

PRÉCONISATIONS EN MATIÈRE DE CARACTÉRISATION DES POTENTIELS D'ÉMISSION ET D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AUX AÉROSOLS LORS D'OPÉRATIONS METTANT EN ŒUVRE DES NANOMATÉRIAUX

Cet article présente une démarche générale visant à caractériser les potentiels d'émission et d'exposition professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux. Elle résulte d'un partenariat entre l'INRS, l'INERIS et le CEA. Les recommandations portent tout d'abord sur les critères de mesures à considérer en termes de gamme de tailles des particules, fraction de l'aérosol et concentration dans l'air. La démarche proposée comprend cinq phases : (1) une étude dite de situation permettant d'exclure ou non, de manière certaine, la présence de nanomatériau dans le procédé visé ; (2) une étude dite d'évaluation initiale permettant d'exclure ou non une exposition potentielle ; (3) la troisième phase a pour objectif de s'interroger sur la réelle nécessité et la faisabilité de poursuivre vers une campagne de mesurage ; (4) la quatrième phase concerne la campagne de mesurage *in situ* proprement dite ; (5) la dernière phase a pour objet l'analyse des résultats. La stratégie concernant la campagne de mesurage propose deux niveaux d'intervention : un premier niveau destiné à des personnes ayant une expérience en matière de métrologie d'atmosphère et d'évaluation d'exposition professionnelle aux aérosols et possédant des notions sur les risques liés aux nanomatériaux, et un deuxième niveau, plus spécialisé, qui s'adresse principalement aux chercheurs 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. Étant donné la nature émergente des connaissances dans ce domaine de l'exposition aux nanomatériaux, cette démarche sera amenée à évoluer notamment dans la perspective d'une harmonisation au niveau international.

- Nanomatériau
- Nanoparticule
- Exposition
- Stratégie
- Aérosol

► Olivier WITSCHGER, INRS, département
Métrologie des polluants

► Olivier LE BIHAN, INERIS, direction des
Risques chroniques

► Martine REYNIER, INRS, direction
scientifique

► Catherine DURAND,
Alain MARCHETTO, Eric ZIMMERMANN,
CEA, plateforme Nano Sécurité

► Dominique CHARPENTIER, INERIS,
direction de la Certification

RECOMMENDATIONS FOR CHARACTERIZING POTENTIAL EMISSIONS AND EXPOSURE TO AEROSOLS RELEASED FROM NANOMATERIALS IN WORKPLACE OPERATIONS

This paper describes a suggested approach to characterising emissions and exposures to aerosols where nanomaterials are processed or used during workplace operations. The proposed approach follows a 5-stage procedure. Three levels should be successively passed before a measurement campaign to be considered, and the last of them includes the possibility of particle release tests are performed under laboratory conditions. The measurement strategy in itself is based on two levels of intervention: level 1 is intended primarily for industrial hygiene practitioners, while level 2 is intended primarily for researchers with experience in (nano)aerosol measurement in the workplaces. Although this strategy has been developed in partnership between INRS, INERIS and CEA, it incorporates many elements from the discussions currently underway in the international scientific community. This approach will require revision, based on more recent knowledge, leading ultimately to a harmonised approach at international level.

- Nanomaterial
- Nanoparticle
- Exposure
- Strategy
- Aerosol

AÉROSOL 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 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...). 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.

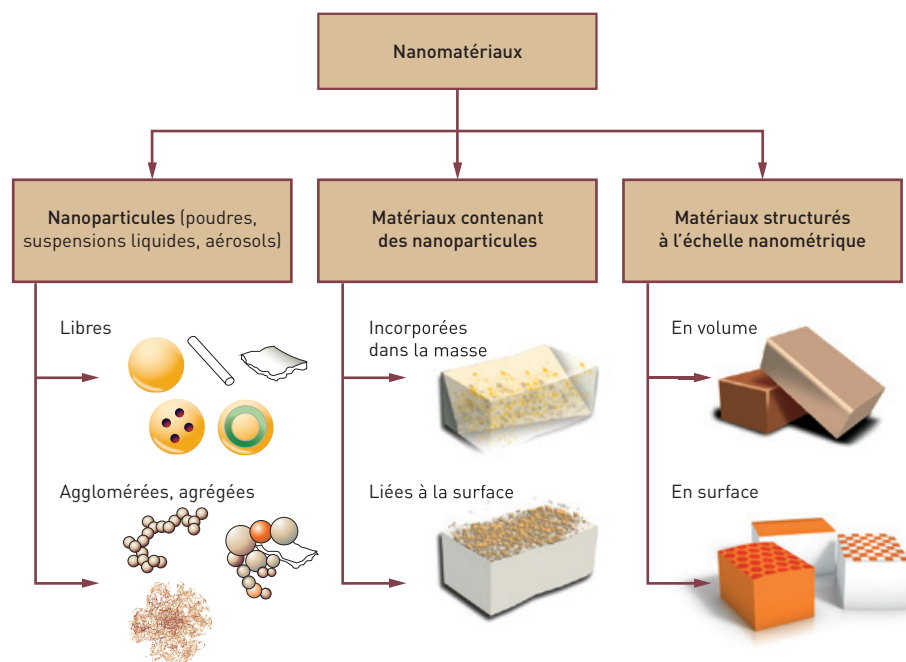
CHAMP D'APPLICATION

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 TiO₂ 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 ultrafines) auxquels de nombreux opérateurs sont exposés (Bemer *et al.*, 2010, Gensdarmes et Witschger, 2007). Même si le groupe de travail n'a

FIGURE 2

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



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 ultrafines (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... 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 figurant dans ce document peut s'appliquer à ces matériaux. Pour 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 des connaissances dans ce domaine de l'exposition aux nanomatériaux, le document est ciblé sur l'utilisateur profes-

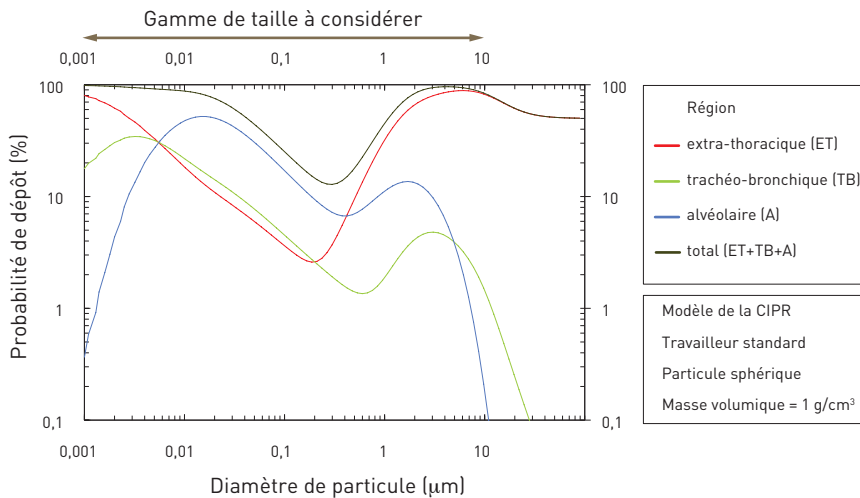
sionnel possédant déjà une connaissance de la problématique des nanomatériaux et une expérience en matière de métrologie d'atmosphère et d'évaluation d'exposition professionnelle aux agents chimiques.

EXPOSITION AUX NANOMATÉRIAUX

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 mg/m³ ou µg/m³) 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 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 concentration observés respectent ou non des valeurs limites

FIGURE 3

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



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 celles-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 des 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).

CARACTÉRISTIQUES DE L'AÉROSOL CIBLE À DÉTERMINER

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 de méthodes disponibles et abordables.

Gamme de taille des particules à considérer

Considérant :

- les courbes de dépôt des particules dans l'arbre respiratoire humain (cf. Figure 3),
- 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.

Fraction de l'aérosol

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 liées 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 a 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.

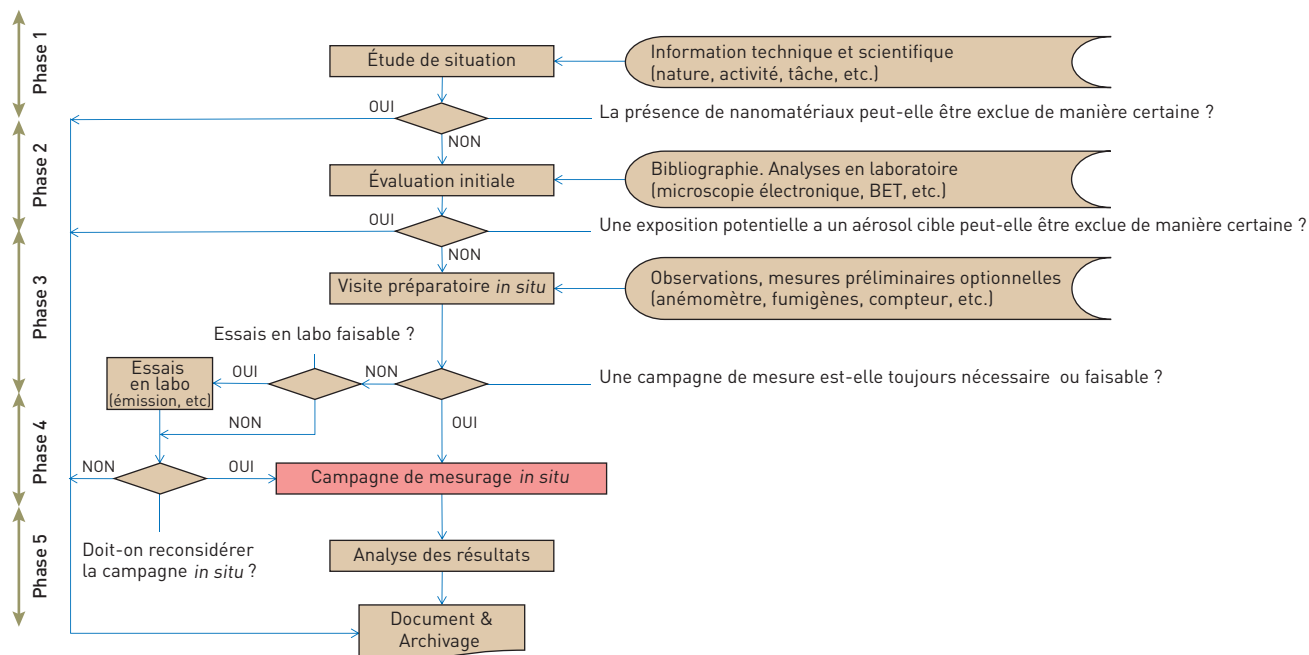
Métrique (concentration dans l'air)

La mesure de la concentration en masse par unité de volume d'air (c'est-à-dire en mg/m³ ou µg/m³) 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

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



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 (Maynard et Aitken, 2007) que mesurer la concentration :

- en nombre (c'est-à-dire en $1/cm^3$) 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 $\mu m^2/m^3$) 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 mg/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.

Autres caractéristiques 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 comme la structure cristalline, la réactivité de surface, l'état de charge électrostatique, la solubilité, etc.

SCÉNARIOS 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, etc.),
- 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, sor-

bonnes, boîtes à gants, équipements de filtration, etc),

- de la collecte, du conditionnement, du transport et du traitement des déchets.

En plus des facteurs liés au poste de travail, la forme des 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 aérodynamique ne correspond plus au régime de fonctionnement normal. Un incident pourrait être la chute sur le sol d'un flacon contenant des nanoparticules sous forme de poudre.

STRATÉGIES PUBLIÉES 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, au niveau international, des propositions

de stratégies de mesure destinées à évaluer le potentiel d'émission et d'exposition professionnelle lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux ont été publiées. 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 cet article 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 mesure proposés.

STRATÉGIE PROPOSÉE

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 mesure des émissions et/ou des expositions aux produits chimiques sous forme d'aérosol,

- possédant des notions sur les risques liés aux nanomatériaux.

VUE D'ENSEMBLE DE LA STRATÉGIE

La stratégie proposée suit un cheminement en cinq 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 campagne de mesurage *in situ* proprement dite ;

- la dernière phase a pour objet l'analyse des résultats.

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

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 « Termes et définitions ».

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 la forme des particules primaires et, éventuellement, des agrégats ou des agglomérats. Cette approche est valable pour les nanomatériaux sous forme de poudre, de suspension colloïdale, massive avec inclusion de nanoparticules (nanocomposite), de films minces, etc. Avec ces clichés, la méthode de préparation de l'échantillon, le protocole d'observation, etc. devraient être spécifiés.

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 « Termes et définitions »).

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 du 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*.

PHASE 2 : ÉVALUATION 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 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 opérateurs. 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*.

PHASE 3 : NÉCESSITÉ ET FAISABILITÉ 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.

Visite préparatoire *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'aéraulique 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 pourront être utiles (par exemple à l'aide d'un compteur de noyaux de condensation).

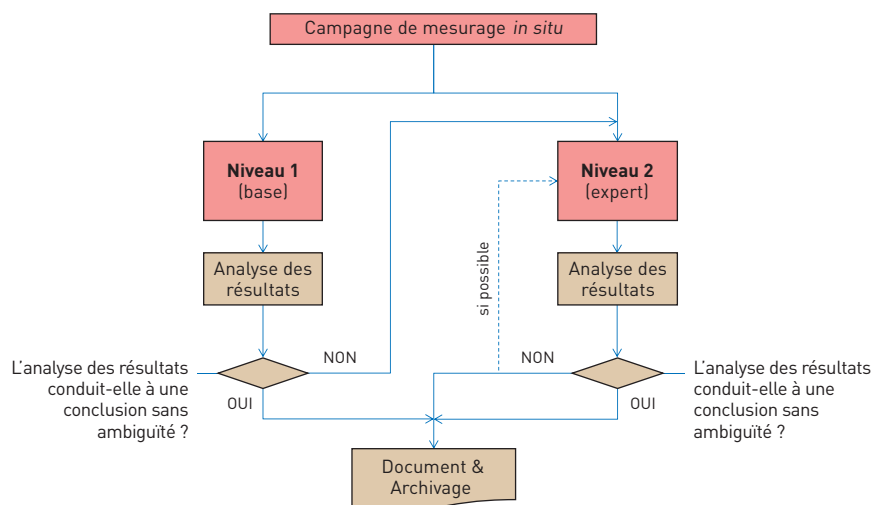
Les observations détaillées associées aux résultats qualitatifs et quantitatifs sont des éléments pour l'établissement précis de la stratégie de mesurage, comme par exemple le positionnement des points de mesurage à poste fixe, la durée des prélèvements pour la collecte des particules de l'aérosol cible,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

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 a priori important, accès difficile au procédé, zonage spécifique de type ATEX, etc.), il pourra être envisagé de réaliser des essais spécifiques en laboratoire.

FIGURE 5

Stratégie à deux niveaux concernant la campagne de mesurage *in situ*



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 composés 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).

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 suivants.

TABLEAU I

Instruments et 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 ³)	Compteur de noyaux de condensation portable (CNC) Compteur optique de particules portable (COP)
	Concentration en masse (µg/cm ³)	Compteur optique de particules 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)

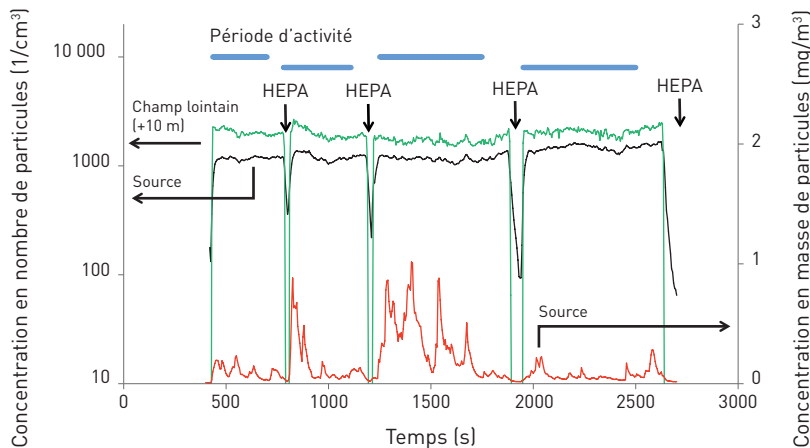
* Il existe plusieurs techniques pour la collecte des particules (filtration, précipitation électrostatique ou par thermophorèse) et différents média peuvent être utilisés (membrane, disque de silicium, grille MET etc.)

** 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)

FIGURE 6

Exemple de mesurages effectués en temps réel lors d'une opération de ponçage de surfaces internes d'un équipement dans lequel ont été produits 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.



Niveau 1 : caractérisation de base

Cette caractérisation de niveau 1 est destinée principalement aux hygiénistes industriels et autres personnes qualifiées et expérimentées en matière de mesure 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 I*.

D'une manière générale, on privilégiera :

- pour la prise en compte de l'aérosol de fond : une approche combinant l'approche spatiale et temporelle 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/cm³). 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 mesurage 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 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.

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 opérations cibles. 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).

Niveau 2 : caractérisation expert

Cette caractérisation de niveau 2 est principalement destinée aux chercheurs et aux spécialistes impliqués dans des travaux relatifs à la métrologie des aérosols et à 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 (en termes de limite basse de détection des nanoparticules ou de limite haute de concentration en nombre pour les CNC, par exemple).

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 ($\mu\text{m}^2/\text{m}^3$). 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 II*.

Les commentaires concernant le niveau 1 en matière de prise en compte de l'aérosol de fond, de mesurage de la concentration du nombre des particules,

d'analyse des particules élémentaires, de la composition chimique, sont valables pour le niveau 2.

Comme la *Figure 5* l'indique, 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.

PHASE 5 : ANALYSE DES RÉSULTATS

L'analyse des résultats a pour objectif de produire des données robustes sur les caractéristiques de l'aérosol cible 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 observés. 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).

Sans les séries temporelles des concentrations, il existe également plusieurs façons d'extraire 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 des analyses en microscopie électronique doivent être bien décrits et illustrés. Ils 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.

TABLEAU II

Instruments et méthodes proposés correspondant au niveau 2 (expert) d'une campagne de mesurage

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

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

** Par exemple à l'aide d'un cyclone

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.

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 elle, 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 locaux, le ou les postes de travail, l'environnement, l'activité ciblée, la stratégie de mesurage adoptée, le déroulement des mesurages, les résultats, etc.

POINT SUR L'AÉROSOL 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 concentration 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, par exemple, de ne pas associer une concentration en nombre 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 la distance comme variable). 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 émis-

sion 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 (ICP-MS...) soit par l'observation de particules individuelles (MEB ou MET, MEB-EDX...).

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 démontre de manière certaine la présence de nanoparticules dans l'aérosol cible. Néanmoins, elle 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, une action de transfert de nanopoudre d'un contenant dans un bécher par exemple, 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'aérodynamique 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.

EXEMPLES D'INSTRUMENTS ET MÉTHODES POUVANT ÊTRE MIS EN ŒUVRE

Le *Tableau III* 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 les instruments ou méthodes de prélèvement disponibles à ce jour sur le marché sont recensés.

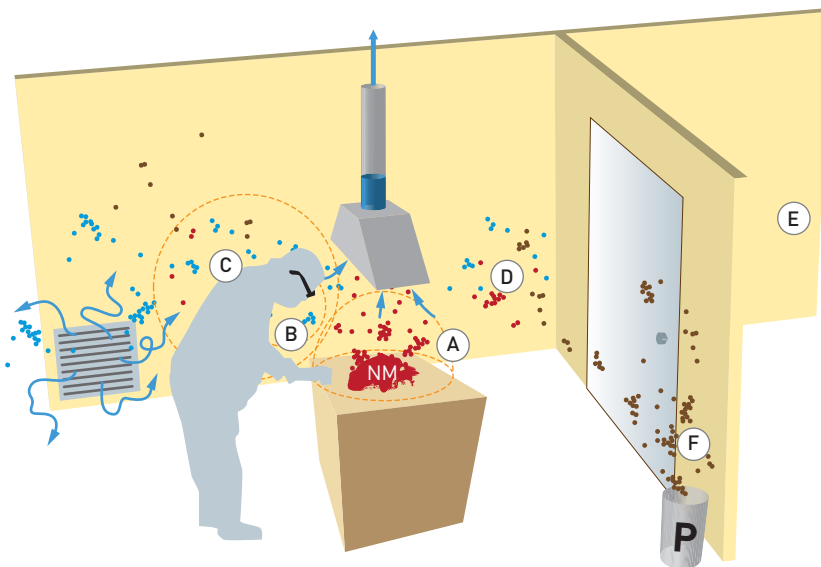
Il existe actuellement de nombreux développements en métrologie des aérosols du fait notamment des besoins exprimés par la communauté scientifique concernée par les risques sanitaires et environnementaux des nanomatériaux. Parmi les développements récents, on peut noter l'analyse de la composition élémentaire des particules en phase aérosol en temps réel par la technique LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy). Cette technique 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 des nanotubes de carbone étaient manipulés (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). Il 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 micrométrique. L'analyse des particules collectées dans

FIGURE 7

Illustration du positionnement des points de mesurage dans un local où un opérateur met en œuvre un nanomatériau (NM). En bleu l'aérosol de fond issu de l'extérieur, en marron l'aérosol de fond issu d'une source ponctuelle P de particules à l'intérieur du local, 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).



l'étage de diffusion est effectuée a posteriori en laboratoire, à l'issue du prélèvement, suivant des méthodes physico-chimiques conventionnelles (ICP-MS, etc.) 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 évaluer leurs performances réelles en milieu de travail.

CONCLUSION

Une démarche générale visant à caractériser les potentiels d'émission et d'exposition professionnelle, lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux est proposée. Elle résulte d'un travail réalisé en partenariat entre l'INRS, le CEA et l'INERIS. Les recommandations portent tout d'abord sur les critères de mesures à considérer en termes de gamme de tailles des particules, fraction de l'aérosol et concentration dans l'air. La démarche 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* proprement dite.

Enfin, la dernière phase a pour objet l'analyse des résultats. La stratégie concernant la campagne de mesurage propose deux niveaux d'intervention :

■ un premier niveau destiné à des personnes ayant une expérience en matière de métrologie d'atmosphère et d'évaluation d'exposition professionnelle aux aérosols et possédant des notions sur les risques liés aux nanomatériaux ;

■ un deuxième niveau, plus spécialisé, qui s'adresse principalement aux chercheurs 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 de nanoparticules dans un contexte de santé au travail. 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. en mode normal ou dégradé de fonctionnement du procédé et des équipements de protection.

Étant donné la nature émergente de la base de connaissances dans ce domaine de l'exposition aux nanomatériaux, cette démarche sera amenée à évoluer notamment dans la perspective d'une harmonisation au niveau international.

Reçu le : 09/02/2012
 Accepté le : 22/02/2012

TABLEAU III

Instruments et méthodes pouvant être mis en œuvre 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	<ul style="list-style-type: none"> • Gamme de taille (diamètre équivalent) • résolution en temps • métrique
temps	taille		
NON	NON	Prélèvement et filtration (ex. cyclone pour la fraction alvéolaire)	<ul style="list-style-type: none"> • < 10 µm (da) • n.a. • concentration en masse de particules, composition chimique
		Prélèvement et filtration (sur média filtrant ou grille TEM)	<ul style="list-style-type: none"> • < 10 µm (da) • n.a. • analyse chimique, morphologie
	OUI	Précipitation électrostatique ou thermique	<ul style="list-style-type: none"> • > 20 nm (dm) • n.a. • analyse chimique, morphologie
OUI	NON	Impacteur basse pression ou à micro-orifices (ex. DLPI ou MOUDI)	<ul style="list-style-type: none"> • < 10 µm (da) • n.a. • distribution de la masse de particules, composition chimique
		Compteur de noyaux de condensation (CNC)	<ul style="list-style-type: none"> • ~ 2 nm → 1 µm (dm) • 1 s • Concentration en nombre de particules (1/cm³)
		Chargeur à diffusion d'ions (ex. NSAM, AeroTrak9000)	<ul style="list-style-type: none"> • 10 nm → 1 µm (dm) • 1 s • Concentration en surface de particules (équivalente géométrique déposée dans l'arbre respiratoire) (µm²/m³)
		Photomètre d'aérosol	<ul style="list-style-type: none"> • 250 nm - 20 µm • 1 s • Concentration en nombre de particules (1/cm³)
OUI	OUI	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	<ul style="list-style-type: none"> • ~ 3 nm - 1 µm • > 30 s • Distribution du nombre de particules
		Fast mobility particle sizer (FMPS)	<ul style="list-style-type: none"> • ~ 6 nm - 560 nm (dm) • 1 s • Distribution du nombre de particules
		Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)	<ul style="list-style-type: none"> • ~ 6 nm - 10 µm (da) • 1 s • Distribution du nombre de particules
		Compteur optique de particules (COP)	<ul style="list-style-type: none"> • > 250 nm - 20 µm (do) • 1 s • Distribution du nombre de particules
		Aerodynamic Particle Sizer (APS)	<ul style="list-style-type: none"> • 500 nm - 20 µm (da) • 1 s • Distribution du nombre de particules

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, 248 p.
- AFSSET (2008) *Les nanomatériaux, sécurité au travail*, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, 239 p.
- 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)*. J Environ Monit, 14, 1014-1023.
- 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, 9 p.
- 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, 220, 2010, 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., VIRJ 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, 33 p.
- 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., RAVANEL 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, 18 octobre 2011, 6 p.
- EN 1540 (2010) *Exposition sur les lieux de travail – Terminologie*. prEN 1540:2010 (F), 21 p.
- EU-OSHA (2009) *Workplace Exposure to Nanomaterials*. Bilbao, Spain: European Agency for Safety and Health at Work, 89 p.
- 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 ultrafins*. In : Les Nanoparticules. Un enjeu majeur pour la santé au travail ? EDP Sciences, 2007, 105 - 142.
- Guide du Risque Chimique (2006) Identification, évaluation, maîtrise*. 4^e 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 S.F., LARSEN B.H., OLSEN S.I., 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*. INRS, Hygiène et Sécurité au Travail, 2007, 209, 5 - 21.
- HSU L., CHEIN H. (2007) *Evaluation of nanoparticle emission for TiO2 nanopowder coating materials*. J Nanopart Res 9(1), 157-163.
- INRS (2002) *Echantillonnage statique d'un aérosol par le dispositif CATHIA*. Méthode Métropol H5, 11 p.
- INRS (2008) *Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France*, 2^e édition, ED984, 23 p.
- ISO (2007) *Workplace atmospheres - Ultrafine, nanoparticle and nanostructured aerosols - Inhalation exposure characterization and assessment*. ISO/TR 27628: 2007, 34 p.
- 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, 28 p.
- 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., STINZT M. (2011) *Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: a review*. Particle and Fibre Toxicology, 8 : 22.

KREYLING W.G., SEMMLER-BEHNKEA M., CHAUDHRYB 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 A.D., 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*. J Phys Conf Ser, 304 012009.

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 Dioxide DHHS (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*. INRS, 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., CHERRIE 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. *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*. INRS, Hygiène et sécurité au travail, 199, ND 2227, 21 – 35.

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