moyenne, médiane, etc.). À noter que les méthodes dites intégrales (Cf. Encadré 1) ne permettent pas de mesurer la distribution, conduisant à la seule taille moyenne des particules composant l'échantillon. Dans le cadre de cet exercice d'intercomparaison, la grandeur retenue est le diamètre modal de la distribution des particules, qui se définit par la taille (ou la classe de tailles) la plus fréquemment observée dans l'échantillon à caractériser.

Dans cet article, les mesures issues de techniques par microscopie électronique, souvent considérées comme des références, sont mises en regard des mesures réalisées en spectrométrie aérosol,

FIGURE 1 → Exemples d'images en microscopie électronique à balayage (SEM) d'échantillons mesurés dans le cadre de cette comparaison intertechniques de mesure dimensionnelle de nanoparticules: a) nanoparticules de silice de référence FD-304 et b) nanoparticules de TiO₂ issues d'un colorant alimentaire (E171).



MÉTHODE	TECHNIQUE	ACCÈS À LA TAILLE DES NANOPARTICULES CONSTITUTIVES	PRINCIPE DE LA MESURE
Comptage	Microscopie électronique à balayage (SEM)	oui	Production d'images de NOAA en utilisant le principe des interactions électrons-matière en mode balayage
	Microscopie à force atomique (AFM)	non	Production d'images à partir de la mise en interaction d'une sonde locale avec la surface d'un échantillon afin d'en visualiser la topographie
	Microscopie électronique à transmission (TEM)	oui	Production d'images en haute résolution de NOAA en utilisant le principe des interactions électrons-matière en mode transmission
	Spectrométrie de masse à source plasma en mode comptage individuel (sp ICP-MS)	non	Spectrométrie de masse capable de déterminer la taille et la concentration de NOAA métalliques pour des concentrations très faibles à partir de mesures de quantité de matière et certaines hypothèses
Fractionnement	Fractionnement par couplage flux force (A4F)	non	Technique de séparation et de caractérisation dimensionnelle grâce à l'application d'un champ externe dans un canal d'écoulement sur une suspension liquide contenant des NOAA
	Spectrométrie de mobilité électrique différentielle (SMPS)	non	Sélection séquentielle d'une classe de particules aéroportées dans un champ électrique et comptage subséquent
Technique d'ensemble	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	non	Mesure du diamètre hydrodynamique grâce à l'analyse des fluctuations de l'intensité diffusée de la lumière au travers d'une suspension de NOAA
	Diffusion statique de la lumière multiangles (SMLS)	non	Mesure de l'intensité de la lumière transmise et rétrodiffusée d'une suspension de NOAA
	Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)	oui	Mesure de l'intensité des rayons X diffusés par un échantillon de NOAA en fonction de l'angle de diffusion
Intégrale	Physisorption de gaz (BET)	non	Mesure de surface spécifique fondée sur la méthode BET par adsorption de molécules de gaz à la surface d'un solide

← **TABLEAU 1**
Techniques mises en œuvre dans le cadre de l'exercice de comparaison intertechniques de mesures dimensionnelles de NOAA organisé par le Club nanométrie.

couramment mises en œuvre dans le cadre de la caractérisation des émissions des procédés et des expositions professionnelles [8]. Compte tenu de la démocratisation de la méthode par adsorption de gaz (BET) pour l'identification des nanomatériaux en poudre, les données produites avec cette technique d'analyse sont également présentées et discutées.

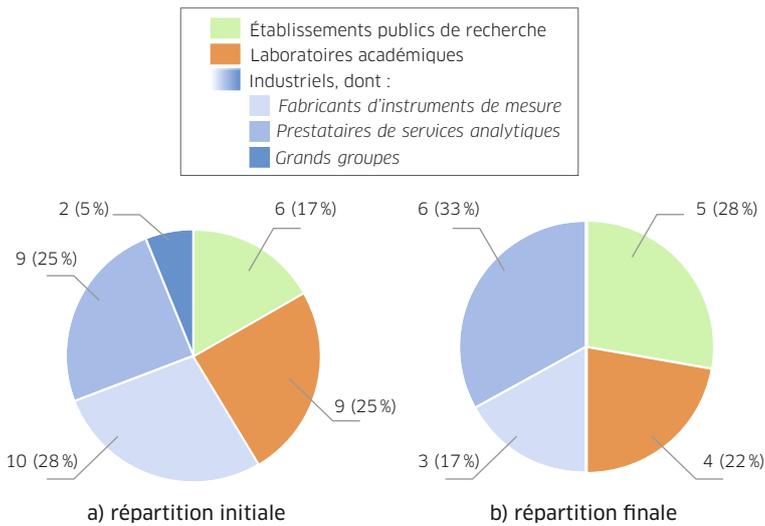
Organisation de l'exercice et techniques de mesure mises en œuvre

L'exercice de comparaison de mesures permet de mettre en lumière l'aptitude d'un opérateur ou d'un laboratoire à réaliser des mesures fiables sur un échantillon commun. Dans l'étude proposée par le Club nanométrie, plusieurs échantillons de nanoparticules avaient été choisis, dont deux exemples sont donnés en *Figure 1* :

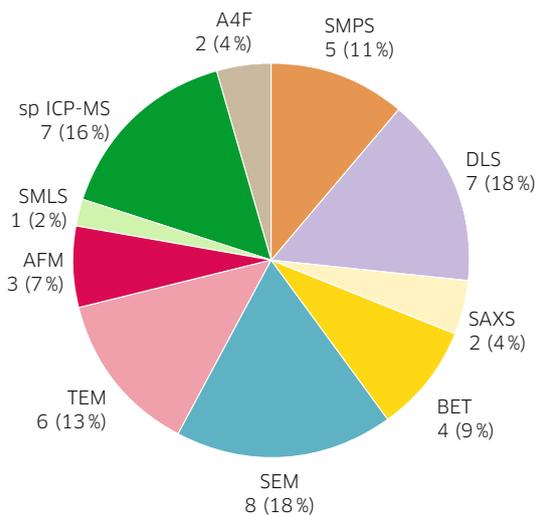
- l'image de gauche représente un échantillon de silice colloïdale de référence (ERM FD-304) dont le certificat indique une valeur certifiée concernant le diamètre hydrodynamique effectuée en DLS ($42,1 \text{ nm} \pm 0,6 \text{ nm}$) et une valeur indicative pour la microscopie électronique ($27,8 \text{ nm} \pm 1,5 \text{ nm}$);
- un second échantillon reporté en *Figure 1b* est constitué de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) en poudre utilisé notamment comme agent de blancheur (E 171) dans le domaine agroalimentaire, et dont les particules constitutives ont une dimension proche de 100 nm.

Ainsi, l'échantillon de référence, contenant majoritairement des nano-objets isolés, permettait à chaque opérateur d'évaluer d'éventuels biais dans son protocole de mesure, tandis que l'échantillon de TiO_2 visait à tester son aptitude à mesurer un



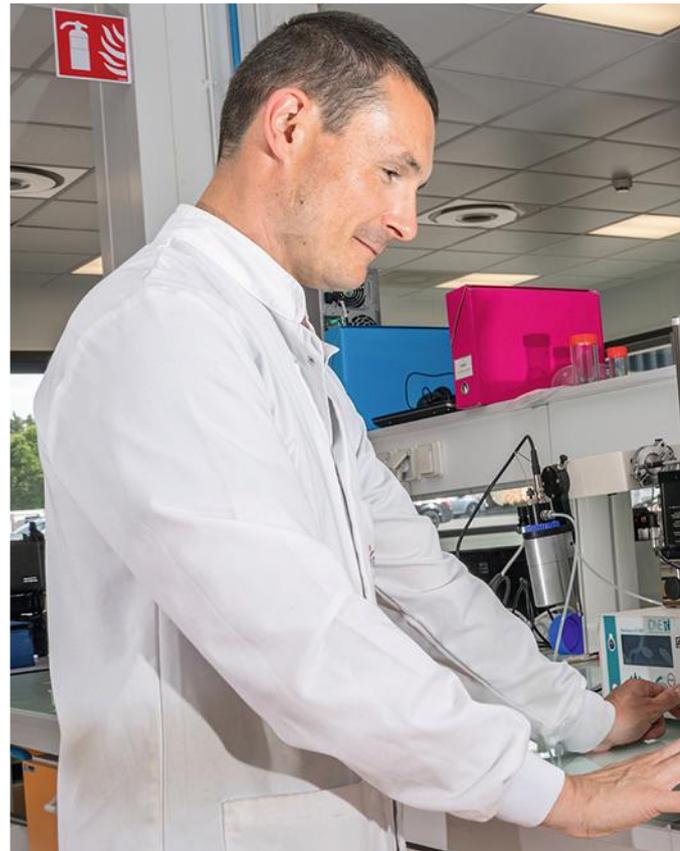


↑ FIGURE 2
Répartition des participants aux essais d'intercomparaison par provenance.



↑ FIGURE 3
Panorama des techniques mises en œuvre dans l'exercice d'intercomparaison.

échantillon industriel plus complexe composé de nano-objets sous forme d'agglomérats/agrégats. L'objectif de l'exercice était aussi de comparer les performances de plusieurs techniques de mesure rassemblées et détaillées dans le *Tableau 1*. Les quatre familles de méthodes définies dans l'*encadré 1* étaient représentées. Des groupes de travail se sont constitués autour de chaque technique, et un protocole commun a été défini au sein de chacun d'entre eux en détaillant le processus de mesurage, la séquence d'analyse des données, ainsi que la façon de déterminer le diamètre modal des particules. Cette grandeur était ensuite renseignée dans un tableau de restitution des résultats. Au préalable, tous les échantillons ont été préparés par le



LNE selon un protocole optimisé pour chacune des techniques.

Le *Tableau 1* indique d'une part le principe physique à l'origine de la mesure (très différent d'une technique à l'autre) et d'autre part, la capacité de la technique à mesurer la dimension des nanoparticules constitutives. Cette caractéristique est importante, car elle peut être à l'origine d'écarts considérables entre les différentes méthodes. En effet, les nanoparticules ont une forte tendance à s'agglomérer et/ou s'agréger (*Cf. Figure 1b*), en raison des nombreuses interactions agissant entre elles. Or, d'un point de vue réglementaire, il est nécessaire de connaître la dimension des particules constitutives de ces agglomérats ou agrégats. Certaines techniques de mesure sont capables d'évaluer cette dimension, tandis que d'autres ne permettent que de déterminer la taille des agglomérats/agrégats.

Participants à l'exercice d'intercomparaison

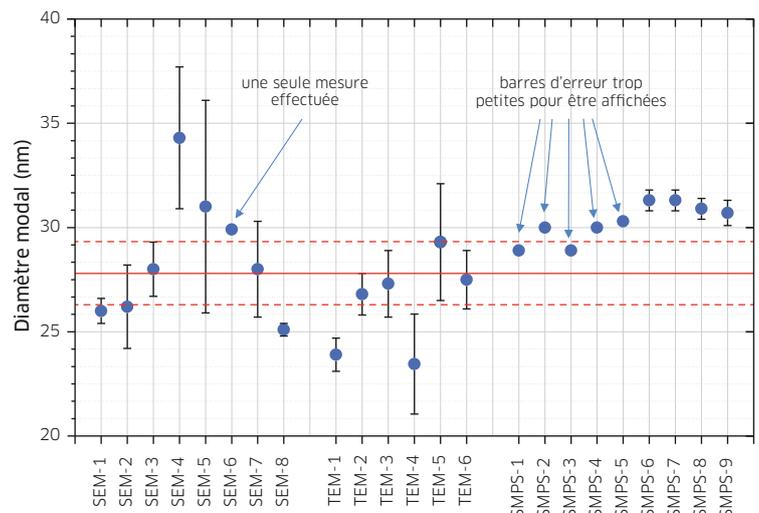
Des participants issus de 36 établissements, laboratoires ou entreprises, ont été impliqués dans cet exercice d'intercomparaison (*cf. Figure 2a*). En raison notamment de la complexité de réalisation des mesures ainsi que de leur caractère chronophage, 50% des participants ont retiré leur candidature, conduisant à la répartition présentée sur la *Figure 2b*. La pratique et l'expertise des participants étaient assez hétérogènes: certains étaient des débutants et



© Serge Morillon/NRS/2019

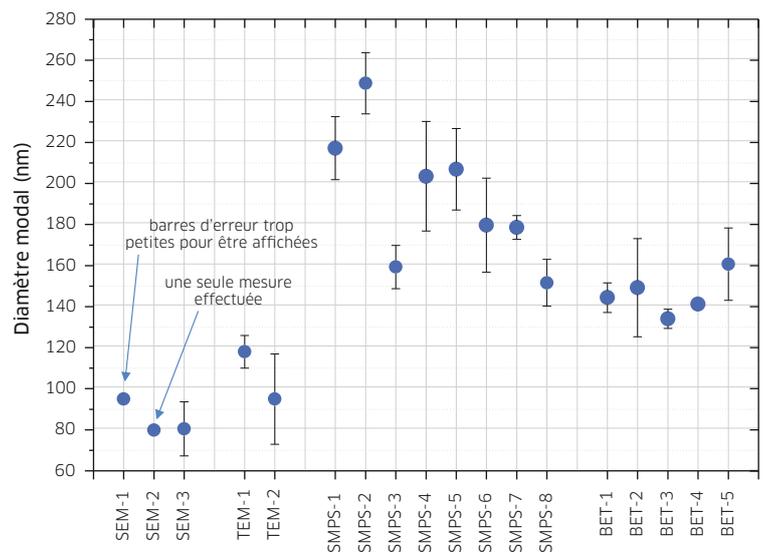
profitait de l'exercice pour améliorer leur connaissance des techniques de mesure, alors que d'autres étaient des experts reconnus du domaine. Au final (Cf. Figure 2b), la répartition des participants était assez homogène entre fabricants d'instruments de mesure, structures offrant des services de prestations analytiques, et laboratoires de recherche publics ou universitaires. La Figure 3 présente, pour chacune des techniques de mesure impliquées, le nombre de participants ayant produit et transmis des résultats. La Figure 3 indique que les techniques les plus représentées sont des techniques de microscopie (trois pour l'AFM, huit pour le SEM et six pour le TEM; Cf. Tableau 1). Ceci peut être attribué au fait qu'elles permettent non seulement de mesurer la taille des nanoparticules, mais également de les visualiser et d'en déterminer d'autres caractéristiques, telles que par exemple la morphologie ou encore, selon les instruments, la composition chimique. Par ailleurs, la microscopie électronique est fréquemment considérée comme une mesure de référence, malgré sa complexité de mise en œuvre, qui nécessite une préparation minutieuse des échantillons à observer et le recours à des outils d'analyse d'images, qui demeure un sujet complexe et peut rendre l'ensemble du traitement chronophage.

La Figure 3 montre également que la mesure en DLS (technique de diffusion de la lumière) est largement plébiscitée par les participants (au nombre de sept),



↑ FIGURE 4

Mesures du diamètre modal effectuées sur les nanoparticules de référence FD-304, en microscopie électronique (SEM, TEM) et en spectrométrie aérosol (SMPS). Le trait rouge continu correspond à la valeur indicative donnée par le certificat d'étalonnage et les traits en pointillé à l'intervalle de confiance à 95% associé ($k=2$).



↑ FIGURE 5

Mesures du diamètre modal effectuées sur les nanoparticules de TiO_2 (E171), en microscopie électronique (SEM, TEM), en spectrométrie aérosol (SMPS) et en adsorption de gaz (BET).

en raison du coût raisonnable de ce type d'équipement, largement rencontré dans les laboratoires, ainsi que de la facilité d'utilisation annoncée par les fabricants. Par ailleurs, cette technique analytique offre la possibilité de procéder à des mesures rapides (sur environ une heure), contrairement aux techniques de microscopie, même si elle nécessite également d'optimiser, pour chaque échantillon, le protocole de préparation de la suspension à analyser.

Focus sur les résultats de deux échantillons

Les résultats obtenus sur l'échantillon de référence FD-304 avec les techniques de microscopie



(SEM, TEM) et spectroscopie aérosol (SMPS) sont reportés sur la *Figure 4*, où sont représentées les valeurs moyennes obtenues par chacun des partenaires, ainsi que l'intervalle de confiance à 95% associé, lié à la répétabilité des mesures du diamètre modal.

Comme indiqué dans les sections précédentes, la microscopie électronique est une technique fondée sur l'observation et dont les mesures sont directement traçables au SI (méthode directe; Cf. *Encadré 1*). De plus, dans la majorité des cas, cette technique permet de mesurer la taille des nanoparticules constitutives à l'intérieur des agglomérats, raison pour laquelle la microscopie électronique est considérée par les instances européennes comme une référence. La mesure en phase aérosol, réalisée au moyen de spectromètres de mobilité électrique (SMPS), permet la caractérisation des NOAA dispersés dans l'air, dont l'inhalation constitue la principale voie de pénétration dans l'organisme.

La majorité des opérateurs impliqués dans les groupes de microscopie électronique ont trouvé des résultats cohérents avec le certificat d'étalonnage, mais les mesures de trois d'entre eux (SEM-4, TEM-1, TEM-4) présentent des biais importants, pouvant atteindre 19%. Un participant (SEM-6) n'a pas répété ses mesures, alors qu'une série de quatre mesures par échantillon était demandée dans le protocole. Le résultat correspondant n'est par conséquent associé à aucune barre d'incertitude, ce qui ne permet pas d'évaluer son aptitude à mesurer l'échantillon de référence. La dispersion des résultats obtenus en SMPS est plus faible que celle constatée en microscopie (coefficient de variation de 8% contre 40%). Si la *Figure 4* indique un petit

écart systématique (de l'ordre de 3 nm) entre les deux techniques, ce dernier peut être attribué au fait que leurs principes physiques de mesure sont différents. En effet, il est important de garder à l'esprit que les grandeurs mesurées par les deux techniques sont bien distinctes (diamètre géométrique pour la microscopie, et diamètre de mobilité électrique pour le SMPS), ce qui rend délicate l'interprétation des écarts observés.

La *Figure 5* regroupe les résultats obtenus sur le TiO₂ (E 171) avec les techniques de microscopie électronique (SEM, TEM), de spectrométrie aérosol (SMPS) et issues des mesures de surface spécifique par adsorption de gaz (BET). Les dispersions de résultats sont quatre fois à quarante fois supérieures à celles observées sur la population de l'échantillon de référence. La détermination du diamètre des particules à partir des analyses d'adsorption de gaz conduit à de meilleurs résultats en termes de dispersion, avec toutefois une étendue de 25 nm. Ce constat permet de mettre en évidence la difficulté de mesurer un échantillon commercial présent en milieu industriel. Les difficultés rencontrées sont dues à la forme complexe des particules constitutives de TiO₂ qui s'éloigne de la sphère et à la capacité de celles-ci à fortement s'agglomérer naturellement (cf. *Figure 1b*).

Conclusions

Conduit en 2018, cet essai interlaboratoires et intertechniques organisé par le Club nanométrie, unique sur le plan national (cf. *Encadré 2*), a impliqué 36 partenaires, provenant de structures diverses. Le taux de retours de 50% met en exergue la difficulté de réaliser la mesure en tant que telle, malgré

ENCADRÉ 2 CLUB NANOMÉTRIE

Le Club nanométrie (CnM/www.club-nanometrie.fr) est un réseau créé conjointement en 2011 par le Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE/www.lne.fr) et le réseau CNRS/C'Nano (<http://cnano.fr/>). Il regroupe des acteurs industriels, académiques et des agences gouvernementales présentant des activités dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies (NST). Les principaux objectifs du CnM sont :

- 1) de mettre en commun des problématiques métrologiques dans tous les domaines que recouvrent les NST,
- 2) d'aider à la réflexion dans l'élaboration de projets de recherche,
- et 3) de partager des bonnes pratiques dans le domaine, avec comme finalité ultime de faire progresser la qualité des données issues de mesure à la base de la prise de décision. Le CnM regroupe plus de 400 membres dont un tiers d'industriels parmi lesquels une cinquantaine de PME.

Différentes thématiques y sont abordées, comme :
 (a) la caractérisation de nano-objets sous forme d'aérosols ;
 (b) la caractérisation des matériaux 2D dont le graphène ;
 (c) la caractérisation de nanoparticules en milieux complexes ;
 (d) la caractérisation de propriétés thermiques à l'échelle du nm ;
 ou encore (e) la mise en place de comparaisons intertechniques et interlaboratoires.

la diffusion au préalable de protocoles détaillés communs à chacune des techniques analytiques impliquées. Au-delà de la mesure en tant que telle, la préparation d'échantillons et le traitement des données sont également des éléments à considérer, sous peine d'obtenir des résultats difficilement comparables. Au final, dix techniques de mesure représentant toutes les familles de méthodes ont été mises en œuvre, avec pour objectif commun la détermination du diamètre modal de nanoparticules. Les résultats confirment qu'il n'existe pas de méthode idéale, qui soit à la fois juste, fiable, répétable, adaptée à tous les échantillons, rapide et abordable en termes de coût. Ce type d'exercice permet également de prendre conscience des avantages et limites des techniques utilisées, de la fiabilité des résultats qui en sont issus, et de porter un regard critique sur les données produites. À l'issue du traitement global des données par une approche statistique, il pourra ainsi être proposé à l'utilisateur des recommandations pour le choix de la méthode de mesure la plus adaptée à son besoin, la définition de protocoles harmonisés et validés pour chaque méthode constituant une seconde étape indispensable pour améliorer la qualité des données produites.

De tels essais interlaboratoires et intertechniques démontrent également la nécessité de fiabiliser la mesure, de façon à ce que des données robustes puissent alimenter des bases de données de caractérisation de substances chimiques telles que Reach⁴ ou d'expositions professionnelles telles que Colchic, ou être utilisées dans le cadre d'études épidémiologiques.

Enfin, en ce qui concerne la question de l'évaluation des expositions professionnelles aux NOAA par inhalation, un axe de recherche portant exclusivement sur la mesure en phase aérosol, copiloté par le LNE et l'INRS, a été créé au sein du Club nanométrie. Dans ce cadre, des exercices d'intercomparaison impliquant les différentes techniques de mesure des aérosols sont en cours d'organisation. À noter également qu'un projet de recherche prénormative est conduit actuellement au sein du Comité technique TC 137 « Évaluation de l'exposition aux agents chimiques et biologiques sur le lieu de travail » du Comité européen de normalisation (CEN) avec l'implication de plusieurs instituts homologues européens en vue de proposer une méthodologie harmonisée pour le prélèvement et le comptage de nano-objets par microscopie électronique. ●

1. Ministère de la Transition écologique et solidaire - Éléments issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire, Rapport d'étude 2019. 2020, 304 p.

2. Règlement (UE) 2018/1881 de la commission du 3 décembre 2018 modifiant les annexes I, III, VI, VII, VIII, IX, X, XI, et XII du règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables

à ces substances (Reach), aux fins de couvrir les nanoformes des substances, Journal officiel de l'Union européenne, n°L308/1.

3. Recommandation de la Commission relative à la définition des nanomatériaux du 18 octobre 2011. Journal officiel de l'Union européenne, 2011, n°L 275 (38), pp.38-40.

4. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals Regulation.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier l'ensemble des participants à l'exercice d'intercomparaison, ainsi que leurs entités respectives (par ordre alphabétique) : Addair, Anton Paar, Bruker, Cilas, Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Digital Surf, Eurofins, FlashLab, Formulacion, Horiba, Institut de biologie structurale, Institut de physique du globe de Paris, Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire, Institut Jean Lamour, Institut lumière matière, Institut national de recherche et de sécurité, Intertek, Laboratoire de photonique et de nanostructures, Laboratoire national de métrologie et d'essais, Mines ParisTech, NanoInspect, Panalytical, Renault, SDTech Nano, Service commun des laboratoires DGDDI et DGCCRF, Solvay, SPF Economie, Subatech, Tescan, Université de Mons, Université de Pau, Université de Versailles Saint-Quentin, Watchlive, Wessling, Xenocs, Zeiss.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BAU S., ROUSSET D., PAYET R., KELLER F.-X. - Characterizing particle emissions from a direct energy deposition additive manufacturing process and associated occupational exposure to airborne particles. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2020, 17, pp. 59-72.

[2] MATERA V., ROUSSET D., BAU S., BÉMER D. - Émissions, distributions et analyses chimiques de particules ultrafines issues de divers procédés industriels. *Hygiène et Sécurité du Travail*, 2019, 256, pp. 54-61. Accessible sur : www.hst.fr

[3] INRS - Aide au repérage des nanomatériaux en entreprise. 2014, ED 6174, 36 p. www.inrs.fr

[4] RICAUD M. - Les nanomatériaux : définition et identification en entreprise. *Hygiène et Sécurité du Travail*, 2019, 256, pp. 28-34. Accessible sur : www.hst.fr

[5] ANSES - Revue des méthodes analytiques disponibles pour la caractérisation des nano-objets, de leurs agrégats et agglomérats en vue de répondre aux exigences réglementaires. *Saisine n°2018-SA-0168*, 2020, 81 p.

[6] WITSCHGER O., LE BIHAN O., REYNIER M., DURAND C., MARCHETTO A., ZIMMERMANN E. ET AL. - Préconisations en matière de caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux. *Hygiène et Sécurité du Travail*, 2012, 226, pp. 41-55. Accessible sur : www.hst.fr

[7] RAUSCHER H., MECH A., GIBSON N., GILLILAND D., HELD A., KESTENS V. ET AL. Identification of nanomaterials through measurements. *Publications Office of the European Union*, 2019, doi: 10.2760/053982.

[8] BAU S., WITSCHGER O., GALLAND B., MARTIN P. - Métrologie en temps réel de substances chimiques au poste de travail : intérêts et limites. *Hygiène et Sécurité du Travail*, 2015, 239, pp. 6-10. www.hst.fr