

RECOMMANDATIONS EN MATIERE DE CARACTERISATION DES  
POTENTIELS D'EMISSION ET D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AUX  
AEROSOLS LORS D'OPERATIONS METTANT EN ŒUVRE DES  
NANOMATERIAUX.

GUIDE METHODOLOGIQUE.

*Décembre 2011*

---



energie atomique • énergies alternatives



## TABLE DES MATIÈRES

<b>1. AVANT PROPOS.....</b>	<b>4</b>
<b>2. TERMES ET DEFINITIONS .....</b>	<b>5</b>
2.1 Nanomatériau, nanoparticule, nanotube, nanocomposite .....	5
2.2 Aérosol cible.....	7
2.3 Aérosol de fond .....	7
<b>3. INTRODUCTION ET OBJECTIF .....</b>	<b>8</b>
<b>4. CHAMP D'APPLICATION.....</b>	<b>9</b>
<b>5. EXPOSITION AUX NANOMATERIAUX.....</b>	<b>10</b>
5.1 Caractéristiques de l'aérosol cible à déterminer .....	10
5.1.1 Gamme de taille des particules à considérer .....	11
5.1.2 Fraction de l'aérosol .....	12
5.1.3 Métrique (concentration dans l'air).....	12
5.1.4 Autres caractéristiques pertinentes des nanoparticules .....	13
5.2 Scénarios possibles d'exposition .....	13
5.3 Stratégies publiées par ailleurs.....	13
<b>6. STRATEGIE PROPOSEE .....</b>	<b>14</b>
6.1 Vue d'ensemble de la stratégie .....	14
6.2 Phase 1 : Etude de situation.....	15
6.3 Phase 2 : Evaluation initiale.....	16
6.4 Phase 3 : Nécessité et faisabilité de la campagne de mesurage .....	16
6.4.1 Visite préparatoire in situ .....	16
6.4.2 Essais en laboratoire .....	17
6.5 Phase 4 : Campagne de mesurage <i>in situ</i> .....	17
6.5.1 Niveau 1 : caractérisation de base.....	18
6.5.2 Niveau 2 : caractérisation expert.....	21
6.6 Phase 5 : Analyse des résultats.....	23
6.7 Point sur l'information contextuelle .....	24
6.8 Point sur l'aérosol de fond et le positionnement des points de mesurage .....	24
<b>7. CONCLUSION .....</b>	<b>27</b>
<b>8. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>28</b>
<b>9. LISTE DES ANNEXES.....</b>	<b>32</b>

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : Illustration d'un agrégat de particules de taille nanométrique. Cas d'un agrégat de particules primaires d'environ 20 nm de TiO <sub>2</sub> .	6
Figure 2 : Les différentes catégories des nanomatériaux. Elaboré d'après Hansen et al. (2007).	7
Figure 3 : Gamme de taille à considérer pour la caractérisation des expositions et courbes de déposition des particules dans l'arbre respiratoire humain. Calculs effectués à l'aide du logiciel LUDEP (2000).	11
Figure 4 : Logigramme d'ensemble de la stratégie pour la caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux.	15
Figure 5 : Stratégie à deux niveaux concernant la campagne de mesurage in situ.	18
Tableau 1 : Instruments & méthodes proposés correspondant au niveau 1 (base) d'une campagne de mesurage.	19
Figure 6 : Exemples de mesurages effectués en temps réel lors d'une opération de ponçage de surfaces internes d'un équipement dans lequel ont été produites des nanoparticules. Les événements marqués HEPA correspondent à la connexion furtive d'un élément filtrant de type HEPA sur la ligne de prélèvement dans le but de séparer les tâches ou opérations observées. Echelle des ordonnées à gauche pour les courbes noire et verte ; à droite pour la courbe en rouge.	21
Tableau 2 : Instruments & méthodes proposés correspondant au niveau 2 (expert) d'une campagne de mesurage.	23
Figure 7 : Illustration du positionnement des points de mesurage dans un local où un opérateur met en œuvre un nanomatériau. En bleu l'aérosol de fond issu de l'extérieur, en marron l'aérosol de fond issu d'une source ponctuelle P de particules, en rouge l'aérosol cible issu de la mise en œuvre du nanomatériau. Points de mesurage à la source (A), dans la zone respiratoire (B), en champ proche de l'opérateur (C), en champ lointain de l'opérateur à hauteur des voies respiratoires à l'intérieur du local (D) ou à l'extérieur du local (E), à proximité de la source ponctuelle P de particules (F).	26
Tableau 3 : Instruments et méthodes pouvant être mis en œuvre lors dans le cadre de la stratégie décrite par la Figure 5. Elaboré d'après BSI (2010), Kuhlbusch et al. (2011) et Witschger et Fabriès (2005b). da : diamètre équivalent aérodynamique. dm : diamètre équivalent de mobilité électrique. do : diamètre équivalent optique.	34
Figure 8 : Exemples de mesurages effectués en parallèle à l'extérieur (dans un couloir en lien direct avec l'extérieur du bâtiment) et à l'intérieur du local étudié, en champ proche, à l'aide de CNC.	39
Figure 9 : Exemples de mesurages effectués en parallèle dans le local étudié au niveau de la source et en champ lointain (à quelques mètres). Le local étudié était un environnement où la ventilation assurait une faible concentration ambiante. L'opération observée était le clivage d'un nanomatériau sur plaquette de silicium.	40

## **1. AVANT PROPOS**

Ce document a été élaboré par un groupe de travail constitué dans le cadre d'une convention entre le CEA, l'INERIS et l'INRS sur la période 2010-2011. Ce groupe de travail est composé d'experts dont les compétences sont diverses et relèvent des domaines de l'évaluation du risque chimique, de la mesure de l'exposition aux agents chimiques, de la métrologie des aérosols et nanoaérosols.

Ce rapport produit par le groupe se fonde essentiellement :

- sur les expériences de chaque institut en matière de mesurage des aérosols dans divers environnements de travail où sont fabriqués ou mis en œuvre des nanomatériaux,
- une analyse de la littérature scientifique (c'est-à-dire publications, rapports, mémoires etc.),
- des discussions techniques organisées lors de séminaires de travail.

En outre, la participation de quelques membres du groupe à des travaux similaires menés au niveau international (OCDE, PEROSH, etc.) ou bien à des ateliers spécifiques en marge de conférences internationales (1st International Conference on Workplace Aerosols en juillet 2010 à Karlsruhe, 2<sup>ème</sup> Conférence internationale Nanosafe2010 en novembre 2010 à Grenoble, 5th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health en août 2011 à Boston) a permis d'enrichir l'analyse présentée dans ce document.

Le groupe de travail (GT) s'est réuni à 6 reprises entre mai 2010 et novembre 2011 et plusieurs entretiens téléphoniques ont également été organisés.

Le groupe de travail était constitué de (ordre alphabétique) :

- Dominique Charpentier, Direction de la Certification, INERIS
- Florence Del-Gratta, Direction des Risques Chroniques, INERIS
- Catherine Durand, Plateforme Nano Sécurité, CEA
- Olivier Le-Bihan, Direction des Risques Chroniques, INERIS (animateur du GT)
- Alain Marchetto, Plateforme Nano Sécurité, CEA
- Martine Reynier, Direction Scientifique, INRS
- Aurélien Ustache, Direction des Risques Chroniques, INERIS
- Olivier Witschger, Laboratoire de Métrologie des Aérosols, INRS
- Eric Zimmermann, Plateforme Nano Sécurité, CEA

## 2. TERMES ET DEFINITIONS

Seuls les termes et définitions les plus importants sont explicités dans ce chapitre. L'ensemble des références bibliographiques se trouvent au chapitre 8.

### 2.1 NANOMATERIAU, NANOPARTICULE, NANOTUBE, NANOCOMPOSITE

D'une manière générale, le terme nanomatériau (NM) désigne un matériau (c'est-à-dire de la matière « fonctionnalisée ») qui, du fait de sa structure nanométrique, a une propriété (ou une combinaison de propriétés) physique ou chimique modifiée, améliorée, adaptée ou nouvelle par rapport au matériau « massif » de même composition (Lahmani *et al.* 2006).

Plusieurs organisations internationales et nationales comme par exemple le SCHENIR (2010) ou le JRC (2010) ont proposé des définitions pour le terme « nanomatériau » se basant sur un ensemble de critères relatifs à la taille, la distribution de taille des constituants ou encore des propriétés pouvant être spécifiques. Plus récemment la Commission Européenne a publié une recommandation concernant la définition des nanomatériaux (EC, 2011). Cette définition devrait être utilisée comme référence pour déterminer si un matériau doit être considéré comme un "nanomatériau" à des fins législatives.

Considérant les documents ci-dessus ainsi que d'autres documents tels que ISO (2007, 2008, 2010a) la définition suivante a été retenue : un « nanomatériau » désigne un matériau qui remplit au moins l'un des trois critères suivants :

- il est composé en tout ou partie de particules (dites aussi primaires) sous forme libre, d'agrégat ou d'agglomérat. Ces particules sont de petits morceaux de matière possédant des limites physiques définies et ayant au moins une dimension externe se situant dans l'échelle nanométrique.
- il possède des structures internes (ex. pores) ou de surface avec au moins une dimension à l'échelle nanométrique.
- il se caractérise par une surface spécifique en volume supérieure à  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .

La notion de surface spécifique en volume est nouvelle ; elle a été introduite par Kreyling *et al.* (2010) et reprise par le SCHENIR (2010). Elle s'obtient en multipliant la surface spécifique en masse ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) par la masse volumique du matériau (en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Comme couramment définie dans de nombreux documents, l'échelle nanométrique couvre approximativement la gamme de 1 nm à 100 nm (Gaffet, 2011).

Les particules sous leur forme libre peuvent avoir différentes formes : plus ou moins sphériques, plus ou moins plates (feuilletés) ou avec un rapport d'aspect (longueur/diamètre) plus ou moins élevé (nanotubes, nanofibres etc.). En outre, ces particules peuvent être constituées de différents éléments ou composés chimiques. Cette hétérogénéité de composition peut impliquer différents schémas de construction (cœur-coquille, inclusions...).

Un agglomérat désigne un amas de particules qui adhèrent les unes aux autres du fait de liaisons physiques faibles (ex. forces de van der Waals) ou bien sont enchevêtrées (ex. cas des nanotubes). Un agrégat désigne un amas de particules qui adhèrent les unes aux autres du fait de liaisons chimiques fortes (liaisons covalentes). Si des procédés de faible énergie (agitation, ultrasons) peuvent éventuellement disloquer les agglomérats, la désagrégation nécessite des procédés beaucoup plus énergétiques. La Figure 1 illustre la structure typique d'un agrégat de particules de taille nanométrique.

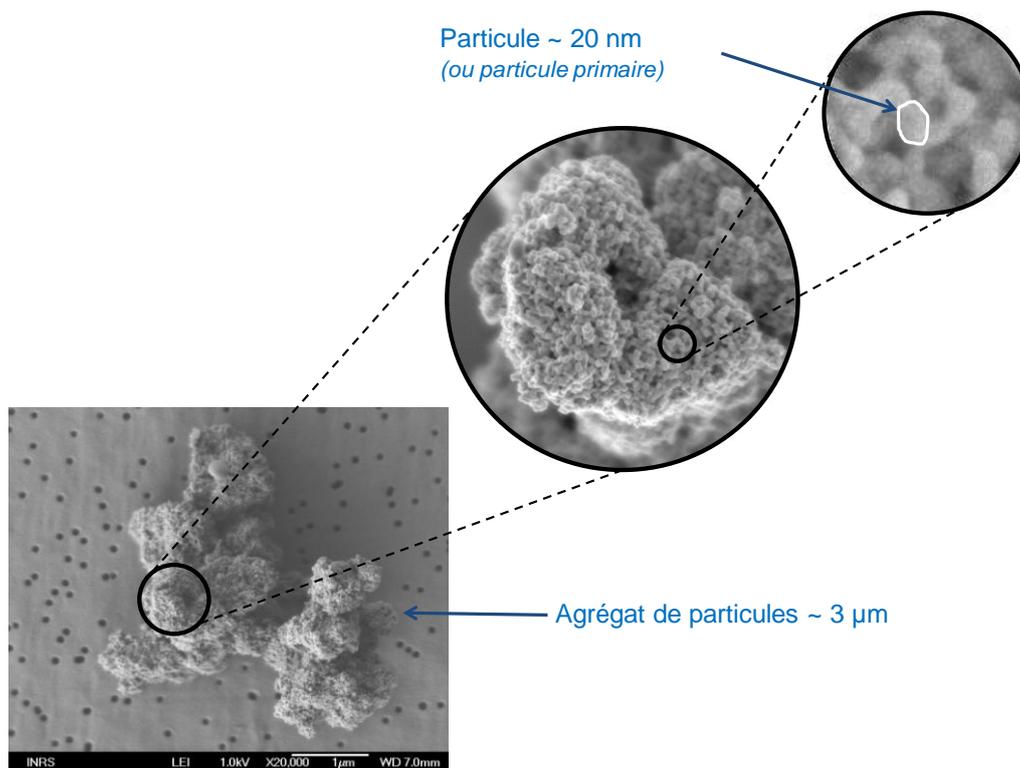


Figure 1 : Illustration d'un agrégat de particules de taille nanométrique. Cas d'un agrégat de particules primaires d'environ 20 nm de  $TiO_2$ .

Dans la très grande majorité des cas, les nanoparticules se caractérisent par une distribution granulométrique polydispersées, c'est-à-dire qu'elles ne possèdent pas toutes la même taille. En outre un matériau peut être constitué pour une part seulement de particules à l'échelle nanométrique. Dans sa recommandation, la Commission Européenne (EC, 2011) propose de considérer un matériau comme étant un nanomatériau dès lors que la part en nombre de particules est supérieure ou égale à 50 %, cette valeur devant être révisée d'ici à fin 2014.

Par convention, on entend dans ce document le terme « nanoparticule » par l'ensemble des particules d'échelle nanométrique sous leur forme individuelle, agrégée ou agglomérée.

Les nanoparticules peuvent se trouver sous formes de poudres, de suspensions liquides, ou d'aérosols. Dans ce dernier cas, le terme de « nanoaérosol » peut être employé.

Pour désigner un nanomatériau composé de nanoparticules dans une matrice (par exemple un polymère), le terme de « nanocomposite » sera utilisé.

La Figure 2 illustre les différentes catégories des nanomatériaux.

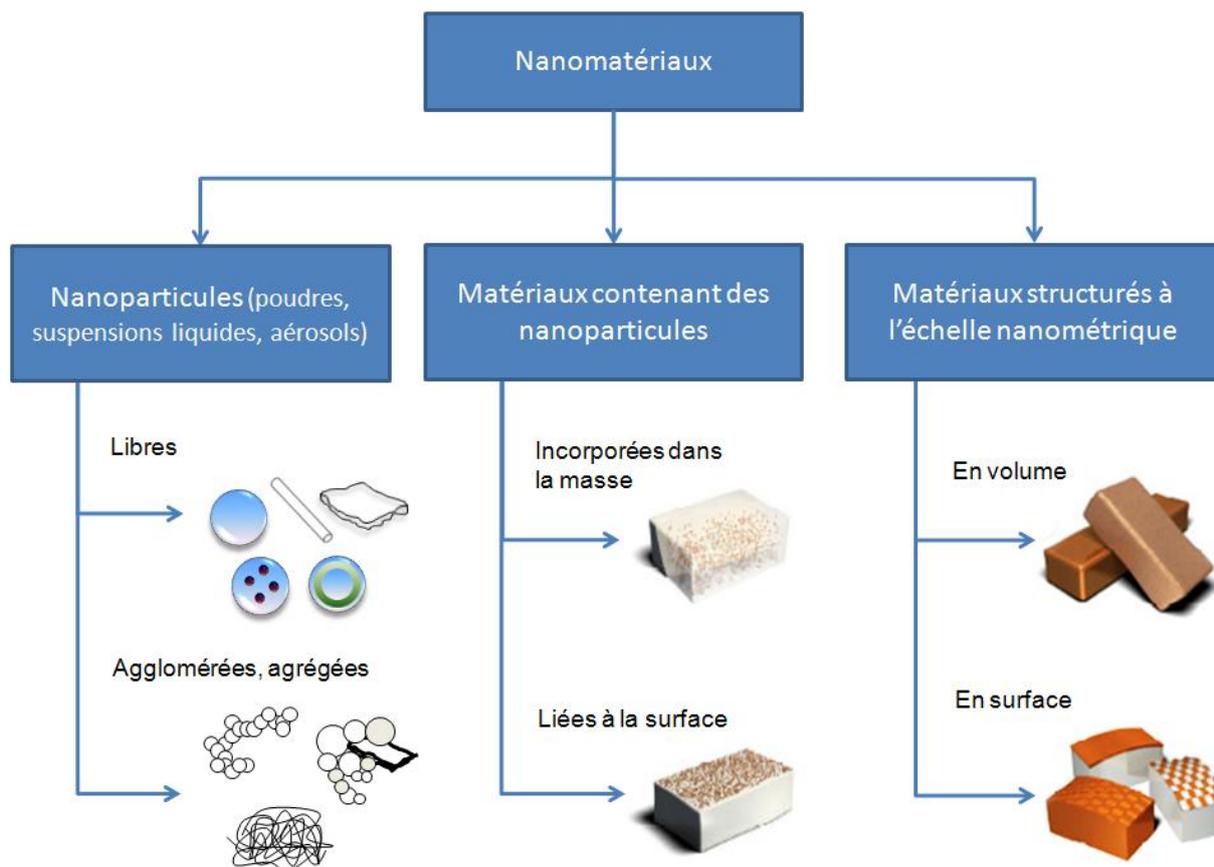


Figure 2 : Les différentes catégories des nanomatériaux. Elaboré d'après Hansen et al. (2007)

## 2.2 AEROSOL CIBLE

Dans la suite du document le terme « aérosol cible » désigne l'aérosol (ou le nanoaérosol) émis lors de la mise en œuvre de la tâche cible (par exemple transfert d'un nanomatériau sous forme de poudre, nettoyage d'un équipement qui aura été en contact avec le nanomatériau, polissage d'un nanocomposite etc.) et que l'on cherche à caractériser. Cet aérosol cible dont on cherche la présence et les caractéristiques peut être mesuré au niveau de la source, dans la zone respiratoire, en champ proche ou champ lointain. La zone respiratoire correspond à un hémisphère (généralement de rayon 30cm) s'étendant devant la face de la personne (EN 1540, 2010).

Le champ proche correspond à une sphère (généralement de rayon 1m) centrée sur la tête de l'individu, tandis que le champ lointain concerne le reste du local (Tielemans *et al.* 2008).

## 2.3 AEROSOL DE FOND

L'aérosol de fond désigne l'aérosol ambiant présent dans le local étudié et avant toute mise en œuvre de la tâche cible. Cet aérosol peut provenir de nombreuses sources ponctuelles ou diffuses. Ces sources peuvent être externes ou internes au local étudié. Lors de la campagne de mesurage cet aérosol de fond peut être transféré au niveau du ou des points de mesurage suivant des modes et des durées de transfert qui dépendent d'un grand nombre de paramètres (distance, géométrie, débit, ventilation forcée ou naturelle, gradient thermique etc.).

Il est généralement composé de particules de dimension nanométrique, d'agrégats ou d'agglomérats provenant de processus de combustion ou d'autres procédés présents dans le local dont la nature chimique et la morphologie sont généralement distinctes de celles de l'aérosol cible.

### **3. INTRODUCTION ET OBJECTIF**

Les nanomatériaux ouvrent un important champ de potentialités dans des domaines très divers tels que la santé, l'agroalimentaire, l'énergie, les matériaux, le transport pour n'en citer que quelques uns (Lahmani *et al.* 2006). La recherche sur le développement des nanomatériaux est très active et les enjeux économiques dans les domaines visés sont importants. Mais les nanomatériaux sont aussi sources de nombreux questionnements quant aux risques qu'ils peuvent engendrer pour l'Homme et pour l'Environnement du fait de leurs propriétés chimiques et/ou physiques (AFSSET, 2008). A ce titre, l'Agence européenne pour la sécurité et la santé au travail considère les nanomatériaux comme l'un des dix principaux risques sanitaires émergents sur les lieux de travail (EU-OSHA, 2009).

Ce que l'on appelle risque pour la santé humaine traduit la probabilité, faible ou forte, qu'une personne soit atteinte par (exposée à) un danger (Guide du risque chimique, 2006). Ce guide stipule que le risque résulte donc de la combinaison d'un danger (la toxicité qui est une propriété intrinsèque du composé) et de l'exposition. Une bonne connaissance de l'exposition, qui inclut celle sur les moyens de protection collective et individuelle, est un élément essentiel à la gestion du risque, ainsi qu'à la mise en place d'actions adaptées de prévention. La connaissance quantitative des expositions est également un élément capital des études épidémiologiques cherchant à associer une pollution particulaire de l'air à des effets sur la santé (Ramachandran, 2008).

La recherche et le développement industriel des nanomatériaux s'intensifient, il est probable que les situations d'expositions professionnelles se multiplient sur l'ensemble du cycle de vie de ceux-ci : conception, mise en œuvre, élimination. Cela implique également qu'une population de travailleurs de plus en plus importante puisse être exposée dans les laboratoires de recherche et dans l'industrie (AFSSET, 2008). Les quelques enquêtes de filières réalisées à ce jour en France aboutissent à un chiffre global de l'ordre d'une dizaine de milliers d'individus potentiellement concernés par les nanomatériaux (industrie et recherche confondue), et donc potentiellement exposés (Gaffet, 2011, Honnert et Vincent, 2007).

Concernant le risque sanitaire, il existe trois voies possibles d'exposition : l'ingestion, le contact cutané et l'inhalation. Cette dernière est considérée comme la voie la plus probable d'exposition, en particulier en milieu professionnel. Pour le moment, la connaissance des effets sanitaires consécutifs à une exposition par inhalation lors de la mise en œuvre de nanomatériaux est très incomplète. Néanmoins, du corpus de connaissances produit ces quinze dernières années dans les domaines des effets sur la santé des populations exposées à l'aérosol urbain, de la toxicologie *in vitro/in vivo*, il ressort des éléments qui témoignent d'effets néfastes liés aux propriétés spécifiques des nanomatériaux (Lahmani *et al.*, 2010). À cet égard, les propriétés physico-chimiques caractéristiques des aérosols auxquels peuvent être exposés les travailleurs telles que la distribution de la taille des particules, leur composition, leur morphologie, la concentration en masse, surface ou nombre des particules, la réactivité chimique de surface etc. semblent particulièrement importantes à connaître dans le but d'une caractérisation des expositions et donc des risques (ISO, 2007).

A ce jour il y a encore très peu de données d'exposition professionnelle qui aient été publiées (Brouwer, 2010, Kulbusch *et al.* 2011). Plusieurs raisons peuvent être avancées à ce constat (Witschger, 2011) : une production et des usages des nanomatériaux dans le monde de la recherche et de l'industrie encore méconnus, des coopérations parfois délicates à mettre en place entre les établissements industriels ou les laboratoires de recherche et les équipes spécialisées dans la mesure des expositions, des résultats parfois difficiles à publier et donc méconnus de la communauté scientifique, mais surtout pas de consensus quant aux critères de mesurage à considérer pour évaluer l'exposition, un cortège d'instruments en majorité inappropriés et des stratégies de mesurage au poste de travail loin d'être stabilisées. Sur ce dernier point l'une des difficultés à surmonter est l'indispensable distinction qu'il convient de réaliser entre l'aérosol cible et l'aérosol de fond. Cependant, des propositions de stratégies de mesurage destinées à évaluer le potentiel d'émission et d'exposition professionnelle lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux ont été publiées ces dernières années. Ces différentes stratégies sont similaires en plusieurs points et de caractère plus ou moins exploratoire ; elles devraient être revues régulièrement à la lumière des nouvelles connaissances et converger vers une approche harmonisée au niveau international.

Dans ce contexte d'incertitudes mais en même temps d'évolution constante des connaissances, et fort des compétences et expériences émanant de ces membres, le groupe de travail a établi des recommandations en matière de caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux; elles sont formulées dans ce document.

#### **4. CHAMP D'APPLICATION**

Le présent document ne porte pas sur la détermination de l'exposition du travailleur, au sens de la définition de la norme européenne EN 689 (EN, 1995). La raison principale est qu'il n'existe pas à ce jour de méthode de caractérisation de l'exposition reposant sur un mesurage effectué au moyen d'échantillonneurs individuels positionnables dans la zone respiratoire d'un individu ; la quasi-totalité des mesurages est effectuée à l'aide de techniques à point fixe et ne peut être directement transposée en données d'exposition. Cependant, il existe une exception puisque, très récemment, le NIOSH a promulgué une méthode qui concerne spécifiquement le  $TiO_2$  sous sa forme nanométrique (NIOSH, 2011), dont il n'existe à ce jour aucun retour d'expérience publié.

Les procédés thermiques (soudage, découpe laser, métallisation etc.) ainsi que certains procédés mécaniques sur des matériaux conventionnels (usinage, ponçage, polissage, perçage) produisent des quantités plus ou moins importantes de particules à l'échelle nanométrique, des agrégats et des agglomérats (particules ultra-fines) auxquels de nombreux opérateurs sont exposés (Bemer *et al.* 2010, Gensdarmes et Witschger, 2007). Même si le groupe de travail n'a pas abordé l'exposition du fait des procédés dont la finalité n'est pas la fabrication ou la mise en œuvre de nanomatériaux, certaines des recommandations dans ce document peuvent s'appliquer aux études dédiées aux particules ultra-fines (parfois dénommées nanoparticules non-intentionnelles).

Les conseils formulés peuvent s'appliquer à tous les environnements de travail existant dans les laboratoires de recherche ou dans l'industrie, lors des différentes phases de production et de mise en œuvre de nanomatériaux, lors du nettoyage et de la maintenance des équipements, etc., et ceci en mode normal ou dégradé de fonctionnement du procédé et des équipements de protection.

Le cas des nanotubes (de carbone ou d'autres compositions) et autres particules à rapport d'aspect géométrique (longueur/diamètre) élevé n'a pas été discuté spécifiquement lors de l'élaboration de ce guide. Néanmoins, la démarche générale (cf. chapitre 6.1) figurant dans ce document peut s'appliquer à ces matériaux. Sur les nanotubes et nanofibres de carbone le NIOSH (2010) a récemment fait des recommandations en ce qui concerne le prélèvement et l'analyse.

Étant donné la nature émergente de la base de connaissances dans ce domaine de l'exposition aux nanomatériaux, le document est ciblé sur l'utilisateur professionnel possédant déjà une connaissance de la problématique des nanomatériaux et une expérience en matière de métrologie d'atmosphère et d'évaluation d'exposition professionnelle aux agents chimiques.

## **5. EXPOSITION AUX NANOMATERIAUX**

Depuis près d'un demi-siècle l'exposition professionnelle est caractérisée de manière conventionnelle et quantitative par la concentration en masse (c'est-à-dire en  $\text{mg}/\text{m}^3$  ou  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) associée aux gammes de tailles des particules qui pénètrent dans différentes régions du système respiratoire, les fractions inhalable, thoracique et alvéolaire (NF EN 481, 1993), exception faite du cas des fibres où le critère de concentration repose sur un nombre de fibres par unité de volume d'air. Cette approche s'applique à toutes les substances chimiques présentes dans l'air de lieux de travail sous la forme d'un aérosol et quelle que soit la taille des particules. La prise en compte des seuls résultats de mesurages ponctuels ou moyennés est dite quantitative déterministe. Lorsque l'objectif est de déterminer si les niveaux de concentrations observés respectent ou non des valeurs limites d'exposition une approche dite quantitative probabiliste décrivant l'exposition comme une distribution statistique de valeurs possibles ou probables est employée (Bertrand et Vincent, 2010).

La raison du choix des caractéristiques à déterminer (fractions spécifiques, concentration massique dans l'air, composition chimique) résulte du fait que des corrélations positives ont pu être établies entre ceux-ci et des effets toxiques chez l'animal (via des études de toxicologie par inhalation) ou bien des effets néfastes observés chez l'Homme (via des études épidémiologiques). La caractérisation de l'exposition repose également, dans la mesure du possible, sur une mesure dite « individuelle » c'est à dire à l'aide d'un instrument positionné sur l'individu dans la zone respiratoire tout au long de son activité. L'ensemble des méthodes et dispositions relatives à l'évaluation, au contrôle et à la maîtrise du risque chimique sont basées sur ces principes fondamentaux (INRS, 2007).

Même si le sujet de la toxicité des nanoparticules est encore loin d'être épuisé, le corpus actuel de connaissances remet en question l'approche conventionnelle de caractérisation de l'exposition. Une évaluation critique de cette approche se justifie de même qu'une réévaluation des critères considérés initialement de seconde importance mais qui pourraient maintenant prédominer compte tenu de propriétés spécifiques des nanoparticules (Ricaud et Witschger, 2009).

### **5.1 CARACTERISTIQUES DE L'AEROSOL CIBLE A DETERMINER**

La stratégie de mesurage devant reposer sur un ensemble d'instruments ou de méthodes permettant de déterminer des caractéristiques de l'aérosol cible, le choix de ces dernières est une première étape essentielle. Parmi les raisons qui déterminent le choix des caractéristiques, on trouve :

- leur pertinence vis-à-vis des effets potentiels sur la santé,

- leur caractère mesurable à l'aide de techniques ou méthodes disponibles et abordables.

### 5.1.1 GAMME DE TAILLE DES PARTICULES A CONSIDERER

Considérant :

- les courbes de dépôt des particules dans l'arbre respiratoire humain (cf. Figure 3 ci-après),
- qu'il est nécessaire d'inclure les nanoparticules sous leur forme libre, agglomérée ou agrégée,
- que des nanoparticules individuelles peuvent diffuser par coagulation hétérogène sur les particules de l'aérosol de fond (Seipenbusch *et al.* 2008),
- que les opérations mécaniques sur des nanocomposites peuvent émettre des fragments sur la gamme de taille correspondant à la fraction alvéolaire (Cena et Peters, 2011).

La gamme de taille pertinente dans le cadre d'une caractérisation des expositions professionnelles s'étend de quelques nm à environ 10 µm.

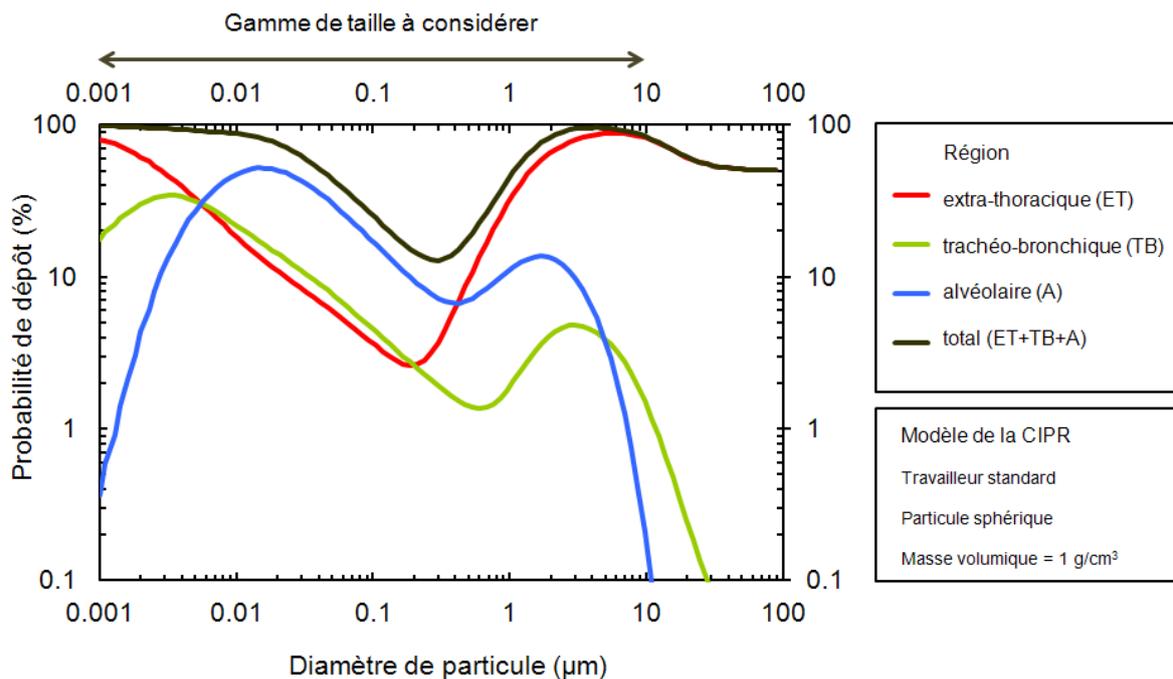


Figure 3 : Gamme de taille à considérer pour la caractérisation des expositions et courbes de déposition des particules dans l'arbre respiratoire humain. Calculs effectués à l'aide du logiciel LUDEP (2000).

### 5.1.2 FRACTION DE L'AEROSOL

Si l'établissement des conventions inhalable, thoracique et alvéolaire a effectivement été une amélioration dans le domaine de la caractérisation des expositions, ces conventions ne sont pas complètement satisfaisantes puisque l'existence de différences entre fraction pénétrante et fraction déposée dans une même région des voies pulmonaires (du fait de l'exhalation) engendre des écarts non monotones (Witschger et Fabriès, 2005a). Ainsi, il semble nécessaire dans le cadre de la caractérisation de l'exposition professionnelle d'intégrer un critère de dépôt et non de pénétration dans un compartiment respiratoire qui est le principe de base des conventions d'échantillonnage lié à la santé (NF EN 481, 1993). Un document de normalisation a récemment été produit dans ce sens (ISO, 2010). En pratique, ceci peut être fait par le biais de mesurages adaptés (granulométrie, concentration) et d'un calcul de dépôt soit à l'aide des équations proposées dans le document de normalisation ISO (2010) soit à l'aide d'un modèle, comme le modèle de la Commission Internationale de Protection Radiobiologique (CIPR). Ce modèle est en bon accord avec des données expérimentales obtenues chez l'Homme (Witschger, 2007). Dans ce contexte, il est convenu à ce jour que :

- tous les prélèvements en vue d'analyse de la composition chimique se fassent à *minima* sur la base de la fraction alvéolaire (Brouwer *et al.* 2012),
- la prise en compte du dépôt des particules dans l'arbre respiratoire soit éventuellement considérée lors de la phase d'interprétation des résultats, comme indiqué ci-dessus.

### 5.1.3 METRIQUE (CONCENTRATION DANS L'AIR)

La mesure de la concentration en masse par unité de volume d'air (c'est-à-dire en  $\text{mg}/\text{m}^3$  ou  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) constitue la norme pour la mesure des expositions professionnelles aux agents chimiques sous forme particulaire exception faite des fibres pour lesquelles la concentration en nombre par unité de volume d'air est retenue.

Au regard de la connaissance actuelle issue des études épidémiologiques et toxicologiques, il semble de plus en plus manifeste que pour les nanomatériaux constitués de substances insolubles ou faiblement solubles, l'exposition ne peut être évaluée par les deux seuls indicateurs que sont la masse et la composition chimique (Oberdörster *et al.* 2007). Mais définir aujourd'hui de quelle manière elle doit l'être reste un objectif ambitieux car la liste des déterminants est longue et le nombre de nanoparticules étudiées est encore limité. Néanmoins, il apparaît que mesurer la concentration (Maynard et Aitken, 2007) :

- en nombre (c'est-à-dire en  $1/\text{cm}^3$ ) soit une mesure adéquate lorsque ce n'est pas le déterminant « surface » qui pilote la toxicité. Par ailleurs, cette mesure faisant ressortir la fraction la plus fine d'un aérosol polydispersé, elle est utile en termes d'identification.
- en surface (c'est-à-dire en  $\mu\text{m}^2/\text{m}^3$ ) soit une mesure appropriée dans de nombreuses circonstances, sans pour autant pouvoir être généralisée à toutes les situations.
- en masse (c'est-à-dire en  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) reste une mesure utile pour certaines situations dans la mesure où une sélection granulométrique est réalisée. Par ailleurs, cette mesure restant la norme pour les aérosols, elle permet d'assurer une continuité avec les données d'exposition produites dans le passé.

#### **5.1.4 AUTRES CARACTERISTIQUES PERTINENTES DES NANOPARTICULES**

Comme pour toutes les substances chimiques sous forme particulaire, la composition chimique reste une caractéristique essentielle à déterminer. Il en est de même pour la morphologie lorsque les nanoparticules sont faiblement solubles ou insolubles et montrent un rapport d'aspect (longueur/diamètre) élevé (nanotubes, nanofibres etc.) ou sont caractérisées par une structure de forme irrégulière ou morcelée (Maynard et Aitken, 2007).

D'autres caractéristiques peuvent également être pertinentes dans certains cas comme la structure cristalline, la réactivité de surface, l'état de charge électrostatique, la solubilité etc.

#### **5.2 SCENARIOS POSSIBLES D'EXPOSITION**

L'exposition peut se produire tout au long de la vie d'un nanomatériau, à savoir lors :

- de la synthèse de nanomatériaux (ouverture de réacteur, récupération de produit, conditionnement...),
- de la manipulation de nanomatériaux (échantillonnage, pesée, transvasement, vidange de trémie, mélange, transfert, etc.),
- de l'élaboration de nanomatériaux (incorporation dans diverses matrices) et leur transformation (usinage, ponçage, polissage etc.),
- du nettoyage et de la maintenance des équipements (réacteurs, sorbonnes, boîtes à gants, équipements de filtration...),
- de la collecte, du conditionnement, du transport et du traitement des déchets.

En plus des facteurs liés au poste de travail, la forme sous laquelle se trouvent les nanoparticules (poudre, suspension liquide, gel, composite, etc.) et la capacité des produits à émettre dans l'air des aérosols lors de leur manipulation constituent des facteurs qui influent sur le niveau d'exposition. Enfin, l'exposition doit être envisagée lorsque l'activité est en fonctionnement normal mais également en mode dégradé ou lors d'incidents. Par exemple un mode dégradé pour une sorbonne pourrait être lorsque le régime aéraulique ne correspond plus au régime de fonctionnement normal. Un incident pourrait être par exemple la chute sur le sol d'un flacon contenant des nanoparticules sous forme de poudre.

#### **5.3 STRATEGIES PUBLIEES PAR AILLEURS**

La caractérisation de l'exposition potentielle peut être réalisée pour diverses raisons, et la stratégie de mesure ainsi que l'interprétation et l'expression des résultats dépendent de celles-ci.

Ces trois dernières années ont vu la publication au niveau international de propositions de stratégies de mesures destinées à évaluer le potentiel d'émission et d'exposition professionnelle lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux. Ces stratégies s'appliquent aux nanomatériaux en général (BSI, 2010 ; Brouwer *et al.* 2009 ; Consent German Report, 2011 ; Methner *et al.* 2010, Ramachandran *et al.* 2011) ou bien à une substance spécifique comme le dioxyde de titane (NIOSH, 2011).

La stratégie proposée dans ce document est en accord avec les principes généraux des recommandations actuellement développées par la communauté scientifique internationale. Il s'agit notamment de l'approche par phases successives, des recommandations en matière d'instruments et de méthodes de mesures proposés.

## **6. STRATEGIE PROPOSEE**

Le cheminement décrit ci-dessous n'est pas imposé et la mise en œuvre et l'interprétation des différentes phases sont laissées au jugement de l'utilisateur. Ce guide s'adresse principalement à des personnes :

- qualifiées et expérimentées en matière de mesures des émissions et/ou des expositions aux produits chimiques sous forme d'aérosol,
- possédant des notions sur les risques liés aux nanomatériaux.

### **6.1 VUE D'ENSEMBLE DE LA STRATEGIE**

La stratégie proposée suit un cheminement en quatre phases :

- une étude dite de situation permettant d'exclure ou non, de manière certaine, la présence de nanomatériau dans le procédé visé.
- une étude dite d'évaluation initiale permettant d'exclure ou non, de manière certaine, une exposition potentielle à un aérosol cible.
- la troisième phase a pour objectif de s'interroger sur la nécessité et la faisabilité de poursuivre le cheminement vers une campagne de mesurage. Des essais en laboratoire peuvent éventuellement être réalisés lors de cette phase.
- la quatrième phase concerne la campagne de mesurage *in situ* à proprement parler.
- enfin, la cinquième et dernière phase a pour objet l'analyse des résultats.

La Figure 4 donne un aperçu de la démarche dans son ensemble.

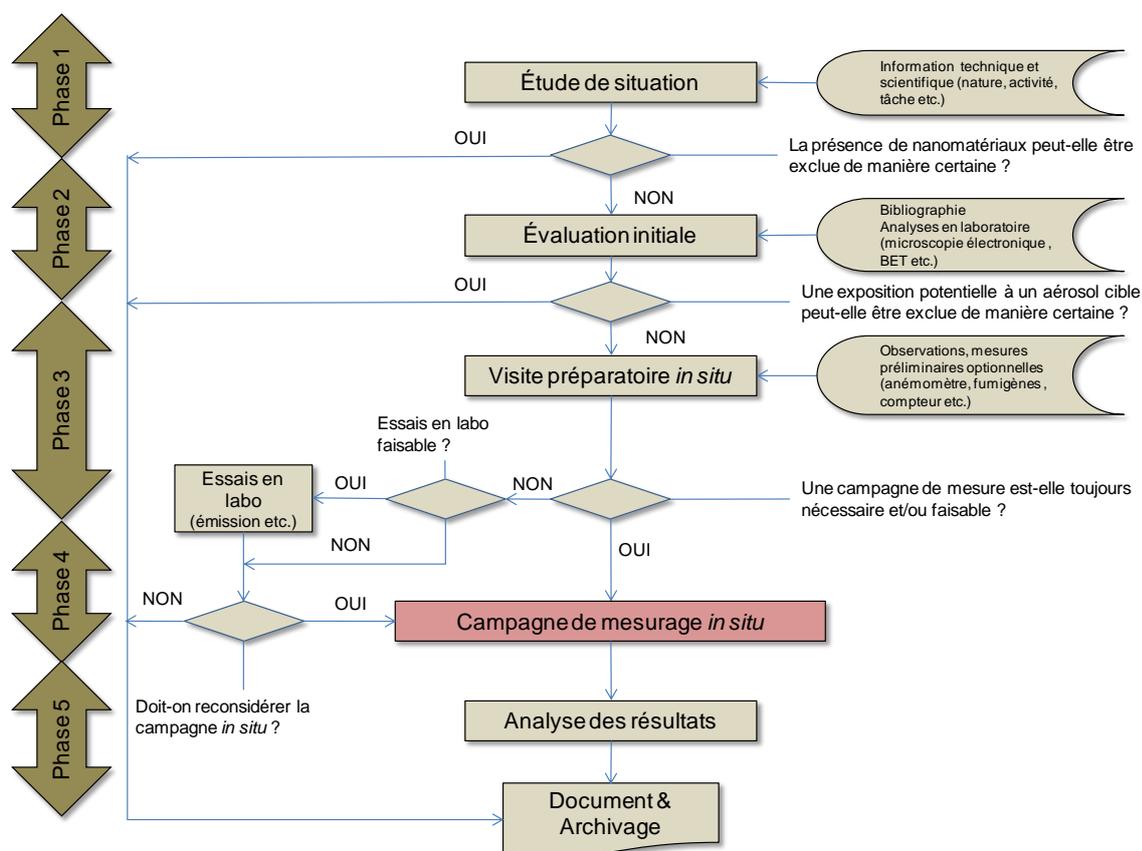


Figure 4 : Logigramme d'ensemble de la stratégie pour la caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux

## 6.2 PHASE 1 : ÉTUDE DE SITUATION

L'étude de situation, en se référant à toute la documentation scientifique et technique disponible, doit permettre de définir de manière certaine si la matière dont il est question tombe effectivement dans le champ des nanomatériaux. Pour cela on se référera à la définition du chapitre 2.1.

Par exemple, un fabricant devrait être en mesure de fournir des clichés de microscopie électronique (obtenus de préférence avec un MET) permettant d'observer la taille et forme des particules primaires et éventuellement des agrégats ou agglomérats. Cette approche est valable pour les nanomatériaux sous forme de poudre, suspension colloïdale, massive avec inclusion de nanoparticules (nanocomposite), films minces etc. Avec ces clichés devrait être spécifiés la méthode de préparation de l'échantillon, le protocole d'observation etc.

Dans le cas où la substance se trouverait sous la forme d'une poudre, la masse volumique du matériau ainsi que le résultat d'analyse de surface spécifique par adsorption de gaz suivant la technique BET serviront pour la détermination de la surface spécifique en volumique ( $m^2/cm^3$ ). Cette valeur pourra être comparée à la valeur de référence retenue à ce jour (cf. chapitre 2.1).

Dans la mesure où l'utilisateur de la substance ne disposerait pas de ces informations, il devra être invité à les demander auprès du fabricant ou fournisseur de la substance.

S'il est démontré qu'il s'agit effectivement d'un nanomatériau, on passera à la phase 2.

S'il n'est pas possible d'exclure de manière certaine qu'il s'agit d'un nanomatériau, un examen plus approfondi de la situation devrait être réalisé, c'est l'objet de la phase 2.

En revanche, si la documentation prouve que le cas considéré ne tombe pas dans la catégorie des nanomatériaux, une approche classique de caractérisation des expositions pourrait être mise en œuvre. Cette information devra être documentée et archivée comme l'indique la Figure 4.

### **6.3 PHASE 2 : EVALUATION INITIALE**

Dans le cas où un examen approfondi s'avère nécessaire pour savoir si on est en présence d'un nanomatériau, des analyses spécifiques devront être réalisées dans un laboratoire spécialisé sur un ou des échantillons de matière à l'aide des techniques de microscopie électronique, BET etc. Un examen de la littérature scientifique devrait être également réalisé afin de repérer s'il existe des informations tangibles sur la substance ou l'objet de l'étude, toujours dans l'objectif de conclure à la présence d'un nanomatériau.

S'il est démontré qu'il s'agit d'un nanomatériau, l'évaluation initiale vise à rechercher s'il y a une exposition potentielle du (ou des) opérateur(s). Pour cela on analysera précisément l'activité, la ou les tâches incriminées, le mode d'émission, les variables affectant l'émission etc. Des sources d'information telles que des mesurages antérieurs, des mesurages effectués dans des installations ou pour des procédés comparables ou encore des calculs à l'aide de modèles d'expositions peuvent également fournir une information intéressante.

S'il n'est pas possible d'exclure de manière certaine une exposition potentielle, un examen plus approfondi de la situation devrait être réalisé, c'est l'objet de la phase 3. Dans le cas contraire l'analyse devra être documentée et archivée comme l'indique la Figure 4.

### **6.4 PHASE 3 : NECESSITE ET FAISABILITE DE LA CAMPAGNE DE MESURAGE**

Une campagne de mesurage reste toujours une étape complexe à mener et demande un investissement important en termes de ressources humaines et techniques. La phase 3 a pour objet de considérer s'il y a vraiment lieu de réaliser une campagne de mesurage et, si tel est le cas, de la préparer. Dans cette phase importante de la stratégie, des essais en laboratoire visant à apporter des éléments relatifs à l'émission d'aérosols peuvent être proposés.

#### **6.4.1 VISITE PREPARATOIRE IN SITU**

La visite préparatoire sur site vise à réaliser une revue approfondie du (ou des) procédés incriminés, du (ou des) postes de travail concernés, des locaux etc. en vue d'apprécier s'il y a lieu de poursuivre par des mesurages in situ. Les éléments suivants devraient notamment être considérés :

- procédés et opérations cibles mettant en œuvre le nanomatériau,
- sources potentielles d'émission de particules et particules-ultrafines (aérosol de fond) : type, nombre et positionnement, importance, etc.
- activités et techniques de travail : proximité à la source cible, temps, habitude,
- configuration du lieu de travail : espace, encombrement, etc.
- ventilation générale et localisée: type, système, efficacité, aéraulique du local, etc.

- équipement de protection technique : type, système, efficacité, etc.
- mesures et procédures de prévention et de sécurité

Lors de cette visite, il pourra être envisagé de mettre en œuvre des techniques simples et portables visant par exemple à documenter de manière qualitative l'aérodynamique en différents points clés du local et du poste de travail cible (par exemple à l'aide d'un fumigène). De même, des mesurages visant à déterminer les niveaux de concentration en nombre de l'aérosol de fond (par exemple à l'aide d'un compteur de noyaux de condensation) pourront être utiles.

Les observations détaillées associées aux résultats qualitatifs et quantitatifs sont des éléments pour l'établissement précis de la stratégie de mesurage, comme par exemple le positionnement des points de mesurage à poste fixe (cf. chapitre 6.8), la durée des prélèvements pour la collecte des particules de l'aérosol cible etc.

#### **6.4.2 ESSAIS EN LABORATOIRE**

S'il n'existe pas de certitude quant à la nécessité de réaliser une campagne de mesurage, dans le cas par exemple où les phases précédentes n'ont pas apporté d'éléments tangibles sur l'exposition potentielle ou lorsque la campagne de mesurage s'annonce laborieuse à entreprendre (aérosol de fond à priori important, accès difficile au procédé, zonage spécifique de type Atex etc.), il pourra être envisagé de réaliser des essais spécifiques en laboratoire.

Ces essais peuvent concerner :

- l'émission d'un aérosol à partir de la nanopoudre mise en œuvre dans l'opération cible. Sur ce sujet, plusieurs approches, dites de « dustiness », ont été récemment développées et font l'objet de nombreux travaux. Certaines se basent sur une adaptation des deux méthodes décrites dans une norme non spécifique pour les nanomatériaux (EN 15051, 2006 ; Tsai *et al.* 2009), tandis que d'autres présentent de nouveaux concepts (Ustache *et al.* 2010 ; Schneider et Jensen, 2008). Un projet est actuellement en cours dans le cadre du réseau européen PEROSH qui vise à comparer ces différentes méthodes et à harmoniser certaines étapes clés (Witschger *et al.* 2011).
- l'émission d'aérosols de composites ou produits contenant des nanoparticules suivant différents stress physiques (ponçage, perçage, abrasion etc.) (Guyot *et al.* 2010 ; Vorbau *et al.* 2010) ou effets (thermiques, UV etc.) simulant une opération ou un vieillissement (Gheerardyn *et al.* 2010 ; Hsu et Chein, 2007).
- ces essais conduisent à des informations sur la gamme de taille des aérosols émis, les niveaux de concentrations en nombre ou en masse attendus, etc. On peut aussi mettre en œuvre des méthodes reposant sur la microscopie électronique pour aboutir à d'autres paramètres comme par exemple la surface des particules composant l'aérosol (Bau *et al.*, 2010a).

#### **6.5 PHASE 4 : CAMPAGNE DE MESURAGE *IN SITU***

La phase 4 concerne la campagne de mesurage proprement dite. Son objectif est d'identifier et de caractériser l'aérosol cible au niveau des sources potentielles d'émission et en différents points éloignés de celles-ci pour permettre d'apprécier l'exposition potentielle des opérateurs.

La stratégie proposée pour la campagne repose sur deux niveaux : niveau 1 (caractérisation de base) et niveau 2 (caractérisation expert). La Figure 5 présente le cheminement possible entre ces deux niveaux.

Les critères de choix entre le niveau 1 et le niveau 2 sont multiples et laissés à l'appréciation du lecteur :

- compétences et expériences en matière de mesurage des aérosols de nanoparticules,
- disponibilité des instruments et méthodes,
- condition d'accès au poste de travail,
- adéquation des instruments à l'environnement du poste de travail (zone Atex, etc.),
- existence de résultats antérieurs de mesurage à ce poste de travail.

Les instruments et méthodes pour les niveaux 1 et 2 sont proposés dans les chapitres 6.5.1 et 6.5.2.

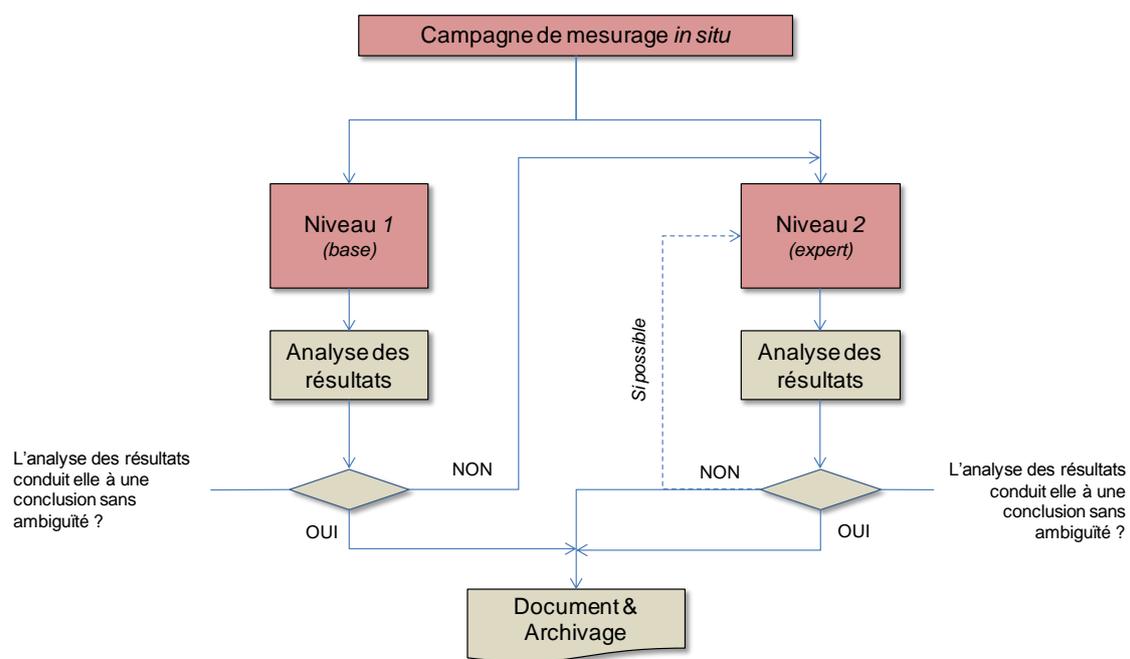


Figure 5 : Stratégie à deux niveaux concernant la campagne de mesurage in situ.

### 6.5.1 NIVEAU 1 : CARACTERISATION DE BASE

Cette caractérisation de niveau 1 est destinée principalement aux hygiénistes industriels et autres personnes qualifiées et expérimentées en matière de mesures des émissions et/ou des expositions aux produits chimiques appartenant à des organismes de contrôle et des organismes professionnels de prévention.

Elle repose sur la mise en œuvre de techniques de mesurage :

- en temps réel des concentrations des particules dans l'air,
- intégrées pour la collecte d'échantillons d'aérosols en vue d'une analyse des particules élémentaires ou de la composition chimique globale.

Les instruments et méthodes qui peuvent être mis en œuvre pour satisfaire cette caractérisation de niveau 1 sont décrits dans le Tableau 1 ci-dessous.

*Tableau 1 : Instruments & méthodes proposés correspondant au niveau 1 (base) d'une campagne de mesurage.*

Niveau 1 (base)		
Type de mesurage	Paramètre	Instrument / Méthode
Temps réel	Concentration en nombre (1/cm <sup>3</sup> )	Compteur de noyaux de condensation portable (CNC) Compteur optique de particule portable (COP)
	Concentration en masse (µg/m <sup>3</sup> )	Compteur optique de particule portable (COP) Photomètre laser portable
Intégré	Particule élémentaire (morphologie, analyse élémentaire)	Prélèvement* pour observation microscopie électronique (ME) à transmission (MET) ou balayage (MEB) éventuellement combinée avec des techniques de microanalyse ou spectroscopique.
	Composition chimique aérosol	Prélèvement à poste fixe de la fraction alvéolaire combinée avec analyse chimique** (ex. Spectrométrie de Masse)

\* Il existe plusieurs techniques pour la collecte des particules (filtration, précipitation électrostatique ou par thermophorèse) et différents média peut être utilisés (membrane, disque de silicium, grille MET etc.)

\*\*Des méthodes d'analyses telles que publiées par l'INRS (base Metropol) ou le NIOSH peuvent être mises en œuvre en fonction de la nature de la substance chimique. Le prélèvement peut être réalisé à l'aide d'un dispositif de type CATHIA (alvéolaire).

D'une manière générale on privilégiera :

- pour la prise en compte de l'aérosol de fond une approche combinant l'approche spatiale et temporelle (cf. chapitre 6.8) avec au moins un point de mesurage à la source ou en champ proche et un point de mesurage en champ lointain.
- toujours le mesurage en temps réel de la concentration en nombre des particules (1/cm<sup>3</sup>). Néanmoins dans certaines situations un mesurage effectué en parallèle de la concentration en masse des particules peut se révéler pertinent, notamment lorsque l'opération cible émet un aérosol polydispersé contenant des particules de tailles microniques (cf. Figure 6).
- pour la détermination de la composition chimique, un préleveur à poste fixe destiné à échantillonner la fraction alvéolaire de l'aérosol et positionné à hauteur des voies respiratoires est recommandé. Un dispositif de type CATHIA dans sa version alvéolaire pourrait par exemple être utilisé (INRS, 2002). La durée du prélèvement devra être principalement adaptée à la substance recherchée et la technique d'analyse associée.
- un compteur de noyaux de condensation portable (CNC) n'informe que sur la concentration totale en nombre des particules comprises entre environ 10-20 nm et quelques µm ; il ne donne aucune indication ni sur la distribution en taille ni sur la nature des particules qu'il compte.

Il existe une méthode relativement simple à mettre en œuvre permettant d'apporter une information supplémentaire quant à la distribution de la taille sur le domaine submicronique. Cette méthode repose sur le couplage d'un CNC avec un compteur optique de particules (COP) portable. Cette méthode a récemment fait l'objet de travaux (Schmoll *et al.* 2010) ; elle est incorporée dans la stratégie proposée par le NIOSH (Methner *et al.* 2010).

La corrélation entre une opération et un niveau de concentration est un point clé dans la caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition. Pour l'aborder, il existe des techniques qui permettent d'enregistrer des données issues d'instruments de mesure en temps réel et de les coupler à un enregistrement vidéo. Cela a récemment été appliqué lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux (Beurskens-Comuth *et al.* 2011).

Il existe sur le marché de nouvelles techniques aisément portables et destinées au mesurage en temps réel de la concentration en nombre. Certaines d'entre elles intègrent également un mesurage en temps réel de la taille moyenne des particules. Cependant, ces techniques basées sur des mesures électriques sont aujourd'hui encore des techniques dont les performances sont peu connues (Bau *et al.* 2012) et qu'il convient d'étudier de manière approfondie avant de les mettre en œuvre dans des campagnes de mesurage.

La Figure 6 montre des résultats des mesurages en temps réel obtenus lors d'une opération de ponçage de surfaces internes d'un équipement dans lequel ont été produites des nanoparticules. On peut observer que la série temporelle de la concentration en nombre des particules obtenues à la source est bien corrélée avec celle obtenue en champ lointain, mais elle ne montre pas d'événement particulier en lien avec l'activité de ponçage. Par contre, il existe un lien évident entre l'activité de ponçage et la série temporelle de la concentration en masse des particules. Cet exemple illustre le fait qu'il est parfois pertinent de considérer pour le mesurage en temps réel la concentration en nombre des particules mais aussi la concentration en masse des particules.

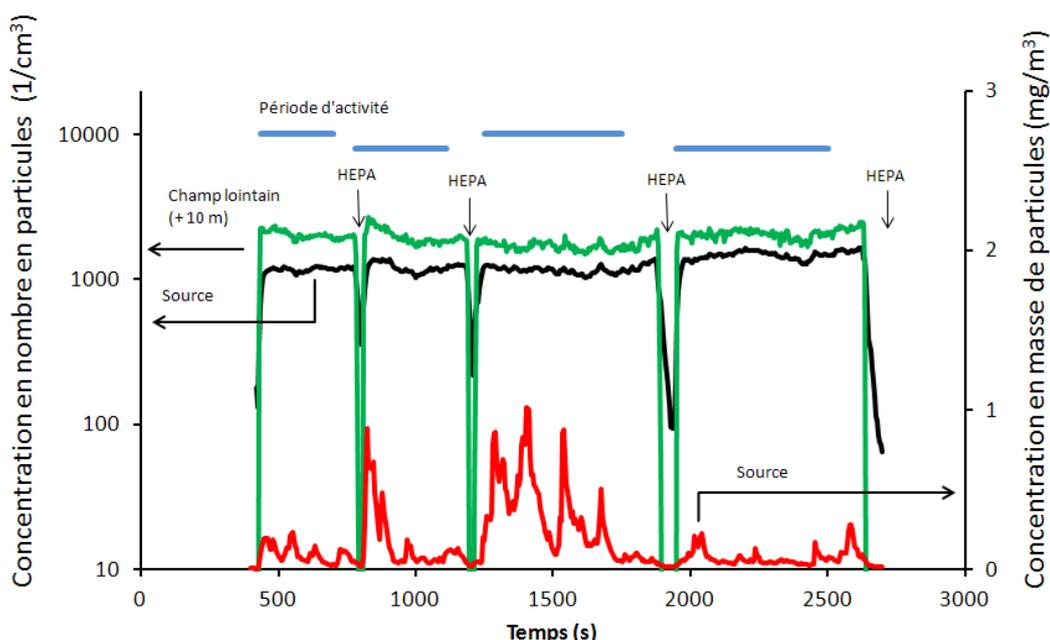


Figure 6 : Exemples de mesurages effectués en temps réel lors d'une opération de ponçage de surfaces internes d'un équipement dans lequel ont été produites des nanoparticules.

Les évènements marqués HEPA correspondent à la connexion furtive d'un élément filtrant de type HEPA sur la ligne de prélèvement dans le but de séparer les tâches ou opérations observées.

Echelle des ordonnées à gauche pour les courbes noire et verte ; à droite pour la courbe en rouge.

Comme l'indique la Figure 5, l'analyse des résultats de cette caractérisation de niveau 1 devra fournir des éléments documentés et sans ambiguïté en matière d'émission de nanoparticules et d'exposition potentielle lors de la (ou des) opération(s) cible(s). Si les résultats ne sont pas robustes, il est recommandé de passer sur une caractérisation de niveau 2.

Cette approche de niveau 1 pourra être utilisée comme un outil de screening dans une campagne de mesurage d'envergure où de nombreux postes de travail ou tâches seraient sujets à question, afin de cibler ceux qui nécessiteraient d'aller plus loin dans l'investigation.

Une analyse des données issues des campagnes de mesurage menées dans le cadre de Nano-INNOV a montré que dans 70 % des situations de travail étudiées l'approche de niveau 1 aurait suffi si, pour le mesurage en temps réel de la concentration en nombre des particules, deux instruments identiques étaient mis en œuvre, en champ lointain pour le mesurage de l'aérosol de fond et au niveau de la source pour l'aérosol cible (Durand *et al.* 2011).

## 6.5.2 NIVEAU 2 : CARACTERISATION EXPERT

Cette caractérisation de niveau 2 est destinée principalement aux chercheurs et spécialistes impliqués dans des travaux relatifs à la métrologie des aérosols et leur caractérisation, aux émissions et/ou aux expositions aux substances sous forme de particules (et nanoparticules) dans un contexte de santé au travail.

Tout comme la caractérisation de niveau 1, elle repose sur la mise en œuvre de techniques de mesurage :

- en temps réel des concentrations en particules dans l'air,
- intégré pour la collecte d'échantillons d'aérosols en vue d'une analyse des particules élémentaires ou de la composition chimique globale.

Toutefois les techniques mises en œuvre dans ce niveau 2 se caractérisent par des performances améliorées (par exemple en termes de limite basse de détection des nanoparticules ou de limite haute de concentration en nombre pour les CNC).

En outre, cette caractérisation de niveau 2 peut intégrer aussi :

- des techniques de mesurage de la distribution du nombre des particules en temps réel (ELPI, FMPS, SMPS etc.)
- des techniques de mesurage de distribution de la masse en fonction de la taille tels les impacteurs (de type classique ou à basse pression comme le MOUDI ou le DLPI),
- des techniques spécifiques pour le mesurage des concentrations en surface ( $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ). Il existe différents concepts de surface (Bau *et al.* 2010a).
- éventuellement des dispositifs de prélèvement pour des mesurages intégrés en temps dans la zone respiratoire en vue d'analyse (particule élémentaire ou composition chimique).

Les instruments et méthodes qui pourraient être mis en œuvre pour satisfaire cette caractérisation de niveau 2 sont décrits dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Instruments & méthodes proposés correspondant au niveau 2 (expert) d'une campagne de mesure.

Niveau 2 (expert)			
Type de mesure	taille	Paramètre	Instrument / Méthode
Temps réel	intégrée	Concentration en nombre (1/cm <sup>3</sup> )	Compteur de noyaux de condensation (CNC) Compteur optique de particule (COP) NSAM, AeroTrak TEOM, Photomètre laser
		Concentration en surface* (µm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	
Concentration en masse (µg/m <sup>3</sup> )			
	résolue	Distribution du nombre	ELPI, FMPS, SMPS
		Distribution de la masse	Spectromètre optique, APS
Intégré	intégrée	Particule élémentaire (morphologie, analyse élémentaire)	Idem niveau 1 + éventuellement prélèvement individuel**
		Composition chimique aérosol	
	résolue	Particule élémentaire (morphologie, analyse élémentaire)	Impacteur en cascade (basse pression ou non)
		Composition chimique aérosol	

\*Il s'agit ici du concept de surface géométrique déposée dans l'arbre respiratoire

\*\* Par exemple à l'aide d'un cyclone

Les commentaires concernant le niveau 1 en matière de prise en compte de l'aérosol de fond, mesure de la concentration du nombre des particules, d'analyse des particules élémentaires, de la composition chimique, sont valables pour le niveau 2.

Comme l'indique la Figure 5, l'analyse des résultats de cette caractérisation de niveau 2 devra fournir des éléments documentés et robustes en matière d'émission de nanoparticules et d'exposition potentielle lors de la (ou des) opérations cibles. Si l'ensemble des résultats se révèle peu robuste, il est recommandé de procéder à une deuxième caractérisation. Dans l'éventualité où cela n'est pas possible, il est recommandé d'alerter du caractère discutables des résultats finaux.

## 6.6 PHASE 5 : ANALYSE DES RESULTATS

L'analyse des résultats a pour objectif de produire des données robustes sur les caractéristiques de l'aérosol cible (cf. chapitre 0) afin que la conclusion soit sans ambiguïté.

Les séries temporelles des concentrations peuvent être analysées sur la base de comparaison de moyennes et d'écart-types déterminés pour chaque épisode ou opération observé. Différentes approches peuvent être mises en œuvre (test de Student, analyse descriptive, data mining, etc.).

Pour caractériser les émissions de particules, l'analyse des résultats peut être réalisée en taux d'émission en nombre ou en masse (Bemer et al. 2010, Demou et al. 2009).

Il existe également plusieurs façons d'extraire dans les séries temporelles des concentrations la part réellement attribuable à l'aérosol cible. Cela va de la simple soustraction à la mise en œuvre de méthodes d'analyses statistiques plus complexes comme ARIMA (Pferfferkorn *et al.* 2010).

Concernant les résultats des distributions en taille, il y a également différentes façons de présenter les résultats (juxtaposition des distributions, rapport par classe de taille, etc.).

Les résultats issus des observations et analyses en microscopie électronique doivent être bien décrits et illustrés. Ces résultats devraient s'accompagner de toute l'information pertinente concernant la méthode et le substrat de collecte, la préparation pour l'analyse, l'instrument utilisé, le mode et les conditions des observations et des analyses etc.

Les résultats des mesurages de concentration massique (par analyse chimique) des aérosols devront incorporer des intervalles de confiance ; ces valeurs seront comparées aux limites de quantification en concentration.

## **6.7 POINT SUR L'INFORMATION CONTEXTUELLE**

L'information contextuelle désigne toute l'information décrivant précisément le contexte dans lequel la campagne de mesurage a été effectuée. Sans cette information, la robustesse de l'interprétation des résultats peut être mise en cause, notamment par les utilisateurs futurs des résultats. Cette information qui devrait être la plus précise possible concerne différents items (Tielemans *et al.* 2002) : le nanomatériau, le (ou les) local (locaux), le (ou les) poste(s) de travail, l'environnement, l'activité ciblée, la stratégie de mesurage adoptée, le déroulement des mesurages, les résultats, etc. Ces différents éléments se retrouvent *in fine* dans le rapport (cf. l'annexe C).

## **6.8 POINT SUR L'AEROSOL DE FOND ET LE POSITIONNEMENT DES POINTS DE MESURAGE**

Un des problèmes majeurs rencontrés lors du mesurage vient du facteur de confusion que constitue l'aérosol de fond. Celui-ci est généralement omniprésent, variable dans le temps et l'espace en fonction des sources diverses dont il peut provenir (combustion, autres procédés) et de son mode de transfert dans la zone de mesurage du fait de la ventilation naturelle ou forcée. Les niveaux de concentrations qu'il peut atteindre peuvent aisément venir masquer l'aérosol cible. Les instruments de mesurage en temps réel (par exemple les compteurs de noyaux de condensation) n'étant pas spécifiques de la nature des particules qu'ils observent, il n'est pas toujours facile de distinguer cet aérosol de fond. Or cette distinction est primordiale puisqu'il convient de ne pas associer une concentration en nombre (par exemple) due à l'aérosol de fond à celle de l'aérosol cible, alors que la concentration réelle de ce dernier peut être de plusieurs ordres de grandeur inférieure. Il en est de même pour la granulométrie de l'aérosol cible.

Il existe quatre approches fondamentales différentes permettant d'aborder la question de l'aérosol de fond (Kuhlbusch *et al.* 2011) :

- l'approche série temporelle (avec comme variable le couple activité-temps) Cette approche repose sur l'observation de la mesure faite en temps réel au point d'intérêt. Elle fait l'hypothèse essentielle que la concentration déterminée en phase de non activité est la concentration de fond et que toute augmentation (en concentration) ou variation (en taille) lors de la phase d'activité peut être attribuée à une émission issue de l'aérosol cible.

- l'approche spatiale (avec comme variable la distance). Cette approche suppose un point de mesure de référence éloigné du point de mesure d'intérêt qui soit représentatif de l'ambiance du local. Toute variation positive observée entre le point d'intérêt et le point de référence peut être attribuée à une émission issue du procédé/nanomatériau observé.
- l'approche comparative avec et sans nanomatériau. Cette approche suppose que le procédé puisse être mis en œuvre sans le nanomatériau, puis une seconde fois avec celui-ci.
- l'approche par échantillonnage d'aérosols et analyse a posteriori. Cette approche repose sur la détermination de la présence du nanomatériau dans un échantillon de particules collectées au point de mesure soit par l'analyse suivant des méthodes physico-chimiques (ex. ICPMS), soit par l'observation de particules individuelles (MEB ou MET, MEB-EDX, etc.).

La plupart des études publiées ont mis en œuvre des approches combinant l'approche d'analyse des séries temporelles à l'approche spatiale, et la majorité d'entre elles intègrent également l'analyse chimique et morphologique de particules échantillonnées en différents points.

L'analyse de type « particule élémentaire » qui fournit à la fois une information sur la morphologie et sur la composition chimique est à l'heure actuelle la seule approche qui puisse démontrer de manière certaine la présence de nanoparticules dans l'aérosol cible. Néanmoins, cette approche ne permet pas de prouver de manière certaine l'absence de celles-ci, en raison de limitations liées au prélèvement, à l'observation et la détection spécifique.

Dans la mesure où l'étude de situation et la visite préparatoire ont permis d'identifier la localisation d'un point avec une possible émission, par exemple une action de transfert de nanopoudre d'un contenant dans un bécher, on sélectionnera un point au plus près de la source pour les mesurages en temps réel et intégrés. Cette approche peut être considérée comme le cas le plus défavorable (*worst case sampling*, cf. EN698, 1995).

Les autres points de mesurage sont à choisir judicieusement dans le champ proche et/ou lointain en tenant compte de l'opération cible, de l'opérateur, de l'environnement du poste de travail, de la conception du local et du bâtiment, de l'aéraulique localisée et générale, etc. De manière générale on privilégiera le positionnement des points de mesurage intégré à hauteur des voies respiratoires. La Figure 7 illustre ces différents points.

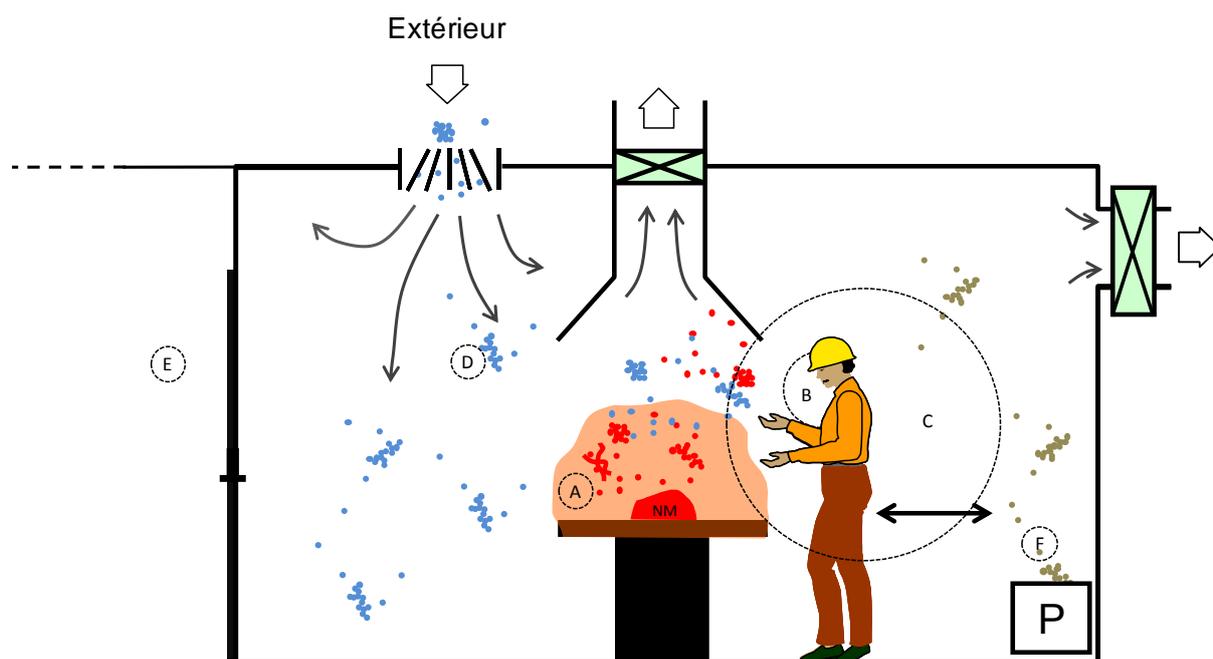


Figure 7 : Illustration du positionnement des points de mesure dans un local où un opérateur met en œuvre un nanomatériau. En bleu l'aérosol de fond issu de l'extérieur, en marron l'aérosol de fond issu d'une source ponctuelle P de particules, en rouge l'aérosol cible issu de la mise en œuvre du nanomatériau. Points de mesure à la source (A), dans la zone respiratoire (B), en champ proche de l'opérateur (C), en champ lointain de l'opérateur à hauteur des voies respiratoires à l'intérieur du local (D) ou à l'extérieur du local (E), à proximité de la source ponctuelle P de particules (F).

## **7. CONCLUSION**

Dans le cadre d'un accord entre le CEA, l'INERIS et l'INRS un groupe de travail a été créé sur la période 2010-2011. Composé d'experts dont les compétences sont diverses et relèvent des domaines de l'évaluation du risque chimique, de la mesure de l'exposition aux agents chimiques, de la métrologie des aérosols et nanoaérosols, ce groupe a élaboré une stratégie visant à caractériser les potentiels d'émission et d'exposition professionnelle, lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux. La stratégie proposée suit un cheminement en cinq phases :

- une étude dite de situation permettant d'exclure ou non et de manière certaine la présence de nanomatériau dans le procédé cible,
- une étude dite d'évaluation initiale permettant d'exclure ou non et de manière certaine qu'il y a exposition potentielle à un aérosol cible,
- la troisième phase a pour objectif de s'interroger sur la nécessité et la faisabilité de poursuivre le cheminement vers une campagne de mesurage ; des essais en laboratoire peuvent éventuellement être réalisés lors de cette phase,
- la quatrième phase concerne la campagne de mesurage *in situ* à proprement parler.

Enfin, la cinquième et dernière phase a pour objet l'analyse des résultats. La stratégie associée à la campagne de mesurage propose deux niveaux d'intervention. Le niveau 1 est destiné principalement aux hygiénistes industriels et autres personnes qualifiées et expérimentées en matière de mesures des émissions et/ou des expositions aux produits chimiques, appartenant à des organismes de contrôle et professionnels de prévention. Le niveau 2 s'adresse principalement aux chercheurs et spécialistes impliqués dans des travaux relatifs à la métrologie des aérosols et leur caractérisation, aux émissions et/ou aux expositions aux substances sous forme de particules (et nanoparticules) dans un contexte de santé au travail. Outre les publics cibles, des critères de choix entre ces deux niveaux sont proposés, ainsi qu'un cheminement entre ceux-ci.

La stratégie proposée dans ce document est en accord avec les grands principes des recommandations actuellement développées par la communauté scientifique internationale.

## 8. BIBLIOGRAPHIE

- AFSSET (2006) Les nanomatériaux, effets sur la santé de l'homme et de l'environnement, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, 248p
- AFSSET (2008) Les nanomatériaux, sécurité au travail, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, 239p
- Bau S., Jacoby J., Witschger O. (2012) Real-time measurement of mean particle size and number concentration of nanoaerosols in the range 20-450 nm with the Diffusion Size Classifier (meDiSC). *Journal of Environmental Monitoring*, DOI: 10.1039/c2em10619a
- Bau S., Witschger O., Gensdarmes F., Rastoix O., Thomas D. (2010a) A TEM-based method as an alternative to the BET method for measuring off-line the specific surface area of nanoaerosols. *Powder Technology*, 200, 190–201
- Bau S., Witschger O., Gensdarmes F., Thomas D. (2010b) Response of three instruments devoted to surface-area for monodisperse and polydisperse aerosols in molecular and transition regimes. *Journal of Physics: Conference Series* 304, 012015, 9p
- Bemer D., Régnier R., Subra I., Sutter B. (2010) Ultrafine Particles Emitted by Flame and Electric Arc Guns for Thermal Spraying of Metals. *Ann. Occup. Hyg.*, 54, 607–614
- Bertrand N., Vincent R. (2010) Modélisation des expositions professionnelles aux agents chimiques. *Hygiène et Sécurité au Travail*, 2010, 220, 21-33
- Beurskens-Comuth P., Verbist K., Brouwer D. (2011) Video exposure monitoring as part of a strategy to assess exposure to nanoparticles. *Ann. Occup. Hyg.*, 55, 937-945
- Brouwer D. (2010) Exposure to manufactured nanoparticles in different workplaces. *Toxicology*, 269, 120-127
- Brouwer D, van Duuren-Stuurman B, Berges M, Jankowska E, Bard D, Mark D (2009) From workplace air measurement results towards estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *J. Nanopart. Res.* 2009, 11:1867-1881
- Brouwer D., Berges M., Virji M.A., Fransman W., Bello D., Hodson L., Gabriel S., Tielemans E. (2012) Harmonization of measurement strategies for exposure to nano-objects; Report of Workshop. *Ann. Occup. Hyg.*, 56, 1-9
- BSI (2010) Nanotechnologies – Part 3: Guide to assessing airborne exposure in occupational settings relevant to nanomaterials. PD 6699-3:2010, 33p
- Cena L., Peters T. (2011) Characterization and control of airborne particles emitted during production of Epoxy/Carbon nanotubes nanocomposites. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 8, 86–92
- Cena L., Anthony T.R., Peters T. (2011) A Personal Nanoparticle Respiratory Deposition (NRD), *Environmental Science & Technology* 45, 6483-6490

- Consent German Report (2011) Tiered approach to an exposure measurement and assessment of nanoscale aerosols released from engineered nanomaterials in workplace operations, BAuA, BGRCI, IFA and VCI, Germany, 41p.
- Demou E., Stark WJ., Hellweg S. (2009) Particle Emission and Exposure during Nanoparticle Synthesis in Research Laboratories, *Ann Occup Hyg* 53, 829-838
- Durand C., Zimmermann E., Locatelli D., Derrough S., Fromaget J.L., Ravel X., Lefranc E., Garrione J. (2011) Measurement and Characterization Campaigns of Manufactured Nanoparticles in Workplace Air *In: Proceedings of the 5th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEH), Boston, USA.*
- EC (2011) Commission recommendation on the definition of nanomaterials. Brussels, 6p (publication en cours).
- EN 1540 (2010) Exposition sur les lieux de travail – Terminologie. prEN 1540:2010 (F) 21p
- EU-OSHA (2009) Workplace Exposure to Nanomaterials. Bilbao, Spain: European Agency for Safety and Health at Work, 89p
- Gaffet E (2011) Nanomatériaux: une revue des définitions, des applications et des effets sur la santé. Comment implémenter un développement sûr. *C. R. Physique*, 12, 648-658
- Gensdarmes F., Witschger O., Caractérisation et sources des aérosols ultra-fins. In : *Les Nanoparticules. Un enjeu majeur pour la santé au travail ?* EDP Sciences, 2007, 105-142
- Guide du Risque Chimique (2006) Identification, évaluation, maîtrise. 4e édition. Guy GAUTRET DE LA MORICIERE, Dunod
- Gheerardyn L., Le Bihan O., Malhaire J.M., Guillon O., Gibaut C., Dore E., Morgeneyer M. (2010) Nanoparticle release from nano-containing product, introduction to an energetic approach. *Technical proceedings of the 2010 NIST Nanotechnology conference & expo (Nanotech)*
- Guiot A., Golanski L., Tardif F. (2009) Measurement of nanoparticle removal by abrasion. *J Phys: Conf Ser* 2009, 170:012014.
- Hansen SF, Larsen BH, Olsen SI, Baun A., Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials, *Nanotoxicology*, 2007, 1, 3, 243-250.
- Honnert B., Vincent R. (2007) Production et utilisation industrielle des particules nanostructurées. *Hygiène et Sécurité au Travail*, 2007, 209, 5-21
- Hsu L., Chein H (2007) Evaluation of nanoparticle emission for TiO<sub>2</sub> nanopowder coating materials. *J Nanopart Res* 9(1), 157-163
- INRS (2002) Echantillonnage statique d'un aérosol par le dispositif CATHIA. Méthode Metropol H5, 11p
- INRS (2008) Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France, 2e édition, ED984, 23p
- ISO (2007) Workplace atmospheres - Ultrafine, nanoparticle and nanostructured aerosols - Inhalation exposure characterization and assessment. ISO/TR 27628: 2007, 34p

- ISO (2008) Nanotechnologies- Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies ISO/TR 12885:2008, 79p
- ISO (2010a) Nanotechnologies –Vocabulary - Part 1:Core terms ISO/TS 80004-1:2010, 14p
- ISO (2010b) Air des lieux de travail — Conventions de prélèvement de particules aéroportées en fonction de leur dépôt dans les voies respiratoires humaines. ISO/CD 13138: 2010, 28p
- JRC (2010) Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes. European Commission Joint Research Centre, © European Union, 2010, 29p
- Kuhlbusch T., Asbach C., Fissan H., Göhler D., Stintz M. (2011) Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: a review. Particle and Fibre Toxicology, 8, 22
- Kreyling WG., Semmler-Behnke M., Chaudhry Q. (2010) A complementary definition of nanomaterials. Nano Today, 5, 165-168
- Lahmani M., Marano F., Houdy P. (2010) Les nanosciences. Tome 4 : Nanotoxicologie et nanoéthique. Paris, éditions Belin, 608 p
- Lahmani M., Brechignac C, Houdy P. (2006) Les nanosciences. Tome 2 : Nanomatériaux et nanochimie. Paris, éditions Belin, 687 p
- LUDEP (2000) Program for implementing the ICRP66 respiratory tract model, version 2.07, Chilton Didcot, Oxon, NRPB, UK
- Maynard AD, Aitken R. (2007) Assessing exposure to airborne nanomaterials: current abilities and future requirements, Nanotoxicology, 1, 26-41
- Methner M, Hodson L, Geraci C (2010) Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials – part A. J. Occup. Environ. Hygiene, 7, 127-132
- Motellier S, Lhaute K, Guiot A, Golanski L, Geoffroy C, Tardif F (2010) Direct quantification of airborne nanoparticles composition by TXRF after collection on filters. Proceedings of the Nanosafe 2010 Conference, Grenoble, France.
- NIOSH (2010) Current Intelligence Bulletin. Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers. November 2010 draft, 149p
- NIOSH (2011) Current Intelligence Bulletin 63. Occupational Exposure to Titanium DioxideDHHS (NIOSH) Publication No. 2011–160, 120p
- Oberdörster G., Stone, V., Donaldson K. (2007) Toxicology of nanoparticles: a historical perspective, Nanotoxicology, 1, 2-25
- Pfefferkorn F., Bello D., Haddad G., Park J.Y., Powell M., McCarthy J., Bunker K., Fehrenbacher A., Jeon Y., Virji M., Gruetzmacher G., Hoover M. (2010) Characterization of Exposures to Airborne Nanoscale Particles During Friction Stir Welding of Aluminum. Ann. Occup. Hyg., 54, 486–503
- Ramachandran G. (2008) Toward a better exposure assessment strategies – the new NIOSH initiative, Ann. Occup. Hyg., 52, 287–301
- Ramachandran G., Ostraat M., Evans D.E., Methner M.M., O’Shaughnessy P.O., D’Arcy J., Geraci C.L., Stevenson E., Maynard A., Rickabaugh K. (2011) A strategy for assessing workplace exposures to nanomaterials. J. Occup. Hyg., 8, 673-685.

- Ricaud M., Witschger O. (2009) Les Nanomatériaux. Définition, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention. ED 6050, 27 p
- R'mili B., Dutouquet C., Sirven J.B., Aguerre-Chariol O., Frejafon E. (2011) Analysis of particle release using LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) and TEM (transmission electron microscopy) samplers when handling CNT (carbon nanotube) powders. *J. of Nanoparticle Research*, 13, 563-577
- SCHENIR (2010) Scientific Basis for the Definition of the Term "nanomaterial". Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, European Union 2010
- Schmoll L.H., Peters T.M., O'Shaughnessy P.T. (2010) Use of a Condensation Particle Counter and an Optical Particle Counter to Assess the Number Concentration of Engineered Nanoparticles. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 7, 535- 545
- Schneider T., Jensen K.A. (2008) Combined single-drop and rotating drum dustiness test of fine to nanosize powders using a small drum. *Ann. Occup. Hyg.*, 52, 23-34
- Seipenbusch M., Binder A., Kasper G. (2008) Temporal Evolution of Nanoparticle Aerosols in Workplace Exposure. *Ann. Occup. Hyg.*, 52, 707-716
- Tielemans E., Schneider T., Goede H., Tischer M., Warren N., Kromhout H., Van Tongeren M., Van Hemme J., Cherie J.W. (2008) Conceptual Model for Assessment of Inhalation Exposure: Defining Modifying Factors, *Ann. Occup. Hyg.*, 52, 577–586
- Tielemans E., Marquart H., De Cock J., Groenewold M., Van Hemmen J. (2002). A Proposal for Evaluation of Exposure Data. *Ann Occup Hyg* 46, 287-297
- Tsai C.J., Wu C.H., Leu M.L., Chen S.C., Huang C.Y., Tsai P.J., Ko F.H. (2011) Dustiness test of nanopowders using a standard rotating drum with a modified sampling train. *J Nanopart Res* 2009, 11(1):121-131
- Ustache A., Thevenet S., Morgeneyer M., Aguerre-Charriol O., Le Bihan O. (2010) Powder suspending system by vortex effect. *International conference on safe production and use of nanomaterials (Nanosafe 2010)*.
- Vorbau M., Hillemann L., Stintz M. (2009) Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticles release into air from surface coatings. *J Aerosol Sci*, 40(3), 209-217
- Witschger O. (2007) Inhalation et dépôts dans les voies respiratoires. In : Les Nanoparticules. Un enjeu majeur pour la santé au travail ? EDP Sciences, 2007, 191-217.
- Witschger, O. (2011) Monitoring nanoaerosols and occupational exposure. In : HOUDY P, LAHMANI M, MARANO F (Eds). *Nanoethics and Nanotoxicology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011, 163-199, 620p
- Witschger, O., Brouwer, D., Jensen K., Koponen, I., Berges, M., Jankowska, E, Dahman, D. Burdett, G., Bard, D. (2011) - DUSTINANO: A PEROSH initiative towards a harmonized approach for evaluating the dustiness of nanopowders. In: *Proceedings of the 5th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health (NanOEh)*, Boston, USA.
- Witschger O., Fabries J.F. (2005a) Particules ultra-fines et santé au travail. 1 – Caractéristiques et effets potentiels sur la santé. *Hygiène et sécurité au travail*, ND 2227, 199, 21-35

- Witschger O., Fabries J.F. (2005b) Particules ultra-fines et santé au travail. 2 – Sources et caractérisation de l'exposition. Hygiène et sécurité au travail, ND 2228, 199, 37-54

## 9. LISTE DES ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Exemples d'instruments et méthodes pouvant être mis en œuvre	2
Annexe 2	Exemples d'instruments et méthodes émergentes	1
Annexe 3	Illustration de l'influence de l'aérosol de fond particulaire sur l'aérosol cible.	2
Annexe 4	Etablissement du rapport	3

# **ANNEXE 1**

---

Exemples d'instruments et méthodes pouvant être mis en œuvre

Le tableau ci-dessous décrit brièvement les différents instruments et méthodes de prélèvement qui peuvent être mis en œuvre dans le cadre de la stratégie de mesurage à deux niveaux. Ceux-ci peuvent être classés en quatre catégories selon que le mesurage est résolu (ou non) en temps et en taille (Kuhlbusch *et al.* 2011). Seuls sont recensés les instruments ou méthodes de prélèvement disponibles à ce jour sur le marché.

*Tableau 3 : Instruments et méthodes pouvant être mis en œuvre lors dans le cadre de la stratégie décrite par la Figure 5. Elaboré d'après BSI (2010), Kuhlbusch *et al.* (2011) et Witschger et Fabriès (2005b). da : diamètre équivalent aérodynamique. dm : diamètre équivalent de mobilité électrique. do : diamètre équivalent optique.*

Mesurage résolu en		Instrument ou méthode de prélèvement	Gamme de taille (diamètre équivalent) résolution en temps métrique
temps	taille		
Non	Non	Prélèvement et filtration (ex. cyclone pour la fraction alvéolaire)	< 10 µm (da) n.a concentration en masse de particules, composition chimique
		Prélèvement et filtration (sur média filtrant ou grille TEM)	< 10 µm (da) n.a analyse chimique, morphologie
		Précipitation électrostatique ou thermique	> 20 nm (dm) n.a analyse chimique, morphologie
	Oui	Impacteur basse pression ou a micro-orifice (ex. DLPI ou MOUDI)	< 10 µm (da) n.a. distribution de la masse de particules, composition chimique
Oui	Non	Compteur de noyaux de condensation (CNC)	~ 2 nm – > 1 µm (dm) 1s Concentration en nombre de particules (1/cm <sup>3</sup> )

Mesurage résolu en		Instrument ou méthode de prélèvement	Gamme de taille (diamètre équivalent) résolution en temps métrique
temps	taille		
		Chargeur à diffusion d'ions (ex. NSAM, AeroTrak9000)	10 nm - > 1 µm (dm) 1s Concentration en surface de particules (équivalente géométrique déposée dans l'arbre respiratoire) (µm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )
		Photomètre d'aérosol	250 nm – 20 µm 1s Concentration en masse de particules (mg/cm <sup>3</sup> )
Oui	Oui	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	~ 3 nm – 1 µm (dm) >30s Distribution du nombre de particules
		Fast mobility particle sizer (FMPS)	~ 6 nm – 560 nm (dm) 1s Distribution du nombre de particules
		Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)	~ 6 nm – 10 µm (da) 1s Distribution du nombre de particules
		Compteur optique de particules (COP)	> 250 nm – 20 µm (do) 1s Distribution du nombre de particules
		Aerodynamic Particle Sizer (APS)	500 nm – 20 µm (da) 1s Distribution du nombre de particules

## **ANNEXE 2**

---

### Exemples d'instruments et méthodes émergentes

De nouveaux développements permettant une analyse de la composition élémentaire des particules en phase aérosol en temps réel apparaissent. Une des techniques intitulée *laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS) utilise un microplasma pour vaporiser et dissocier les particules. L'identification de la composition élémentaire des particules de l'aérosol se fait à partir d'une analyse des émissions atomiques spécifiques issues du volume du plasma. Très récemment, l'intérêt de la LIBS a été démontrée dans le cadre d'une étude de poste où étaient manipulés des nanotubes de carbone (R'mili *et al.* 2011).

Il existe également des développements très récents en matière de prélèvement individuel d'aérosol destiné à caractériser l'exposition professionnelle en milieu de travail. Par exemple :

- le préleveur individuel dénommé *nanoparticle respiratory deposition* (NRD ; Cena *et al.* (2011). Ce préleveur est composé de trois parties assemblées en série et opérant à 2,5 l/min. Tout d'abord un cyclone permettant d'extraire les particules les plus grosses et de ne retenir ainsi que les particules correspondant à la fraction alvéolaire, puis un impacteur conçu pour avoir un diamètre de coupure de 300 nm, et enfin un étage de dépôt par diffusion où les particules vont être collectées sur un ensemble de grilles en nylon d'ouverture de maille micronique. L'analyse des particules collectées dans l'étage de diffusion est effectuée *a posteriori* en laboratoire, à l'issue du prélèvement, suivant des méthodes physico-chimiques conventionnelles (ex. ICPMS), ou bien par l'observation et l'analyse des particules individuelles (SEM ou TEM, SEM-EDX, etc.).
- le dispositif de prélèvement individuel Nanobadge (Motellier *et al.* 2011) qui a été conçu pour être couplé avec la technique d'analyse élémentaire par spectroscopie de fluorescence X (ou TXRF). Le Nanobadge est un appareil autonome qui intègre une pompe dont le débit est réglable (0,5 à 1 l/min). Les particules sont collectées sur un filtre positionné au sein d'un petit boîtier indémontable. Les caractéristiques du filtre ont été choisies et la géométrie du boîtier optimisée par rapport à la technique d'analyse TXRF qui s'effectue *a posteriori* en laboratoire.

Ces deux préleveurs sont intéressants car ils répondent aux critères de portabilité (légereté, encombrement, etc.) indispensables aux études de mesurage des expositions en environnement de travail. Des travaux se poursuivent à ce jour pour en évaluer les performances réelles en milieu de travail.

## **ANNEXE 3**

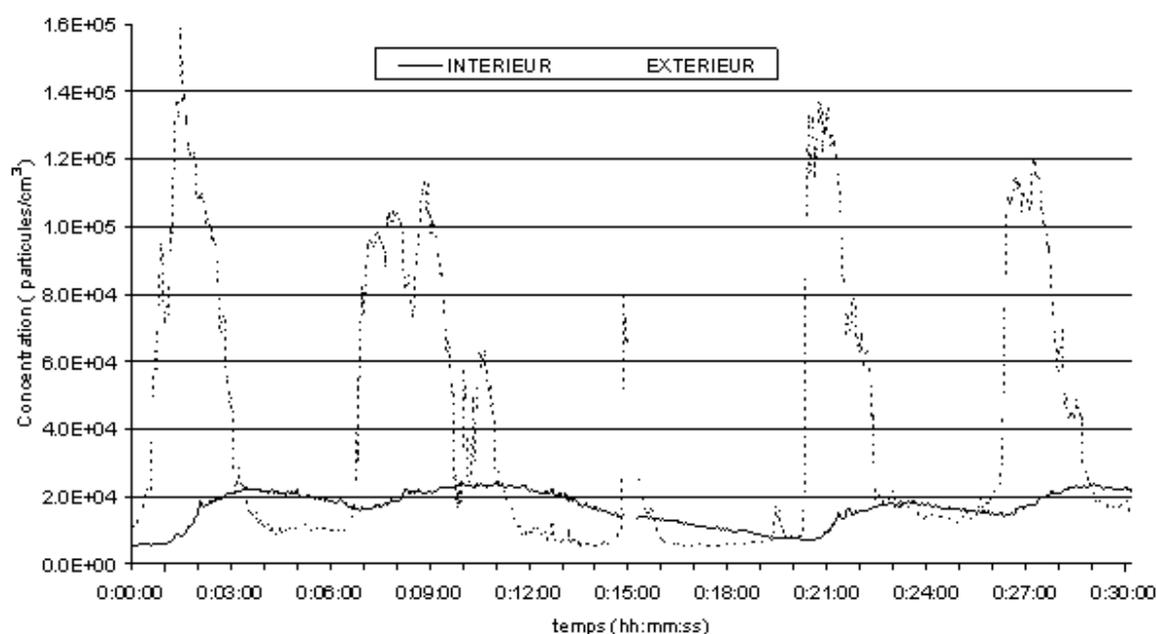
---

Illustration de l'influence de l'aérosol de fond particulaire sur l'aérosol cible.

Les deux cas ci-dessous illustrent comment l'aérosol de fond peut être un facteur important de confusion et venir interférer avec l'aérosol au niveau du point de mesure.

Dans le premier cas (illustré par la Figure 8), le local est situé dans un bâtiment d'une zone industrielle où sont émis dans l'atmosphère de façon discontinue des aérosols de combustion en grande quantité (via des torches). Le jour des mesures ces aérosols de combustion ont été rabattus par des épisodes de vents au voisinage immédiat du bâtiment, puis transférés dans ce dernier par la ventilation naturelle ainsi que dans le local étudié en dépression. La Figure 8, qui montre les concentrations en nombre de particules mesurées en parallèle à l'extérieur et à l'intérieur du local illustre clairement le transfert des aérosols de l'extérieur du bâtiment vers l'intérieur. Ce transfert conduit à un décalage dans le temps des événements mesurés à l'extérieur (pics de concentration).

Par ailleurs, le lissage observé sur la concentration est dû à un effet de dilution. Il est clair que, dans cette situation, l'aérosol de fond dans le local est corrélé à l'aérosol extérieur. Le niveau de concentration en nombre de particules de l'aérosol de fond était pour ce cas de l'ordre de 10000 à 20000 1/cm<sup>3</sup>. La variation de celui-ci est indiscutablement attribuée à l'aérosol extérieur. Cette observation est possible car deux mesurages ont été effectués en parallèle (approche spatiale cf. 6.8). Dans la mesure où l'opération produirait un aérosol cible de concentration faible, il ne serait pas possible de le détecter suivant cette seule approche.



*Figure 8 : Exemples de mesurages effectués en parallèle à l'extérieur (dans un couloir en lien direct avec l'extérieur du bâtiment) et à l'intérieur du local étudié, en champ proche, à l'aide de CNC.*

Le deuxième cas illustré par la Figure 9 ci-dessous concerne un local où la ventilation assure un bas bruit de fond en aérosol. Trois opérations autour d'une tâche de clivage d'un nanocomposite sur plaquette de silicium sont examinées. Deux CNC sont utilisés en parallèle, l'un positionné au niveau de la source et l'autre positionné en champ lointain à quelques mètres. On peut observer sur cette Figure 9 qu'il existe d'une manière générale une très bonne corrélation entre les deux CNC.

Plusieurs cas sont rencontrés ici. Au cours de l'opération 1, plusieurs émissions ponctuelles d'un aérosol cible sont clairement visibles. Par contre, aucune évolution significative de la concentration en nombre de particules n'est mise en évidence pendant l'opération 2. Lors de l'opération 3, deux augmentations notables de la concentration sont détectées au niveau du poste de travail. La mise en évidence d'une évolution similaire de la concentration de l'aérosol de fond grâce au second CNC permet de conclure que l'opération 3 n'est pas à l'origine de ces variations.

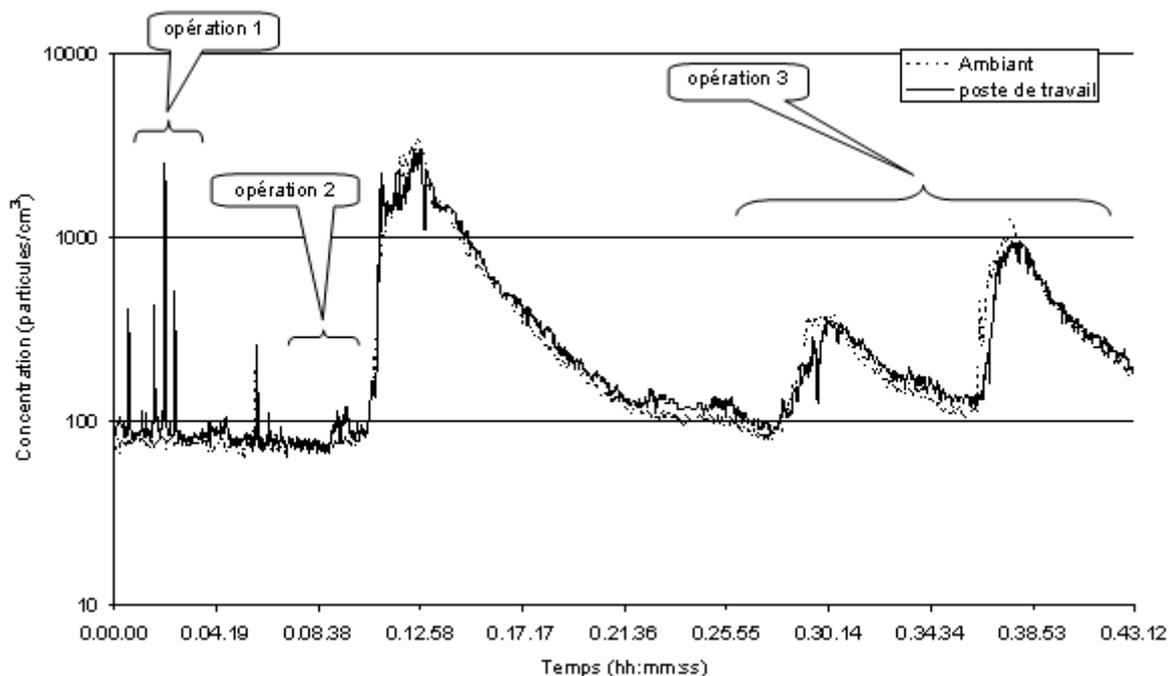


Figure 9 : Exemples de mesurages effectués en parallèle dans le local étudié au niveau de la source et en champ lointain (à quelques mètres). Le local étudié était un environnement où la ventilation assurait une faible concentration ambiante. L'opération observée était le clivage d'un nanomatériau sur plaquette de silicium.

## **ANNEXE 4**

---

Etablissement du rapport



L'utilisateur de ce guide se basera sur le chapitre du même nom, contenu dans la norme EN 689 (EN, 1995).

L'objectif du rapport est de décrire les résultats pertinents obtenus pendant la campagne de mesure, et de les présenter dans un ensemble permettant à des non-spécialistes de la mesure de comprendre la méthode utilisée, le contexte des mesures ainsi que les conclusions. Ce rapport doit être suffisamment détaillé et illustré pour être exploitable par une personne ne connaissant pas le poste.

Il est réalisé autant que possible par les personnes ayant effectué le traitement des données. En effet, l'analyse des données est un exercice complexe qui ne peut être réalisé sans le concours et le retour d'expérience de la (ou des) personne(s) ayant participé à la campagne de mesurage.

## **MATERIELS ET METHODES**

Un chapitre préliminaire décrit les matériels et méthodes avec si besoin leurs paramétrages principaux et techniques utilisés. Il servira de support aux lecteurs pour la meilleure compréhension des mesures réalisées et des résultats présentés. Seront par exemple indiquées les gammes de fonctionnement et références des appareils, les références des logiciels associés aux appareils, etc. Par ailleurs, le protocole de mise en œuvre des matériels devra être explicité.

## **VALIDATION DES DONNEES**

La validation des données devra être argumentée. Elle doit s'appuyer a minima sur :

- des actions de suivi et de contrôle métrologique des appareils : étalonnage, maintenance, suivi d'indicateurs sur le long terme et au cours de la campagne (ex. débit) ;
- une analyse critique des données au regard du contexte.

Ces informations devront être reportées dans le rapport.

## **INFORMATION CONTEXTUELLE**

Il est très utile de reporter toute l'information contextuelle, avant, pendant et après les mesures. Ces informations permettent de comprendre la situation dans laquelle les mesures ont été effectuées, et contribuent donc à expliquer les résultats obtenus. Ainsi, les éléments suivants devraient être indiqués :

- schéma du local avec la position du poste de travail et des éléments importants (ex : ventilation, mesure d'ambiance, source extérieure de nanoparticules, ...),
- conditions d'intervention : conditions de fonctionnement normales ou dégradées ou optimisées,
- protections collectives et individuelles utilisées ou disponibles,
- dates et heures des mesures,
- description des activités réalisées lors des mesures (ex : production de x kg de A ou, 4 cycles de production),
- nom des intervenants,

- toute information susceptible d'influencer l'exposition de l'opérateur (ex : position de l'opérateur/au poste, position des unités de captage d'air, organisation/propreté du poste...).

Dans la mesure où elles sont connues, les caractéristiques des réactifs, équipements utilisés et des produits attendus doivent également être indiquées.

## **ANALYSE DES RESULTATS**

La première phase du compte rendu des mesures consiste à présenter les caractéristiques de l'aérosol de fond présent dans le local, en indiquant son niveau et sa distribution granulométrique et si possible sa stabilité. Les concentrations habituelles en aérosol de taille nanométrique n'étant pas connues par la plupart des personnes exploitant le compte rendu, il est utile de rappeler les niveaux habituellement rencontrés (ex : couramment 5000 à 15000 1/cm<sup>3</sup> dans un bureau du secteur tertiaire, en l'absence d'épuration de l'air).

Le compte rendu indiquera pour chaque phase du scénario si une émission de particules a été détectée, et à quelle action elle est associée. Ceci sera illustré par les graphiques, courbes, spectres, etc. les plus pertinents, issus du traitement des données. Dans le cas d'évènements simples, des copies d'écrans des logiciels de mesures peuvent suffire. L'ajout de photos est recommandé.

Les résultats des expertises microscopiques et chimiques sont intégrés dans le rapport, associés aux paragraphes correspondants aux opérations réalisées pendant la durée du prélèvement. Les caractéristiques des prélèvements choisis seront indiquées. Des images et graphiques explicitant les conclusions sont recommandés.

## **CONCLUSION**

L'analyse des résultats se terminera par une conclusion indiquant si l'émission de particules est certaine, supposée ou indétectable par les appareils. Il n'appartient pas à l'expert rédigeant le compte rendu, de se prononcer sur la pertinence des moyens de protection mis en œuvre au poste de travail, sauf s'il dispose des compétences nécessaires en hygiène et sécurité du travail.

## LISTE DES ABREVIATIONS

APS	Aerodynamic Particle Sizer
BET	Brunauer, Emmett and Teller
CIPR	Commission Internationale de Protection Radiobiologique
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CNC	Compteur de noyaux de condensation
COP	Compteur optique de particules
DLPI	Dekati low pressure impactor
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
FMPS	Fast mobility particle sizer
JRC	Joint Research Center
ICPMS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
NIOSH	National institute for occupational safety and health
NM	Nanomatériau
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MOUDI	Microorifice uniform deposit impactor
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Économiques
PEROSH	Partnership for European Research in Occupational Safety and Health
SCHENIR	Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TXRF	Total reflection X-ray Fluorescence