

Dossier P204975 - Document DMSI/1 – Page 1/20

RAPPORT D'ESSAI

Demandeur : AVICENN
Maison des associations,
8, rue du Général Renault
75011 PARIS

Date et référence de la commande : Accord sur devis n° 2020/7881 du 08/07/2020

Objet : Caractérisation de particules présentes sur des rideaux.

La reproduction de ce document n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

1. ECHANTILLON RECEPTIONNE ET INFORMATIONS RECUES

1.1. OBJECTIF DE L'ETUDE

L'objectif de l'étude consiste à caractériser des particules de dioxyde de titane (TiO_2) et de dioxyde de silicium (SiO_2) potentiellement présentes sur les fibres d'un rideau.

L'étude se décompose en 2 étapes :

- Une première étape d'observation des fibres par microscopie électronique à balayage (MEB) destinée à établir la présence de particules à la surface de ces fibres.
- Une seconde étape consistant à caractériser les particules observées lors de la première étape. Cette seconde étape consiste à :
 - 1) Extraire les particules des fibres en utilisant un protocole adapté.
 - 2) Préparer la population de particules afin de réaliser des mesures fiables.
 - 3) Identifier la nature chimique des particules observées grâce à une analyse élémentaire par EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy).
 - 4) Effectuer, si possible, des mesures de taille, de distribution de tailles et de forme (description qualitative) des populations extraites par MEB (Microscopie Electronique à Balayage / Scanning Electron Microscopy).

1.2. ECHANTILLONS RECEPTIONNES

1 échantillon a été réceptionné, à savoir :

- 1 rideau **référence GUNRID de marque IKEA.**

Suite du rapport d'essai page suivante

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La préparation des échantillons pour la microscopie électronique MEB et l'analyse élémentaire par EDX est spécifique de l'échantillon analysée et sera détaillée dans la section Essais.

2.2. CONDITIONS DE REALISATION DES ESSAIS

- Mesures MEB

Les mesures MEB ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage Zeiss Ultra-Plus équipé de deux détecteurs d'électrons secondaires : SE2 et In-Lens. Dans ce rapport, les images réalisées directement sur les fibres ont été obtenues avec le détecteur SE2, et les images réalisées sur les particules extraites de fibres ont été obtenues avec le détecteur In-Lens.

- Analyses élémentaires par EDX

L'analyse élémentaire qui renseigne sur les atomes constitutifs des particules est réalisée en utilisant la technique EDX. Il s'agit d'un détecteur installé sur le microscope électronique qui récupère les photons X émanant des particules.

Suite du rapport d'essai page suivante

3. ESSAIS

3.1. OBSERVATIONS MEB REALISEES SUR LES FIBRES

Un premier échantillon a été préparé en fixant un fragment de rideau (environ 8 mm x 8 mm) sur une pastille de carbone autocollante puis observé au MEB à faible grandissement (x64). Des fibres tressées sont observées, comme le montre l'image de la Figure 1.

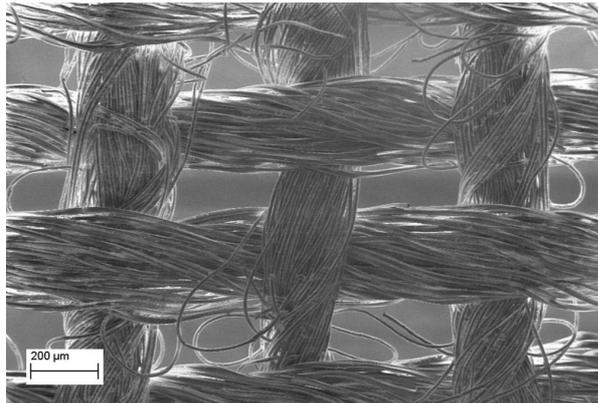


Figure 1 : Image MEB (détecteur SE2 ; grandissement x64) d'un fragment de rideau.

Des images réalisées à plus forts grandissements sur le même échantillon montrent la présence d'agglomérats/agrégats de particules à la surface des fibres, comme le montrent les images de la Figure 2, effectuées aux grandissements x350 (Image (a)) et x1 500 (Image (b)).

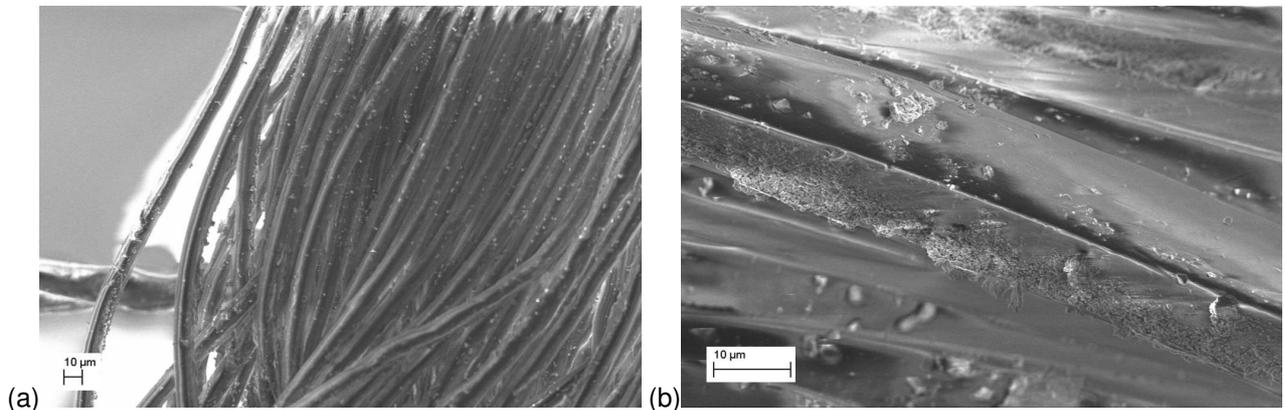


Figure 2 : Images MEB (détecteur SE2 ; Image (a) : grandissement x350, Image (b) : grandissement x1 500) de fibres constituant le fragment de rideau analysé. Des agglomérats/agrégats de particules sont visibles à la surface des fibres

L'échantillon analysé étant isolant, il n'a pas été possible de réaliser des images des particules à plus fort grandissement sur ce premier échantillon, en raison de la mauvaise évacuation des électrons par l'échantillon.

Afin de s'affranchir de ce problème, un second échantillon est préparé en prélevant des fibres sur le rideau et en les fixant sur une pastille de carbone autocollante. Un exemple d'image MEB obtenues sur une fibre est présentée sur la Figure 3.

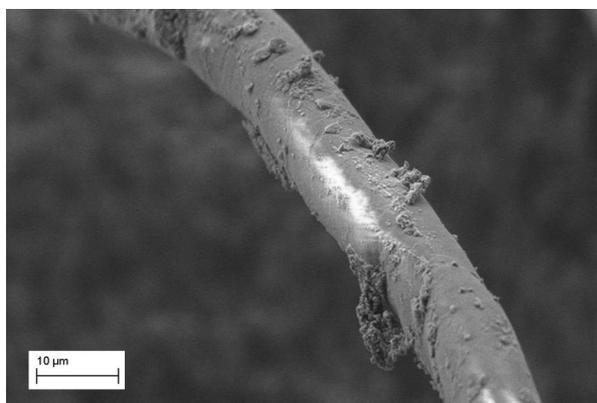


Figure 3 : Image MEB (détecteur SE2 ; grandissement x1 500) d'une fibre.

La Figure 4 montre une image à plus fort grandissement (x20 000) d'agglomérats/agrégats de particules présents à la surface d'une fibre.

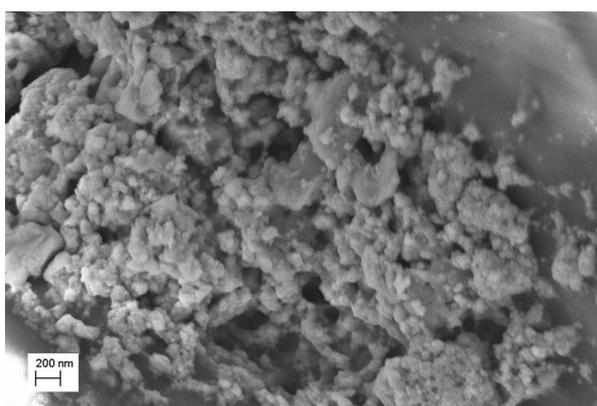


Figure 4 : Image MEB (détecteur SE2 ; grandissement x20 000) d'agglomérats/agrégats de particules présents à la surface d'une fibre.

Certains agglomérats/agrégats observés semblent constitués de particules constitutives de taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Des images à plus fort grandissement sont nécessaires pour pouvoir distinguer les particules constitutives des agglomérats/agrégats. Or, en raison du caractère isolant des fibres, il n'a pas été possible de réaliser de telles images sur cet échantillon. De plus l'agglomération importante des particules rend difficile la mesure des particules individuelles.

Afin de pouvoir réaliser des images de qualité à fort grandissement des particules constitutives des agglomérats/agrégats, un protocole spécifique de préparation d'échantillon a été appliqué, avec pour objectif d'extraire les particules des fibres et de limiter l'agglomération des particules extraites.

Suite du rapport d'essai page suivante

3.2. MESURES MEB ET ANALYSES EDX REALISEES SUR LES PARTICULES EXTRAITES DES FIBRES

3.2.1. Protocole de préparation d'échantillon

Le protocole de préparation d'échantillon est le suivant :

1. Un fragment de rideau (environ 300 mg) est plongée dans 5 mL d'eau ultra-pure Milli-Q.
2. Le flacon est placé dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes.
3. Le fragment est retiré du flacon.
4. La suspension est alors reconcentrée en la centrifugeant pendant 20 minutes à 16 000 tours/minutes, puis en retirant le liquide surnageant.
5. La suspension résiduelle est ensuite redispersée à l'aide d'un sonicateur à une puissance de 150 W pendant 20 minutes.

Deux échantillons pour la microscopie électronique à balayage sont ensuite préparés à partir de la suspension concentrée.

Le premier échantillon est préparé en déposant une goutte de la suspension concentrée sur un substrat de silicium en appliquant un protocole original développé par le LNE impliquant une « tournette » (spin-coater). Ce protocole, qui vise à empêcher une agglomération excessive des particules sur le substrat, est constitué de 2 phases.

1. Etalement d'une goutte de suspension sur un substrat de silicium avec une faible vitesse de rotation.
2. Séchage rapide de la goutte à une grande vitesse de rotation.

Un second échantillon est préparé en déposant directement une goutte de la suspension concentrée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane en carbone utilisée traditionnellement en microscopie électronique. Ce second échantillon est utilisé pour identifier les particules observées par une analyse élémentaire via la technique EDX. En effet, des particules de dioxyde de silicium (SiO_2) étant recherchée dans le produit analysé, l'usage du premier échantillon préparé sur substrat silicium n'est pas adapté pour une analyse élémentaire car le signal du silicium du substrat masquerait le signal du silicium des éventuelles particules de SiO_2 présentes.

Suite du rapport d'essai page suivante

3.2.2. Images MEB réalisées sur les particules extraites

Une série d'images MEB a été réalisée à différents grossissements sur les deux échantillons préparés (substrat de silicium et grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone).

L'image de la Figure 5, réalisée à grossissement $\times 10\,000$ montre la présence d'objets de différentes tailles. Ces objets peuvent être soit des agglomérats/agrégats de particules, soit des « morceaux » de matière sans structure interne à l'échelle nanométrique.

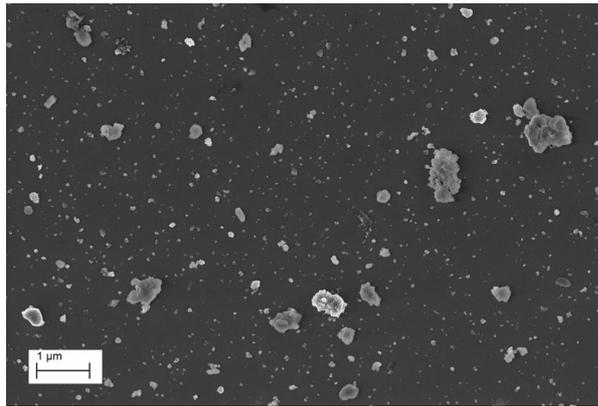


Figure 5 : Image MEB (détecteur In-Lens ; grossissement $\times 10\,000$) des objets présents dans les échantillons préparés.

Les images de la Figure 6, réalisées à des grossissements plus importants, permettent de distinguer les différents types d'objets présents :

- Un premier type d'agglomérats/agrégats, constitués de particules constitutives de forme isotrope et de très petite taille (des exemples de ces agglomérats/agrégats sont indiqués par des flèches jaunes sur les images (a), (b) et (c))
- Un second type d'agglomérats/agrégats, différents des précédents, et constitués de particules constitutives de forme isotrope (des exemples de ces agglomérats/agrégats sont indiqués par des flèches vertes sur l'image (a) et un autre exemple est présenté sur l'image (d))
- Des « morceaux » de matière sans structure interne à l'échelle nanométrique et aux contours parfois mal définis (des exemples de ces « morceaux » de matière sont indiqués par des flèches rouges sur les images (a), (b) et (c))

Suite du rapport d'essai page suivante

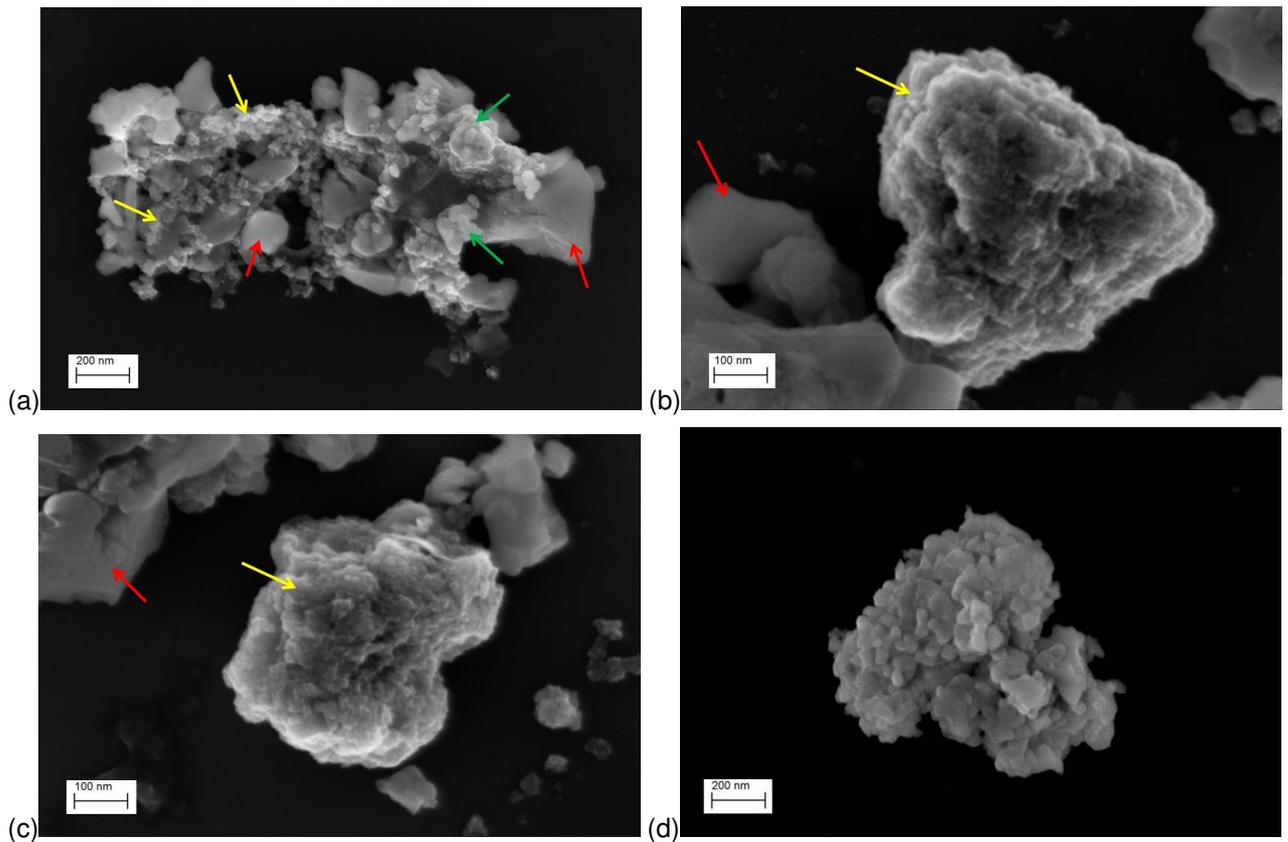


Figure 6 : Images MEB (détecteur In-Lens ; Images (a) et (d) : grandissement x50 000 ; Images (b) et (c) : grandissement x100 000) des objets présents dans les échantillons préparés.

Suite du rapport d'essai page suivante

3.2.3. Analyses EDX réalisées sur les particules extraites

1) Analyse EDX 1

Une première analyse élémentaire qui nous renseigne sur les atomes constitutifs des objets observés est réalisée sur les objets de l'image (a) de la Figure 6 en utilisant la technique EDX. Cette image présente les trois types d'objets observés.

La Figure 7 donne le spectre EDX de la population d'objets présents sur l'image (a) de la Figure 6.

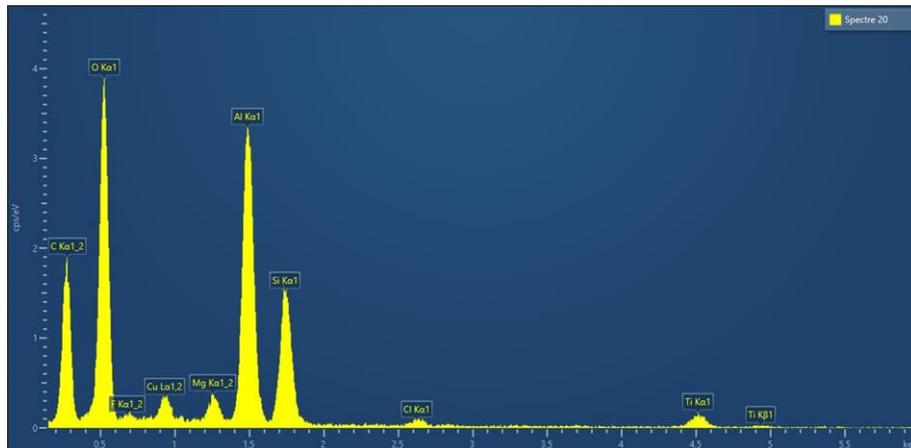


Figure 7 : Spectre EDX effectué sur les objets présents sur l'image (a) de la Figure 6.

Les pics relatifs aux raies du titane $Ti\ K\alpha$ et $Ti\ K\beta$, à la raie du silicium $Si\ K\alpha$ et à la raie de l'oxygène $O\ K\alpha$ présents sur le spectre EDX ci-dessus sont parfaitement visibles et indiquent la présence d'oxyde de titane et d'oxyde de silicium (les pics du carbone $C\ K\alpha$ et du cuivre $Cu\ L\alpha$ proviennent de la grille de cuivre recouverte de carbone utilisée pour le dépôt des particules ; le pic de l'aluminium provient probablement du support porte-échantillon ; les pics des éléments fluor, magnésium et chlore proviennent probablement d'un ou plusieurs composés contenant ces éléments et présent dans le rideau analysé).

Afin de confirmer la composition chimique des particules, une cartographie EDX a été réalisée sur les mêmes objets. Les résultats sont donnés en Figure 8.

Suite du rapport d'essai page suivante

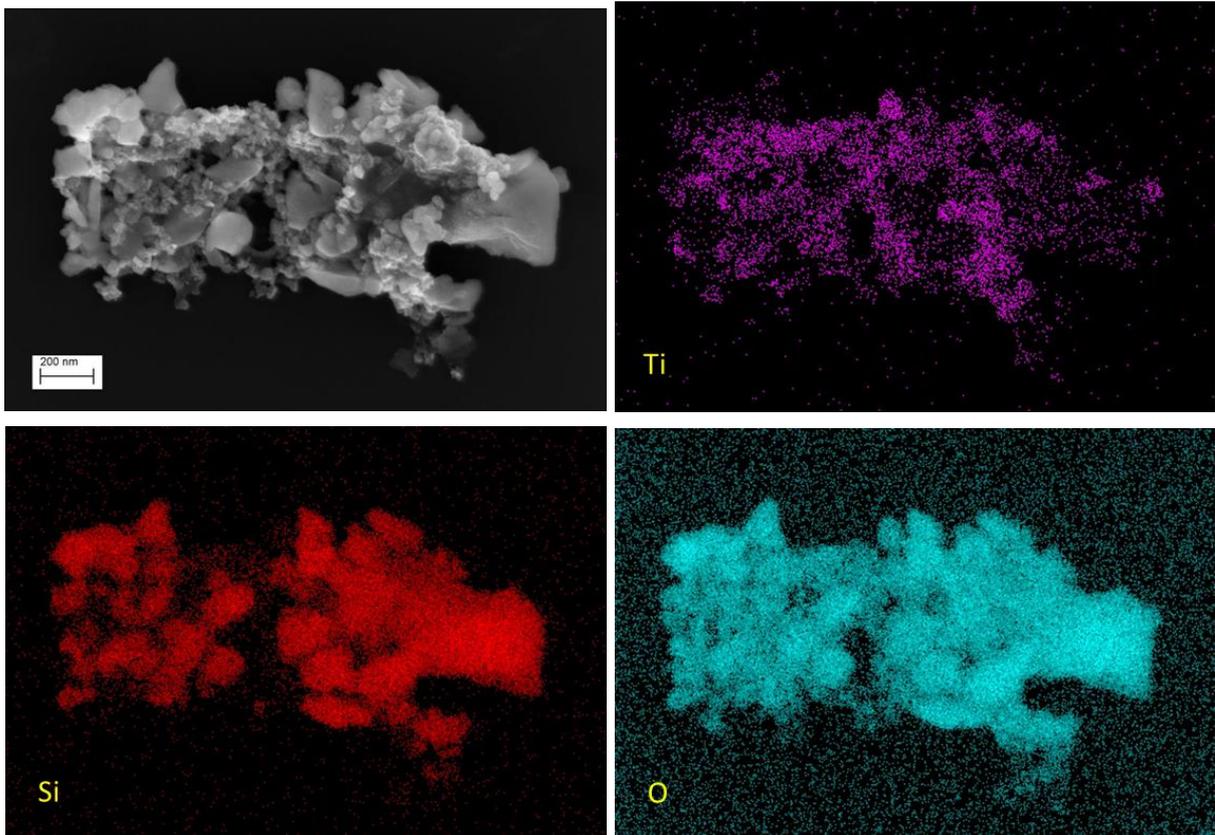


Figure 8 : Cartographie EDX effectuée sur les objets présents sur l'image (a) de la Figure 6.

La présence de l'élément titane correspond à la localisation du premier type d'agglomérats/agrégats observé.

La présence de l'élément silicium correspond à la localisation du second type d'agglomérats/agrégats et des « morceaux » de matière observés.

La présence d'oxygène correspond à la localisation de l'ensemble des objets présents sur l'image.

Ces résultats indiquent que le premier type d'agglomérats/agrégats observés correspond à des agglomérats/agrégats de particules constitutives de dioxyde de titane, que le second type d'agglomérats/agrégats observés correspond à des agglomérats/agrégats de particules constitutives de dioxyde de silicium et que les « morceaux » de matière observés sont des « morceaux » de dioxyde de silicium.

Pour confirmer ces résultats, deux autres analyses élémentaires par EDX sont effectuées.

Suite du rapport d'essai page suivante

2) Analyse EDX 2

Une deuxième analyse élémentaire est réalisée sur les objets de de la Figure 9 en utilisant la technique EDX. Cette image présente des agglomérats/agrégats de particules de dioxyde de titane et un « morceau » de dioxyde de silicium, d'après les résultats de l'analyse EDX 1.

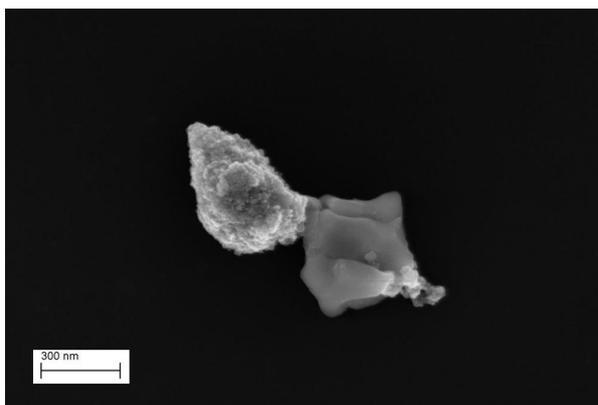


Figure 9 : Image MEB d'objets présents dans les échantillons préparés.

La Figure 10 donne le spectre EDX de la population d'objets présents sur l'image de la Figure 9.

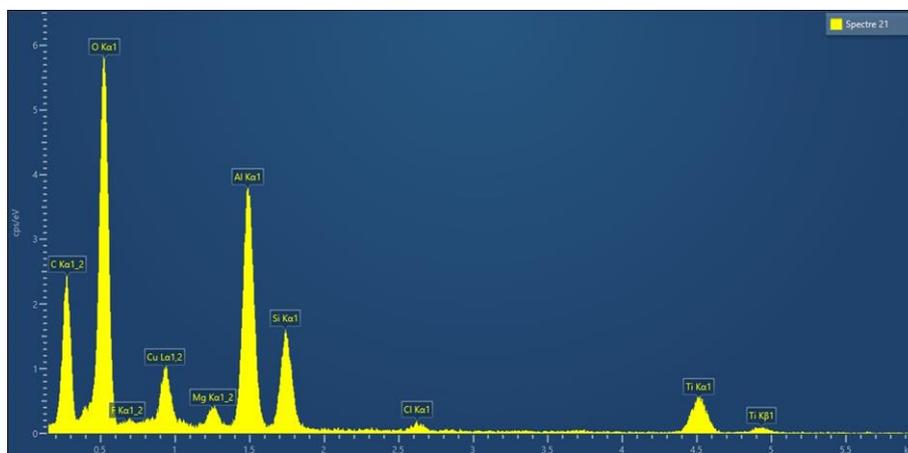


Figure 10 : Spectre EDX effectué sur les objets présents sur l'image de la Figure 9.

Les pics relatifs aux raies du titane $Ti K\alpha$ et $Ti K\beta$, à la raie du silicium $Si K\alpha$ et à la raie de l'oxygène $O K\alpha$ présents sur le spectre EDX ci-dessus sont parfaitement visibles et indiquent la présence d'oxyde de titane et d'oxyde de silicium (les pics du carbone $C K\alpha$ et du cuivre $Cu L\alpha$ proviennent de la grille de cuivre recouverte de carbone utilisée pour le dépôt des particules ; le pic de l'aluminium provient probablement du support porte-échantillon ; les pics des éléments fluor, magnésium et chlore proviennent probablement d'un ou plusieurs composés contenant ces éléments et présent dans le rideau analysé).

Afin de confirmer la composition chimique des particules, une cartographie EDX a été réalisée sur les mêmes objets. Les résultats sont donnés en Figure 11.

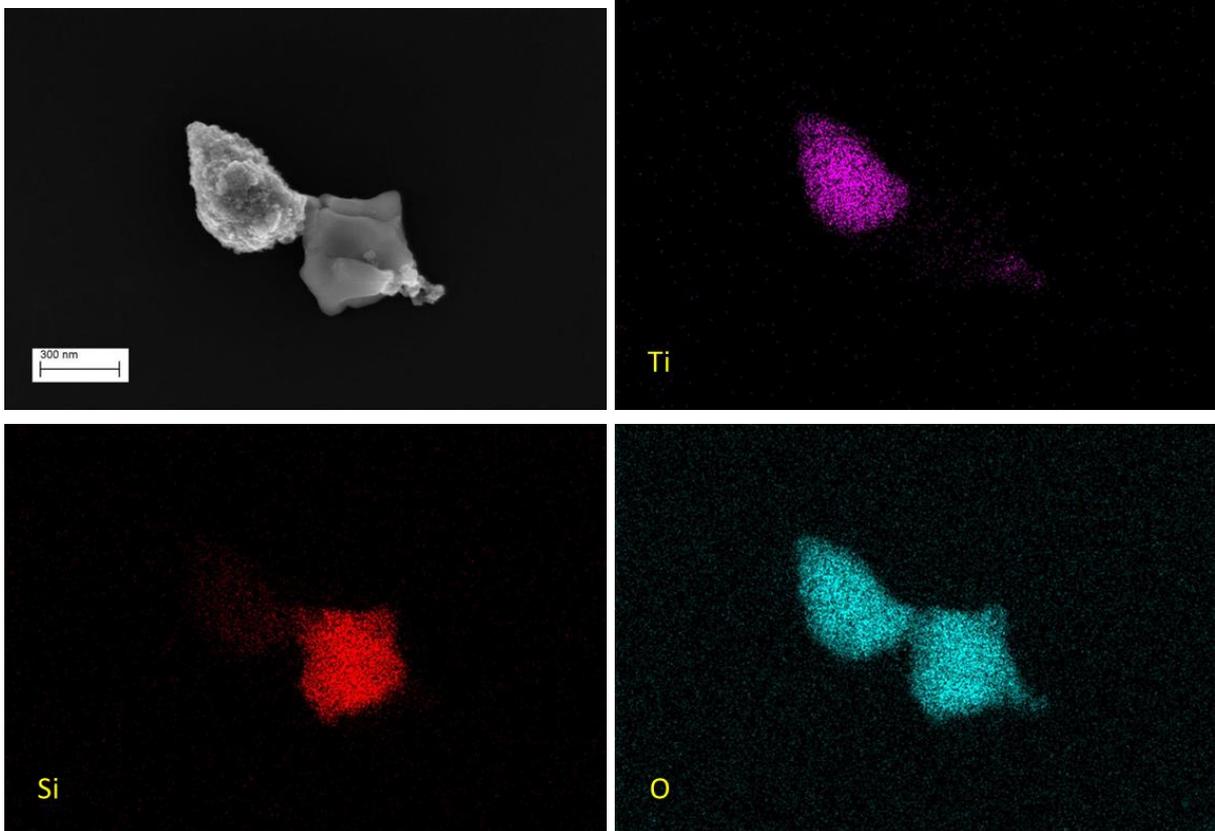


Figure 11 : Cartographie EDX effectuée sur les objets présents sur l'image de la Figure 9.

La présence de l'élément titane correspond à la localisation du premier type d'agglomérats/agrégats observés.

La présence de l'élément silicium correspond à la localisation du « morceau » de matière observé.

La présence d'oxygène correspond à la localisation de l'ensemble des objets présents sur l'image.

Ces résultats confirment que le premier type d'agglomérats/agrégats observés correspond à des agglomérats/agrégats de particules constitutives de dioxyde de titane, et que les « morceaux » de matière observés sont des « morceaux » de dioxyde de silicium.

Suite du rapport d'essai page suivante

3) Analyse EDX 3

Une troisième analyse élémentaire est réalisée sur l'agglomérat/agrégat de particules de la Figure 12, qui est un exemple du second type d'agglomérats/agrégats observés, en utilisant la technique EDX. Cet agglomérat/agrégat est constitué de particules constitutives de dioxyde de silicium, d'après les résultats de l'analyse EDX 1.

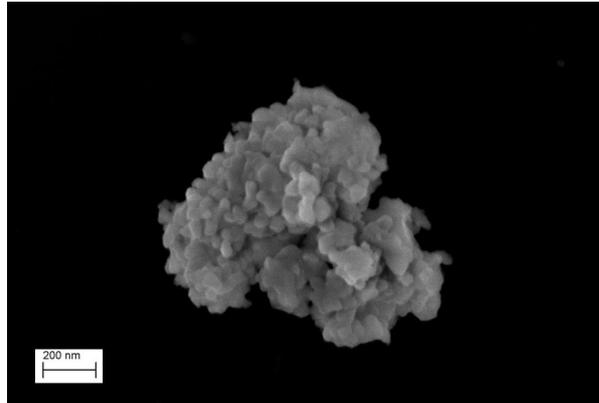


Figure 12 : Image MEB d'un agglomérat/agrégat de particules, exemple du second type d'agglomérats/agrégats observés dans les échantillons préparés.

La Figure 13 donne le spectre EDX de la population de particules constituant l'agglomérat/agrégat de la Figure 12.

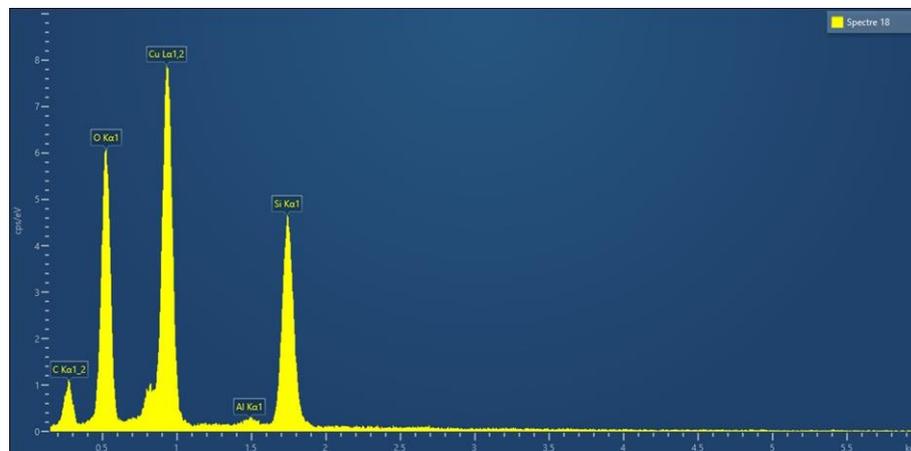


Figure 13 : Spectre EDX effectué sur l'agglomérat/agrégat de particules de la Figure 12.

Les pics relatifs à la raie du silicium Si K α et à la raie de l'oxygène O K α présents sur le spectre EDX ci-dessus sont parfaitement visibles et indiquent la présence d'oxyde de silicium (les pics du carbone C K α et du cuivre Cu L α proviennent de la grille de cuivre recouverte de carbone utilisée pour le dépôt des particules ; le pic de l'aluminium provient probablement du support porte-échantillon).

Afin de confirmer la composition chimique des particules, une cartographie EDX a été réalisée sur le même agglomérat/agrégat. Les résultats sont donnés en Figure 14.

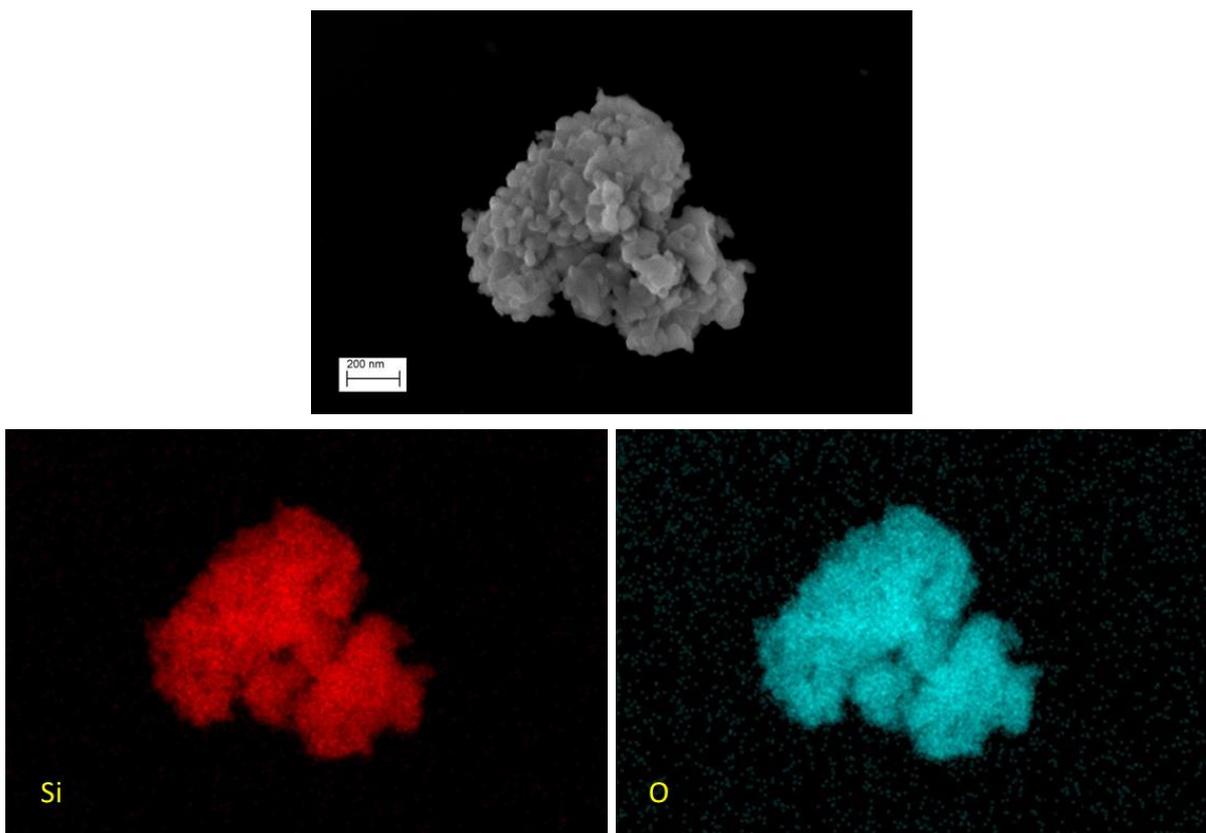


Figure 14 : Cartographie EDX effectuée sur l'agglomérat/agrégat de particules de la Figure 12.

La présence des éléments silicium et oxygène correspond à la localisation des particules.

Ces résultats confirment que le second type d'agglomérats/agrégats observés correspond à des agglomérats/agrégats de particules constitutives de dioxyde de silicium.

Suite du rapport d'essai page suivante

3.2.4. Mesures MEB effectuées sur les particules extraites

1) Dioxyde de titane

- Mesures sur les agglomérats/agrégats :

Les agglomérats/agrégats constitués de particules constitutives de dioxyde de titane ont des tailles variables. Certains de ces agglomérats/agrégats ont des tailles inférieures à 100 nm, comme le montrent les exemples de mesures faites sur des agglomérats/agrégats présentés sur la Figure 15.

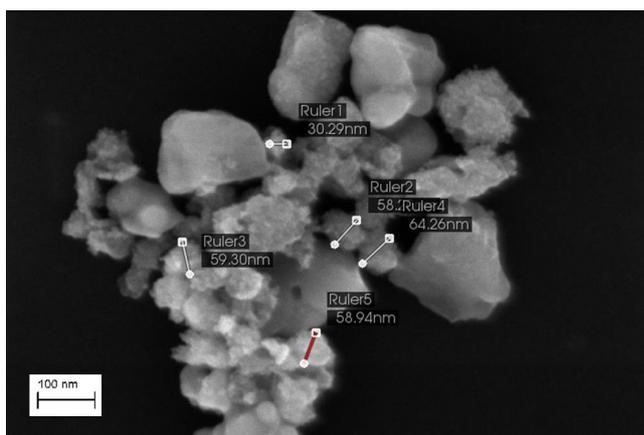


Figure 15 : Exemples de mesures d'agglomérats/agrégats constitués de particules constitutives de dioxyde de titane de taille inférieure à 100 nm.

- Mesures sur les particules constitutives :

A partir des images MEB obtenues, un ensemble de particules constitutives de dioxyde de titane a été mesuré afin de construire un histogramme de distribution de tailles en nombre. Afin que les mesures dimensionnelles soient représentatives de l'ensemble de la population étudiée, 300 particules constitutives ont été analysées.

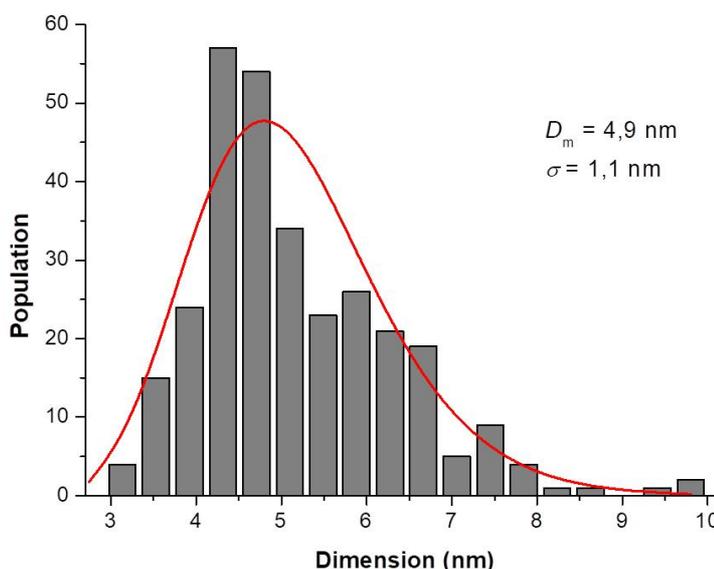


Figure 16 : Histogramme de distribution de tailles en nombre de particules constitutives de dioxyde de titane observées dans les échantillons préparés.

L'histogramme est donné en Figure 16 et montre une distribution log-normale (en trait rouge) caractéristique. Les différentes dimensions tirées de cette mesure sont regroupées dans le tableau ci-après.

Mesurande	
Diamètre moyen	4,9 nm ± 2,0 nm
Largeur de distribution (écart type)	1,1 nm
Diamètre médian	4,8 nm
Mode	4,6 nm

Diamètre médian : le diamètre qui divise la distribution en deux parties d'aires égales.

Mode : Le mode de la distribution est le diamètre moyen de la classe la plus fréquentée.

D'après les résultats de l'histogramme, **100 %** en nombre de la population de particules constitutives est inférieur à 100 nm.

2) Dioxyde de silicium

Compte-tenu du fait que les « morceaux » de dioxyde de silicium ont parfois des contours mal définis et sont donc difficilement mesurables, il n'a pas été possible d'établir une distribution de tailles en nombre pour le dioxyde de silicium.

Cependant, la présence de particules constitutives de dioxyde de silicium de taille inférieure à 100 nm a pu être établie, comme le montrent les exemples de mesures de la Figure 17.

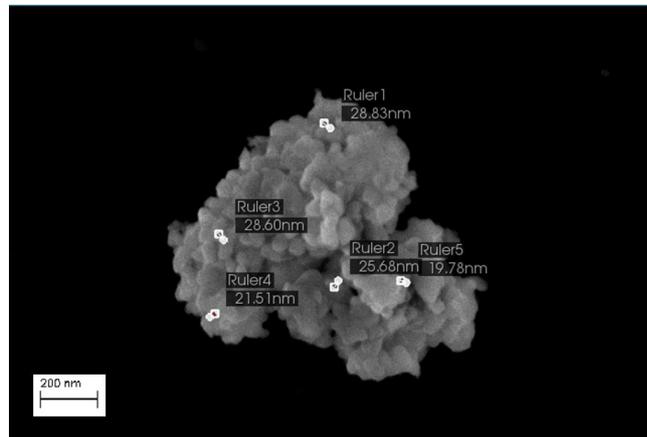


Figure 17 : Exemples de mesures de particules constitutives de dioxyde de silicium de taille inférieure à 100 nm.

Suite du rapport d'essai page suivante

4. CONCLUSION

- Des agglomérats/agrégats de particules sont présents à la surface des fibres.
- La **présence** de particules de **dioxyde de titane** et de particules de **dioxyde de silicium** est **confirmée**.
- **Dioxyde de titane :**
 - Des **agglomérats/agrégats** constitués de particules constitutives de dioxyde de titane de **forme isotrope** sont observés.
 - Des **agglomérats/agrégats de particules constitutives de dioxyde de titane de taille inférieure à 100 nm** sont observés.
 - La taille médiane des particules constitutives de dioxyde de titane est **4,8 nm**.
 - **100 %** en nombre de la population de particules constitutives de dioxyde de titane est inférieure à 100 nm (*i.e.* 100 % des particules présentes sont des nanoparticules).
- **Dioxyde de silicium**
 - Des **agglomérats/agrégats** constitués de particules constitutives de dioxyde de silicium de **forme isotrope** et des « **morceaux** » de dioxyde de silicium aux contours parfois mal définis sont observés.
 - Des **particules constitutives de dioxyde de silicium de taille inférieure à 100 nm (nanoparticules)** sont observées.

Trappes, le 12 octobre 2020

Le Responsable de l'essai



Laurent DEVOILLE

Les résultats mentionnés ne sont applicables qu'aux échantillons, aux produits ou aux matériels soumis au LNE et tels qu'ils sont définis dans le présent document.

Annexe

Démonstration du caractère « nano » d'une substance à l'état particulaire – Éléments généraux de compréhension

Le terme « nanomatériaux » désigne à la fois des substances naturelles (*poussière volcanique, ...*), anthropogéniques (*transport, ...*) ou fabriquées intentionnellement pour tirer parti :

- soit des nouvelles propriétés qui apparaissent spécifiquement dans cette gamme de taille,
- soit du rapport accru entre surface et volume et de l'augmentation de réactivité associée lorsque la taille des particules tend à diminuer.

Ces deux spécificités des nanomatériaux sont directement à l'origine de l'intérêt porté aujourd'hui à ces substances par l'ensemble des secteurs industriels (*santé, énergie, alimentation, bâtiment, ...*). Dans le domaine de l'alimentation ou des produits cosmétiques, les nanomatériaux sont utilisés comme additifs pour les produits en eux-mêmes (*E551 = silice amorphe, E171 = dioxyde de titane TiO_2 , ...*) ou pour les matériaux d'emballage (*argile nano, nanoAg, ...*), afin d'en améliorer différentes propriétés. Certains d'entre eux, comme le E551, sont même utilisés depuis des dizaines d'années comme antiagglomérants dans des produits en poudre.

Plusieurs études montrent cependant que les nanomatériaux, et notamment les nanoparticules, présentent une toxicité bien différente des matériaux macroscopiques de même composition, ce qui nécessite des études sur l'évaluation des risques liés à ces nouveaux matériaux. Le fait que les nanomatériaux soient définis par un grand nombre de paramètres comme reporté dans le document ISO TS 13014 (*taille, distribution en taille, forme, état d'agglomération/agrégation, ...*) ne permet cependant pas d'appliquer aujourd'hui des règles générales quant à leurs performances et à leur éventuelle toxicité. Cela témoigne de l'importance de pouvoir disposer de données de caractérisation exhaustive et positionne la nanométrie à la base d'un meilleur contrôle des processus de fabrication, d'une amélioration des systèmes qualité et de l'évaluation des risques liés à ces nouveaux matériaux.

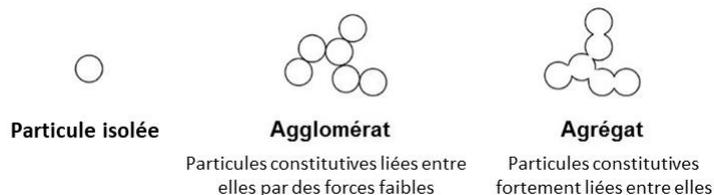
La spécificité des nanomatériaux a donc été prise en compte dans les textes réglementaires européens (*Règlement Cosmétique n° 1223/2009, Règlement INCO n° 1169/2011, Règlement Biocides n° 528/2012, ...*) ou Français (*Décret n° 2012-232 et Arrêté du 6 août 2012*). Parmi les différentes exigences associées à ces textes, il est notamment demandé aux industriels d'**accoler à l'ingrédient concerné la mention [nano] sur l'étiquette du produit dans un souci d'information du consommateur**. Cela nécessite de pouvoir **déterminer de façon fiable le caractère nano des substances à l'état particulaire** ciblées.

Différentes **définitions des nanomatériaux co-existent** aujourd'hui en Europe avec certaines particularités, comme par exemple :

- fabriqués intentionnellement et avec une taille inférieure à 100 nm OU supérieure à 100 nm MAIS avec des propriétés spécifique de la nanoéchelle, dans le Règlement Novel Food n° 2283/2 ;
- fabriqués intentionnellement + insolubilité et taille inférieure à 100 nm (ou structure interne présentant des dimensions entre 1 et 100 nm), dans le Règlement Cosmétique n° 1223/2009.

Afin d'harmoniser ce que l'on entend par nanomatériaux et éviter qu'une substance doive être considérée comme nano dans un secteur et pas dans un autre, la **Commission Européenne a proposé en 2011 une Recommandation de Définition (2011/696/UE)** :

« On entend par **nanomatériau un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des *particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.*** »



La démonstration du caractère nano au sens de la Recommandation de Définition 2011/696/UE nécessite donc de **déterminer la distribution granulométrique de la population de particules constitutives (*libres ou constitutives des agglomérats et agrégats présents*) et d'en extraire le diamètre médian correspondant au seuil des 50 %**. Le besoin d'accéder à la taille des particules constitutives est justifié dans la Recommandation 2011/696/UE par le fait qu'au cours du cycle de vie d'un nanomatériau, il peut arriver que des particules se détachent d'un agglomérat ou d'un agrégat : « *Il convient en conséquence que la définition établie dans la présente recommandation inclue également les particules intégrées à des agglomérats ou à des agrégats, dès lors que les particules constitutives présentent des dimensions comprises entre 1 nm et 100 nm* » (point 12). Le document du JRC « An overview of concepts and terms used in the European Commission's definition of nanomaterial » <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC113469/kjna29647enn.pdf> dresse une revue des concepts et termes utilisés dans la Recommandation 2011/696/UE.

De nombreuses techniques permettent de caractériser la distribution en taille d'un échantillon (*DLS, A4F-MALS, sp-ICPMS, CLS, SMPS, NTA, MEB, MET, AFM, ...*), mais à ce jour aucune d'elles n'est parfaite. Des résultats nettement différents peuvent ainsi être obtenus en fonction de la technique utilisée car le mesurande associé ne sera pas forcément le même, comme cela a été montré lors d'une comparaison inter-laboratoire organisée dans le cadre du Club nanoMétrologie (www.club-nanometrologie.fr). Chacune a des limitations qui lui sont propres (*limite basse de taille accessible, confusion d'agglomérats/agrégats de nanoparticules avec des particules constitutives plus grosses, ...*), et beaucoup d'entre elles ne peuvent donc qu'être utilisées dans une première étape de screening (*DLS, CLS, sp-ICPMS, ...*). Il est d'ailleurs **recommandé de croiser les résultats obtenus via plusieurs de ces techniques analytiques pour fiabiliser l'information recherchée**.

Afin d'accéder à des **données quantitatives et fiables**, il est **nécessaire d'avoir recours aux techniques de microscopie MEB (*Microscopie Electronique à Balayage*) ou MET (*Microscopie Electronique à Transmission*)**. Une forte expertise sur la préparation d'échantillon et l'exploitation des images obtenues est cependant nécessaire pour en extraire des résultats de qualité. Ces conclusions sont notamment celles données par le projet phare de la Commission Européenne sur ce sujet (projet NanoDefine, www.nanodefine.eu) et le projet NANOMET (www.nanomet.fr) financé au niveau français par la DGE. Le LNE participe à ces deux projets de recherche et a ainsi développé au cours des dernières années les méthodologies de référence pour fiabiliser les différentes étapes clés dans le processus de mesure :

- préparation d'échantillon,
- étalonnage des instruments,
- protocole pour l'acquisition des données,
- traitement des données et évaluation des incertitudes de mesure.

L'application d'ultrasons et la modification du pH permettent lors de la phase de préparation de l'échantillon de casser les agglomérats présents et de pouvoir ainsi caractériser par la suite la taille des particules constitutives de façon plus fiable.

La Recommandation 2011/696/UE spécifie également que « *Lorsque cela est techniquement faisable et requis en vertu d'une réglementation spécifique, la conformité avec la définition ... peut être déterminée sur la base de la surface spécifique en volume (VSSA). Tout matériau est à considérer comme relevant de la définition ... dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à 60 m²/cm³.* » La surface spécifique en volume VSSA est déterminée via la méthode BET et le seuil de 60 m²/cm³ correspond à une population de particules sphériques, mono-disperses et non poreuses de taille 100 nm.

Nota

Le LNE met en œuvre son instrumentation de pointe et les protocoles de référence développés dans ces travaux de recherche en tant que Laboratoire National de Métrologie français pour déterminer le caractère « *nano* » de substances à l'état particulaire et fournir des résultats fiabilisés.

Son expertise se porte sur les mesures et la métrologie et en aucun cas sur les problématiques de toxicité potentiellement associées à ces substances.