



# Point sur les techniques de détection des nanoparticules

P LAMBERT

Responsable du Laboratoire Interrégional de Chimie  
CARSAT Aquitaine



Sources Présentation : **INRS**

O. WITSCHGER – S. BAU - M. RICAUD



# Introduction et Spécificités des nanoparticules

Problématiques de la stratégie de mesurage

## **Les techniques de détection**

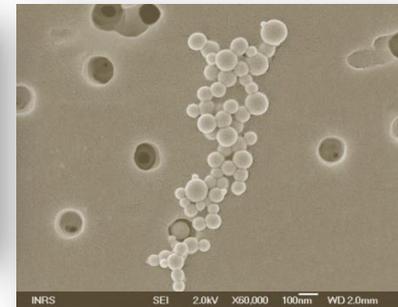
Les valeurs « guide » d'exposition

Les actions de prévention

## ■ Différentes origines :

### ✓ Anthropique

- Intentionnelle : **nanoparticules manufacturées (NM)**
- Non intentionnelle : particules ultrafines (PUF)



### ✓ Naturelle



- Produits en tonnage important :

TiO<sub>2</sub>, noirs de carbone, alumines, silices, carbonate de calcium, oxyde de zinc, de fer, de cérium, argiles, terres rares etc.

Production significative

Effets sur la santé : zones d'ombres (cf. TiO<sub>2</sub>)

Expositions : **scénarios connus mais postes de travail à revisiter**

- Fabriqués/utilisés depuis plus récemment :

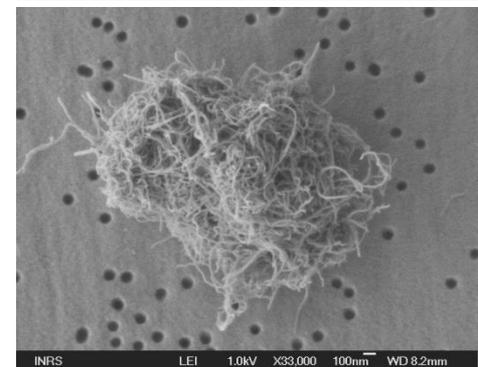
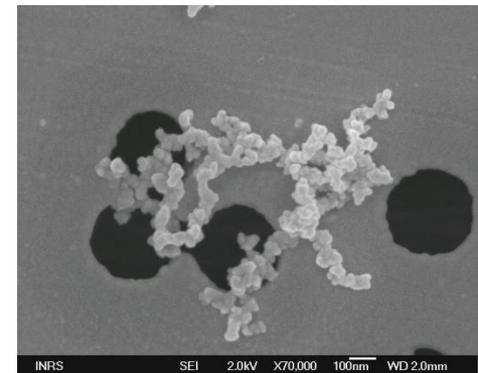
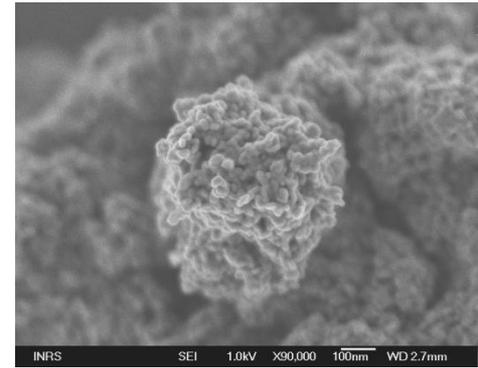
Métaux, oxydes métalliques

Nanotubes, nanofibres

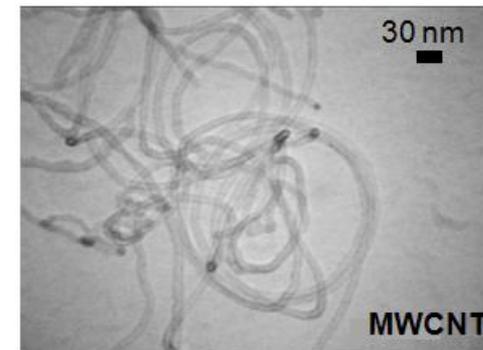
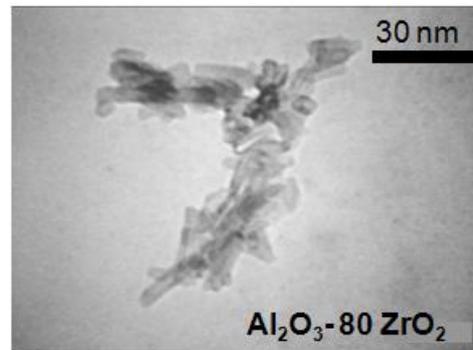
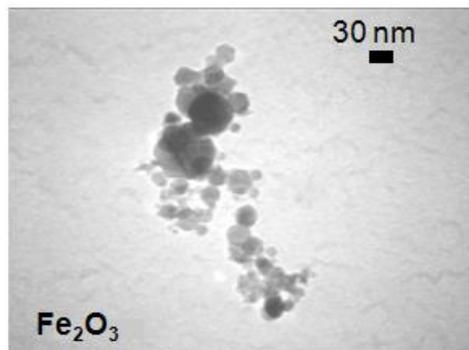
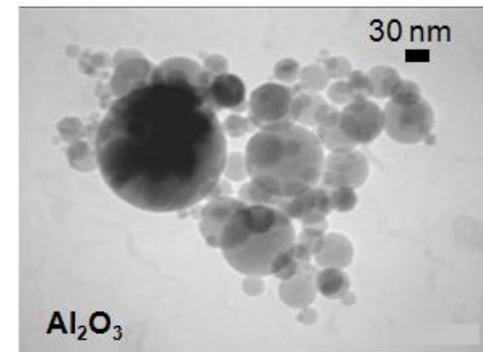
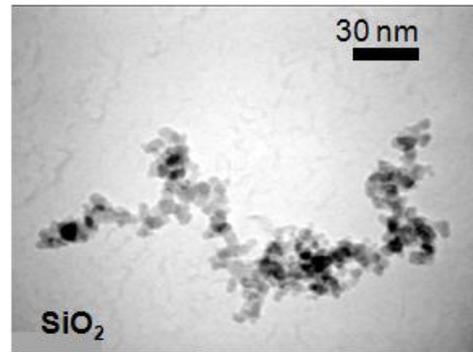
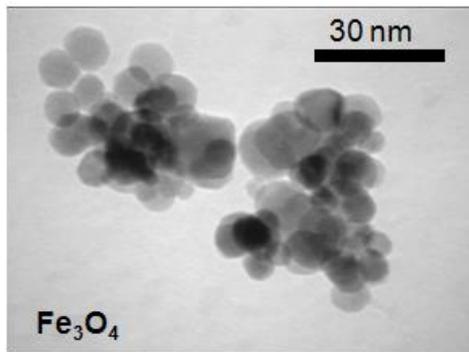
Production encore limitée (~mg → qqes t/an)

Effets sur la santé : importantes lacunes

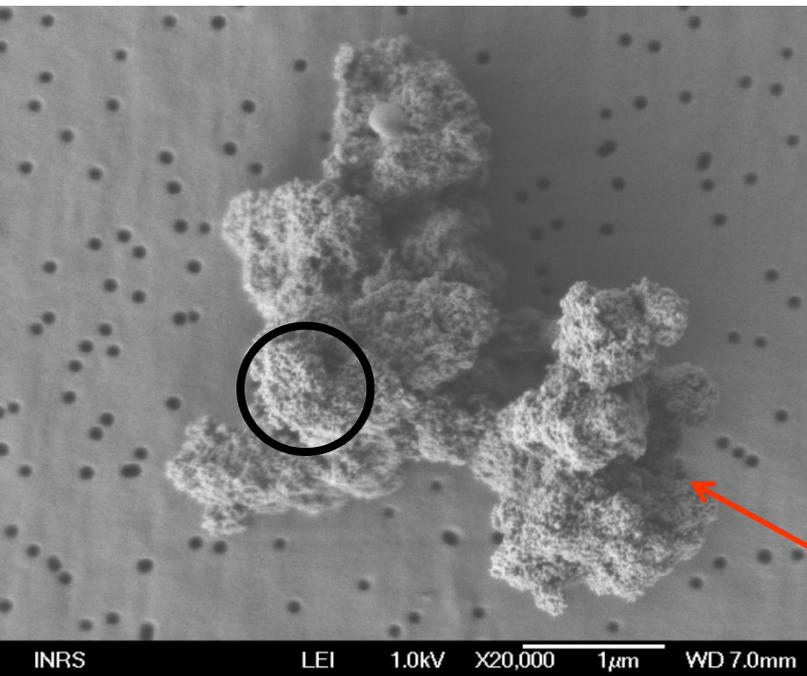
Expositions : **scénarios hypothétiques, très peu de données de terrain**



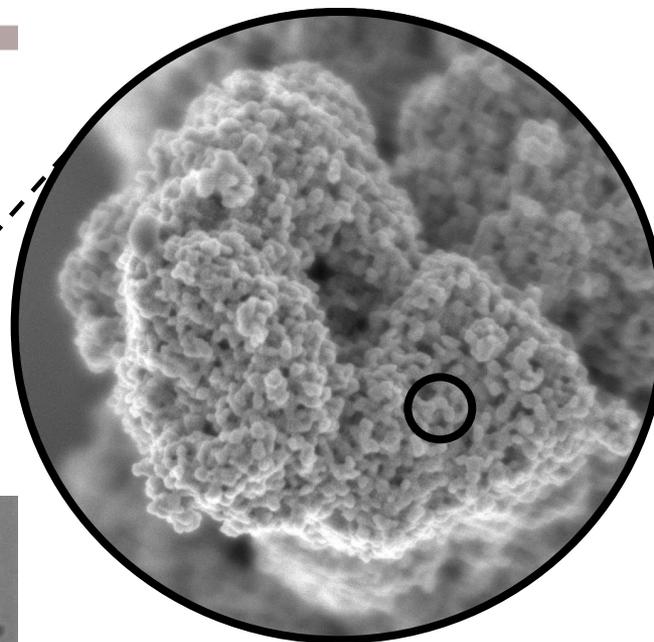
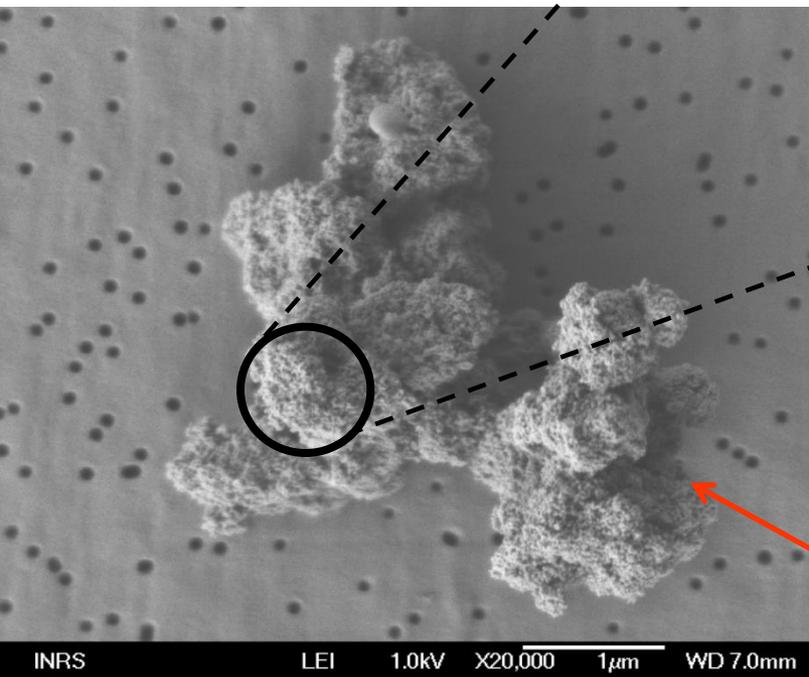
- Une (très) très grande diversité de formes, d'états d'agrégation/agglomération, de tailles des particules primaires (nano-objets), etc.



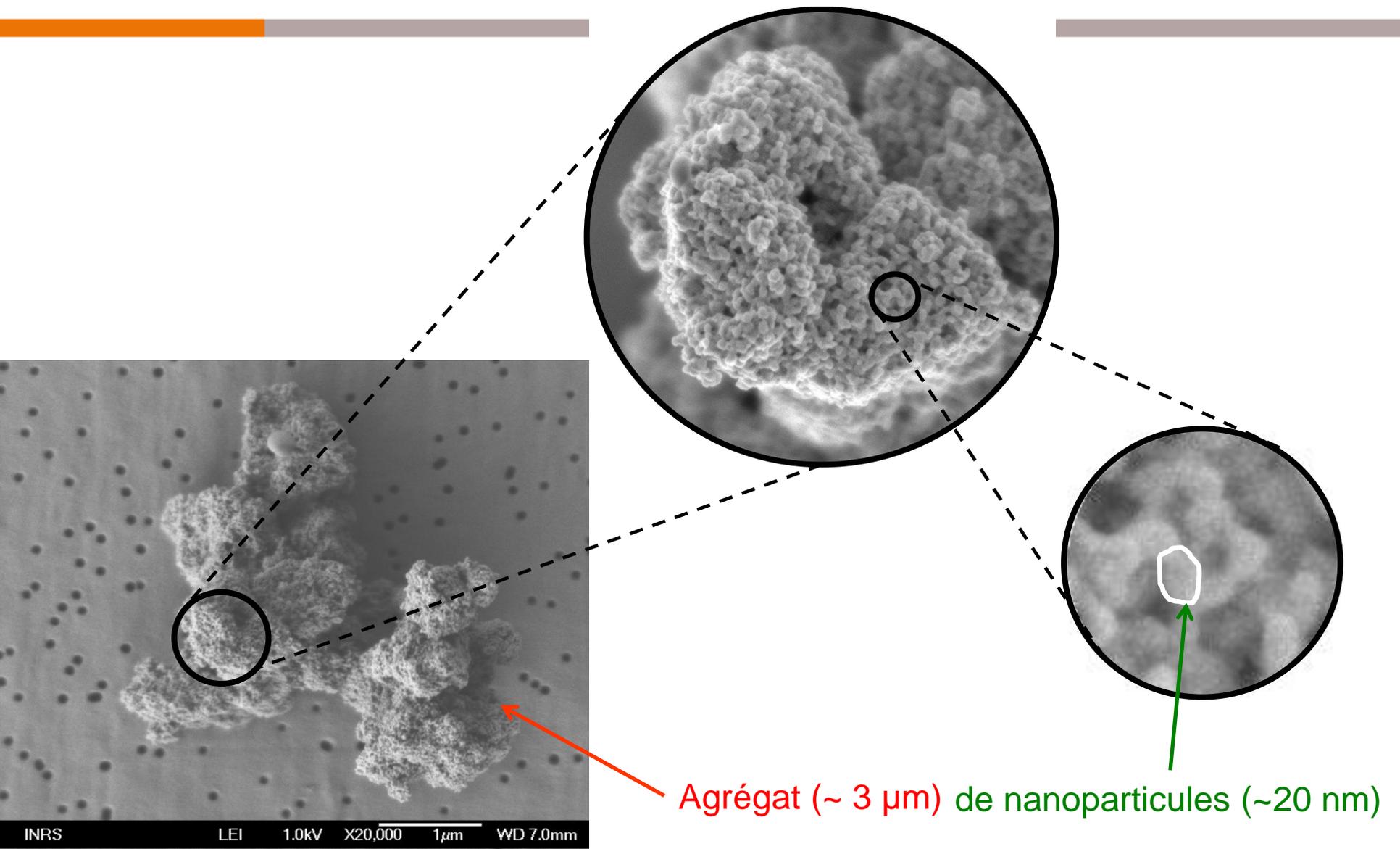
→ NOAA (nano-objects and their aggregates and agglomerates greater than 100 nm ; ISO TS12901-2 (2014)).



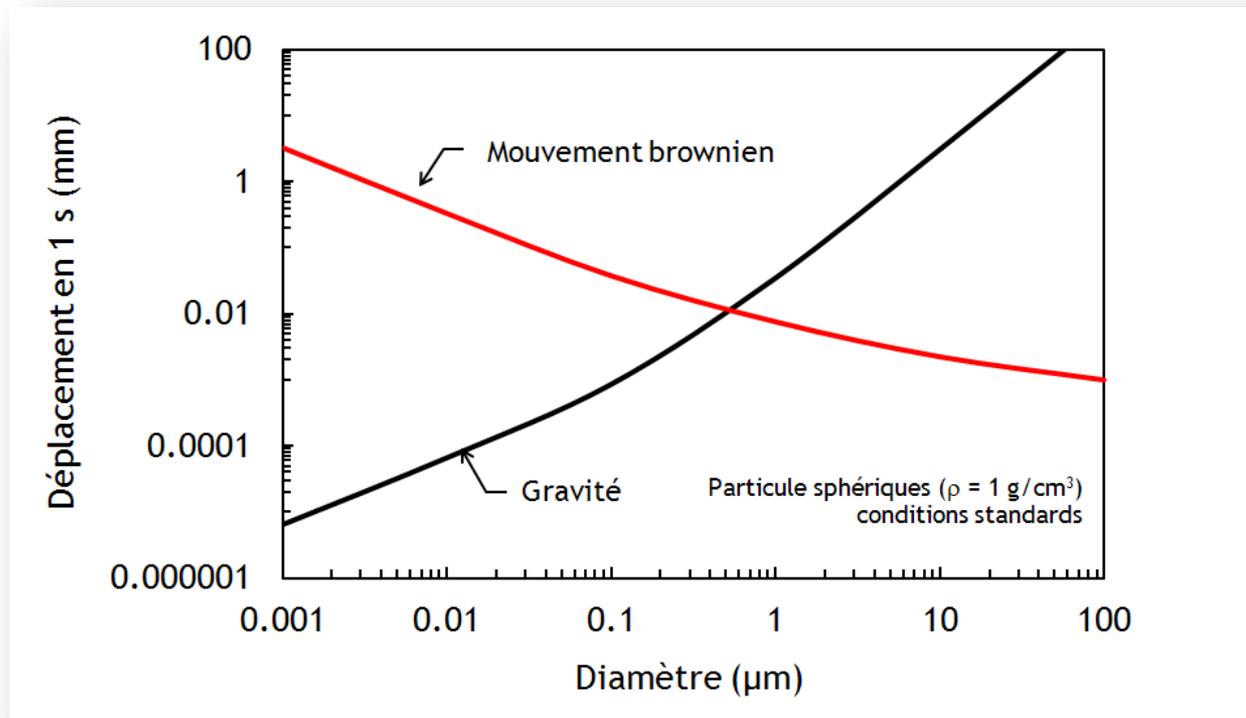
Agrégat (~ 3 µm)



Agrégat (~ 3 μm)

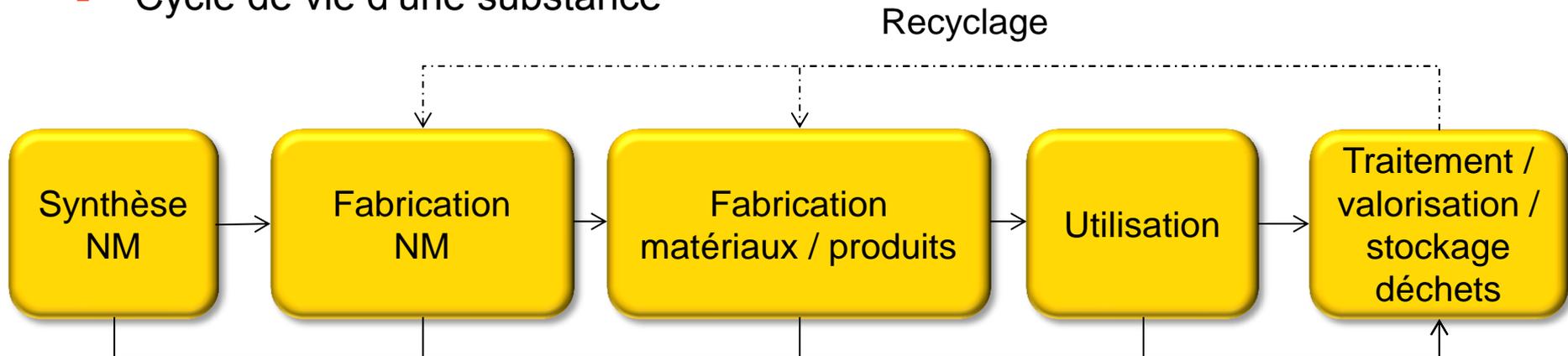


- Comportement des particules dans l'air (aérosol)



- Très (très) forte mobilité des particules en-deçà de 100 nm
- Incidence sur la persistance dans l'air des nanoparticules, la coagulation, le transfert, le dépôt, la filtration, la mesure

## ■ Cycle de vie d'une substance



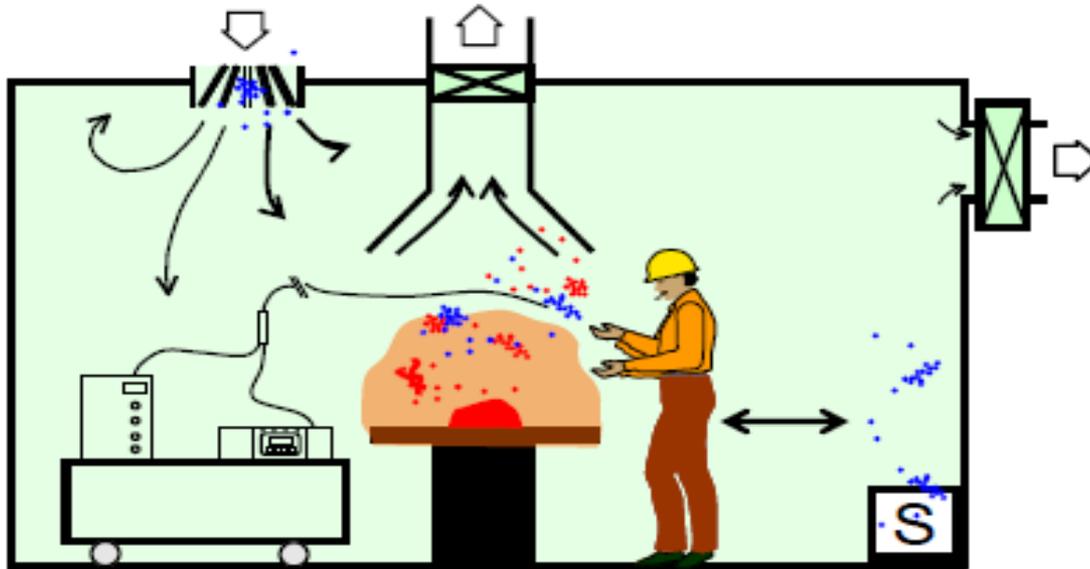
Activité transverses : transport, maintenance, nettoyage, collecte déchets



➤ Une exposition est probable pour chaque scénario !

# Problématique générale de la stratégie de mesurage des expositions

- **De nombreux aspects à considérer**
  - Instruments de mesure en temps réel *ou non*, à poste fixe *ou non* et spécifiques *ou non*,
  - De nombreuses sources internes & externes viennent interférer avec la mesure
- **Objectifs**
  - Quantifier les expositions aux particules par voie inhalatoire (*et cutanée*)
    - Concentration en particules par unité de volume d'air
    - Quelle(s) caractéristique(s) des particules sont à connaître ?



## Principales caractéristiques recherchées

### → Distribution en taille des particules

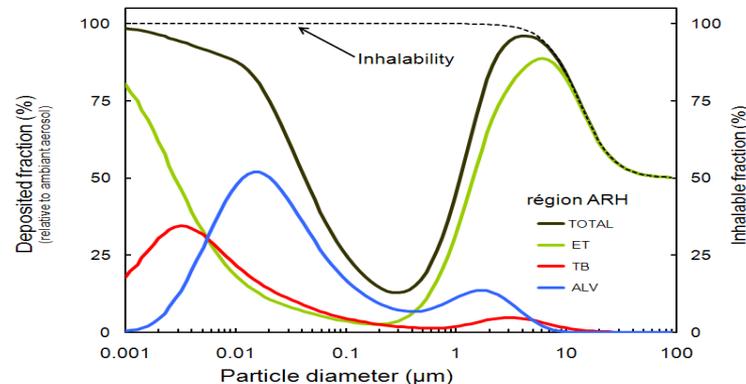
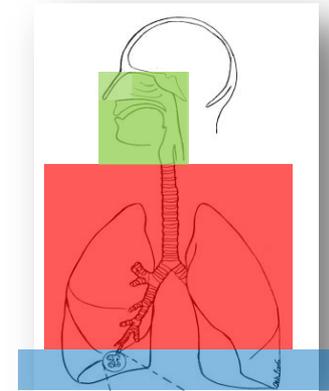
- Quelle fraction de l'aérosol pénètre et se dépose dans l'arbre respiratoire ?

### → Concentration en particules (nombre, masse, surface, ...)

- Quelle quantité ?

### → Propriétés physico-chimiques des particules

- Quelle réponse biologique associée ?
- Parmi ces propriétés, citons :
  - Morphologie (spécifique, fibreuse, fractale,...)
  - Composition (comportement physico-chimique, solubilité,...)
  - Réactivité de surface,



## **Rappel** : Évaluation de l'exposition pour les particules « microniques »

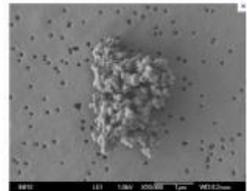
- Pour toute substance chimique (aérosol), la mesure de l'exposition repose sur :
  - ✓ La mesure d'une concentration en masse ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )\*,
  - ✓ d'une fraction de l'aérosol (inhalable, thoracique, alvéolaire),
  - ✓ dans la zone respiratoire,
  - ✓ pendant la durée de la période de travail.
  
- Toutes les recommandations (évaluation, contrôle) reposent sur le **paradigme de la « masse »**.



\* Hors mesurage fibre

Quel indice d'exposition (concentration dans l'air) ?

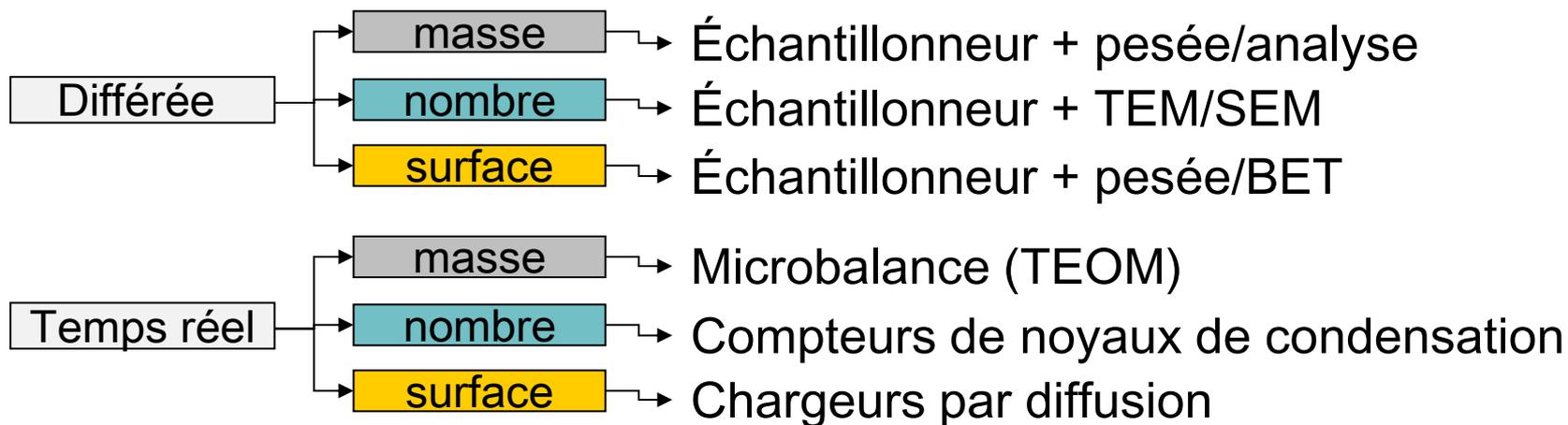
- ✓ Les recherches sur la toxicité des nanoparticules suggèrent que **les deux seuls indicateurs (masse et composition chimique) semblent être inappropriés ou insuffisants.**
- ✓ Des recherches en cours pour déterminer quel indice d'exposition (masse, nombre ou surface) est le plus pertinent et dans quelles circonstances.
- ✓ À ce jour, pas de consensus stabilisé. Il est donc nécessaire de :
  - ✓ considérer, dans la mesure du possible, les trois indices d'exposition **nombre, surface et masse.**
  - ✓ Coupler une caractérisation physico-chimique des particules (composition chimique, structure cristalline, morphologie, taille des particules primaires...)



Différée

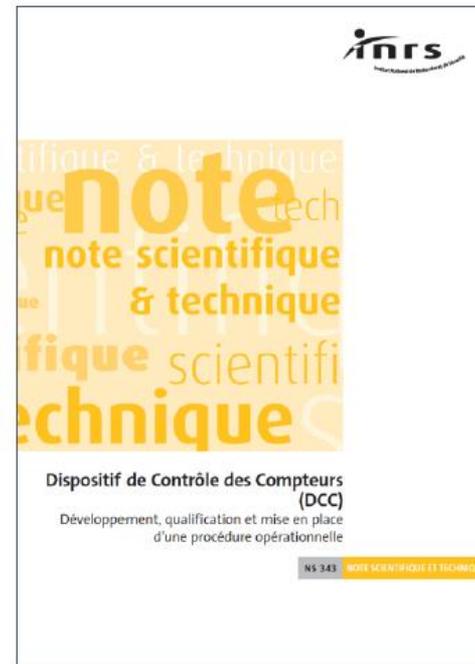
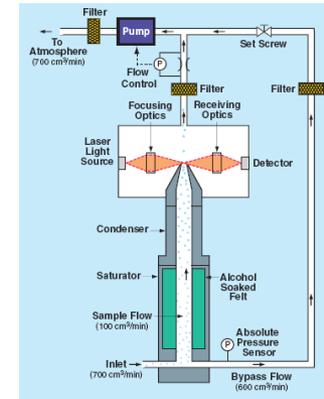
Temps réel

*Exemples d'appareillage  
sélectif en taille ou non, fixe ou individuel*



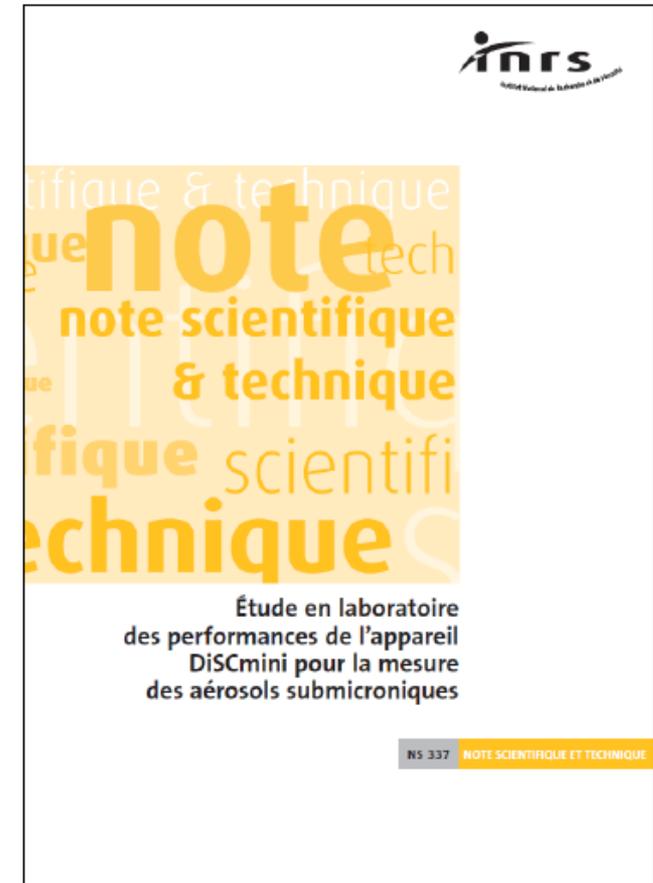
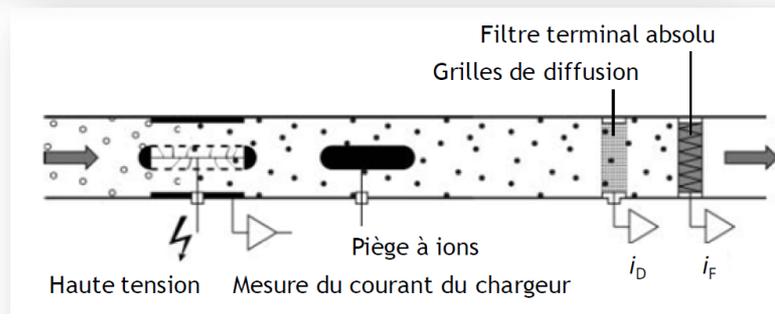
## Compteurs à Noyaux de Condensation (CNC ou CPC)

- Détecte et compte les particules
- Résultat reporté en particules/cm<sup>3</sup> d'air
- Limite de détection ~ 3 à 20 nm
- Limite supérieure ~ qlq. µm
- Gamme : 0 à ~10<sup>7</sup> particules/cm<sup>3</sup>
- Aucune indication sur la nature de la particule
- Système portable et sur batterie



NS343

- Concentration en nombre et diamètre moyen en temps réel : DiSCmini

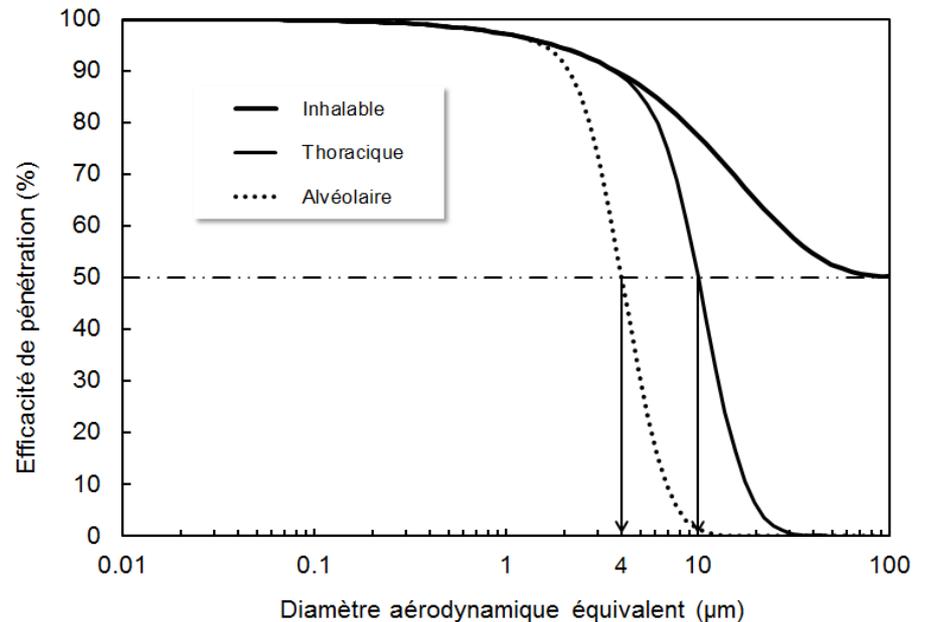


NS337

- **Échantillonneurs (pesées + analyses) : Echantillonneurs « classiques »**

Echantillonneurs pour mesurer les fractions inhalable, thoracique et alvéolaire mais non sélectifs pour les nanoparticules :

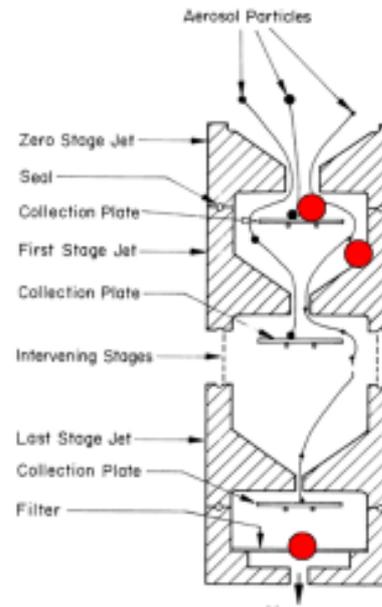
- associés à une courbe d'efficacité de collecte (en lien avec les fractions conventionnelles)
- plusieurs échantillonneurs pour mesurer les fractions inhalable, thoracique et alvéolaire : cyclone, CATHIA, cassette fermée, etc..



- **Échantillonneurs (pesées + analyses) : Échantillonneurs sélectifs en taille**

⇒ **Impacteurs en cascade**

- Nombreux instruments (principe, géométrie, débit, nombre d'étages, diamètre de coupure, média de collecte etc.)
- À poste fixe (> 10 L/min) or individuel (< 10 L/min)



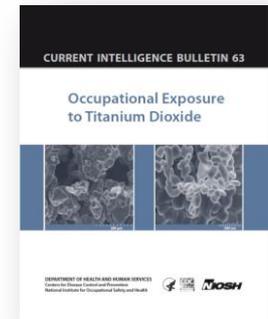
Sioutas  
(9 L/min)



- Approche par niveaux et multi-facettes actuellement discutée au niveau national et international
- Préconisation élaborée par INRS et INERIS - CEA

	HST ND 2355 - 226 - 12 
<p><b>PRÉCONISATIONS EN MATIÈRE DE CARACTÉRISATION DES POTENTIELS D'ÉMISSION ET D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AUX AÉROSOLS LORS D'OPÉRATIONS METTANT EN ŒUVRE DES NANOMATÉRIAUX</b></p>	<ul style="list-style-type: none"><li>□ Nanosableau</li><li>□ Nanoparticule</li><li>□ Exposition</li><li>□ Stratégie</li><li>□ Adressat</li></ul> <p>► Olivier WITSCHGER, INRS, département Météorologie des polluants</p> <p>► Olivier LE BHAN, INERIS, direction des Risques chroniques</p> <p>► Martine REYNIER, INRS, direction scientifique</p> <p>► Catherine DURAND, Alain MARCHETTO Et le ZIMMERMANN, CEA, plateforme Nano Sécurité</p> <p>► Dominique CHARPENTIER, INERIS, direction de la Certification</p> <p><b>RECOMMENDATIONS FOR CHARACTERIZING POTENTIAL EMISSIONS AND EXPOSURE TO AEROSOLS RELEASED FROM NANOMATERIALS IN WORKPLACE OPERATIONS</b></p> <p><i>This paper describes a suggested approach to characterizing emissions and exposure to aerosols where nano materials are processed or used during workplace operations.</i></p>

- En France, pas de valeurs limites spécifiques pour les nanoparticules, mais :
- NIOSH (2011) recommande pour le  $TiO_2$  deux valeurs de référence :
  - ✓  $TWA(TiO_2) = 2,4 \text{ mg/m}^3$  (fraction alvéolaire)
  - ✓  $TWA(TiO_2) = 0,3 \text{ mg/m}^3$  (fraction  $< 100 \text{ nm}$ )



⇒ « **Dioxyde de titane nanométrique : de la nécessité d'une valeur limite d'exposition professionnelle** »,  
**INRS, HST 242, mars 2016**

D'autres préconisations (valeurs guide) apparaissent dans certains pays également.

- Par exemple : Pays-bas

Page 4 of 25

J Nanopart Res (2012) 14:770

**Table 1** Nano reference values, based on the benchmark levels as proposed by IFA and adapted according to discussions with IFA and the Dutch expert panel

Description	Density	Benchmark level (8-h TWA)	Type NP
1 Rigid, biopersistent nanofibers for which effects similar to those of asbestos are not excluded		0.01 fibers/cm <sup>3</sup>	SWCNT or MWCNT or metal oxide fibres for which asbestos-like effects are not excluded
2 Biopersistent granular nanomaterial in the range of 1–100 nm	>6.000 kg/m <sup>3</sup>	20,000 particles/cm <sup>3</sup>	Ag, Au, CeO <sub>2</sub> , CoO, Fe, Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , La, Pb, Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SnO <sub>2</sub>
3 Biopersistent granular nanomaterial in the range of 1–100 nm	<6.000 kg/m <sup>3</sup>	40,000 particles/cm <sup>3</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , TiN, TiO <sub>2</sub> , ZnO, nanoclay Carbon black, C <sub>60</sub> , dendrimers, polystyrene Nanofibers for which asbestos-like effects are excluded
4 Non-biopersistent nanomaterial in the range of 1–100 nm		Applicable OEL	Fats, NaCl

- Des pratiques diverses face à la méconnaissance et l'incertitude
- Difficulté de repérage (FDS, fiches techniques..)
- Mais les actions « de base » en prévention sont elles déjà appliquées ?

- Des pratiques diverses face à la méconnaissance et l'incertitude
- Difficulté de repérage (FDS, fiches techniques..)
- Mais les actions « de base » en prévention sont elles déjà appliquées ?

### >ÉQUIPEMENTS DE PROTECTION COLLECTIVE (EPC) AUX 27 POSTES DE TRAVAIL

Absence d'EPC	37,04 %
Ventilation mécanique	7,41 %
Système d'aspiration à la source	25,91 %
Ventilation mécanique + système d'aspiration à la source	7,41 %
Captage enveloppant	11,11 %
Ventilation mécanique + système d'aspiration à la source + captage enveloppant	7,41 %
Vase clos	3,71 %
<b>TOTAL</b>	<b>100 %</b>



## Comment protéger la santé des salariés ?



### Substituer/agir sur le procédé

Manipuler les nanomatériaux sous forme de suspension liquide, de gel, à l'état agrégé ou aggloméré, en pastilles ou incorporés dans des matrices plutôt que sous forme de poudre.

Privilégier les méthodes de fabrication en phase liquide au détriment des techniques en phase vapeur et des méthodes mécaniques.

Modifier les équipements afin de fabriquer en continu plutôt que par campagnes.

Éliminer ou limiter certaines opérations critiques telles que le transvasement, la pesée, etc.

Optimiser les procédés afin d'utiliser des quantités plus faibles.



## Comment protéger la santé des salariés ?



### Travailler en vase clos

Isoler et mécaniser les procédés de fabrication et d'utilisation.



### Mettre en œuvre

un captage des polluants à la source

En laboratoire, installer des sorbonnes, des boîtes à gants ou des dispositifs à flux laminaire.

En atelier, manipuler les nanomatériaux dans des salles ou des cabines mises en dépression vis-à-vis du reste des locaux et munies d'une ventilation dite par extraction localisée.



### Maintenir les lieux de travail dans un bon état de propreté

Délimiter, signaler et restreindre la zone de travail aux seuls salariés directement concernés.

Installer des vestiaires doubles contigus à la zone de travail (afin de séparer les vêtements de ville des vêtements de travail).

Nettoyer régulièrement et soigneusement les sols et les surfaces de travail à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à très haute efficacité de classe supérieure à H 13. Proscrire l'utilisation d'un jet d'air, d'une brosse ou d'un balai.



### Appliquer les règles d'hygiène

Respecter l'interdiction de boire ou de manger sur les lieux de travail, sauf dans des aires strictement réservées à cet usage.

Ne pas apporter le linge souillé au domicile.



## Stocker les produits

Stocker les produits dans des contenants totalement étanches, soigneusement fermés et étiquetés (l'étiquetage mentionne la présence de nanomatériaux et les dangers potentiels associés).

Entreposer ces contenants dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et à l'écart de toute source de chaleur ou d'ignition et des matières inflammables.



## Traiter les déchets

Considérer les déchets (les conditionnements, les filtres des installations de ventilation, les sacs d'aspirateur, les équipements de protection respiratoire et cutanée jetables...) comme des déchets dangereux.

Trier, conditionner et évacuer les déchets de la zone de travail, au fur et à mesure de leur production, dans des sacs fermés, étanches et étiquetés (l'étiquetage peut être identique à celui des emballages neufs).



## Porter un équipement de protection individuelle

Porter, si le captage s'avère insuffisant, un appareil de protection respiratoire, en tenant compte du fait que les nanomatériaux sont susceptibles de passer par la moindre fuite.

Pour les travaux peu exposants (maintenance d'une pompe, transvasement d'une suspension) : porter un appareil de protection respiratoire filtrant anti-aérosols ; pour les travaux de courte durée, porter un demi-masque ou un masque complet à ventilation libre muni de filtre P3 ; pour les travaux amenés à durer plus d'une heure, porter un masque complet ou une cagoule à ventilation assistée (TM3 P ou TH3 P).

Pour les travaux exposants (transfert de nanopoudres) : porter un appareil de protection respiratoire isolant.

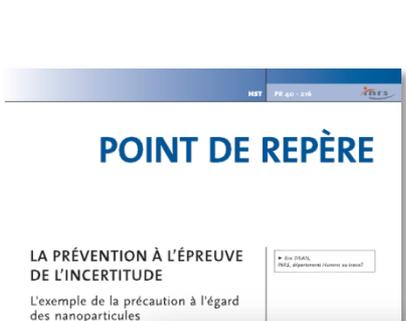
Porter une combinaison à capuche jetable de type 5 (en Tyvek) avec serrage au cou, aux poignets et aux chevilles, dépourvue de plis ou de revers, avec des poches à rabats, des couvre-chaussures, des gants étanches (en vinyle ou nitrile), ainsi que des lunettes équipées de protections latérales.



## Former et informer le personnel

Former et informer les salariés sur les dangers pour la santé et sur les mesures de prévention à respecter.

# De nombreuses documentations et préconisations de l'INRS



- Certes encore des incertitudes sur « quoi rechercher, comment le rechercher et le comparer à quoi »
- Toutefois des outils de détection plus « matures » car de mieux en mieux maîtrisés
- Des nouveaux équipements qui nécessitent encore des validations en laboratoire et en atmosphère de travail
- Des expérimentations et des évaluations de terrain à coordonner entre tous les acteurs de la Prévention (*nanoparticules intentionnellement ou non intentionnellement fabriquées*)