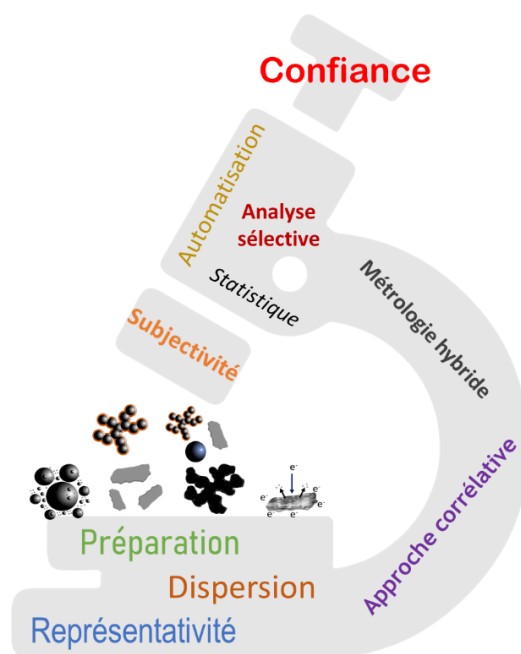




## Identification des nanomatériaux : Anticiper les principales difficultés lors de l'analyse dimensionnelle par microscopie de substances particulières

F.-X. Ouf<sup>1</sup>, S. Ambert<sup>2</sup>, C. Bassoni<sup>3</sup>, C. Bramaud<sup>4</sup>, J. Brites<sup>5</sup>, I. Chicu<sup>6</sup>, A. Delvallée<sup>1</sup>, L. Devoille<sup>1</sup>, G. Favre<sup>1</sup>, N. Feltin<sup>1</sup>, V. Godefert<sup>1</sup>, S. Grahovac<sup>8</sup>, P. Hallegot<sup>2</sup>, N. Lambeng<sup>1</sup>, S. Millet<sup>3</sup>, P. Mueller<sup>7</sup>, R. Omar<sup>5</sup>, P. Omarjee<sup>9</sup>, E. Poivet<sup>4</sup>, J.-P. Raffault<sup>10</sup>, W. Wohlleben<sup>7</sup>, C. Zing<sup>11</sup>



<sup>1</sup>Laboratoire National de métrologie et d'Essais, Direction de la Métrologie Scientifique et Industrielle, 1 Rue Gaston Boissier, 75015 Paris, France

<sup>2</sup>L'Oréal, Recherche & Innovation, 1 Avenue Eugène SCHUELLER, 93600, Aulnay-Sous-Bois, France

<sup>3</sup>COSMED, L'Association des PME de la filière cosmétique, Les Ocre de l'Arbois, 495 rue René Descartes, 13100 Aix en Provence, France

<sup>4</sup>FEBEA, Fédération des Entreprises de la Beauté, 137 rue de l'Université, 75007 Paris, France

<sup>5</sup>HORIBA France, 14 Boulevard Thomas Gobert - Passage Jobin Yvon, 91120 Palaiseau, France

<sup>6</sup>CHANEL Parfums Beauté, Pôle expertise scientifique, 8 rue du cheval blanc, 93500 Pantin, France

<sup>7</sup>BASF SE, Dept. Analytical and Materials Science, 67056 Ludwigshafen, Allemagne.

<sup>8</sup>EUROFINS, Analyses pour le Bâtiment Sud-Ouest, 4 Chemin des Maures, 33170 Gradignan, France

<sup>9</sup>LVMH, Recherche Parfums & Cosmétiques, 185 Avenue de Verdun, 45804 Saint-Jean de Braye Cedex, France

<sup>10</sup>Pierre Fabre Dermo-Cosmétique & Personal Care, 3 avenue Hubert Curien, 31035 Toulouse Cedex, France

<sup>11</sup>Tronox France SAS, 95 Rue du Général de Gaulle, 68800 Thann, France

## INTRODUCTION

**Cette note a pour ambition de permettre à tout type d'acteur (réglementaire ou non), ne disposant pas nécessairement d'une expertise analytique, d'anticiper les difficultés auxquelles il pourrait être confronté lors d'une demande d'analyse** pour déterminer la distribution de taille en nombre de particules constitutives de substances à l'état particulaire dans un contexte réglementaire d'identification de nanomatériaux.

**Plusieurs classes de complexité sont introduites et** illustrées à l'aide d'exemples concrets de clichés de microscopie électronique pour expliciter les difficultés les plus couramment rencontrées lors de l'analyse de matériaux constitués de particules pouvant présenter des tailles comprises dans la nano-échelle. Cette note, à visée opérationnelle et volontairement synthétique, doit permettre à divers types d'acteurs de situer leurs substances en regard des classes de complexité introduites pour faciliter les échanges avec les fournisseurs de matières premières, les laboratoires prestataires d'analyse ainsi qu'avec les autorités publiques.

De plus amples informations sur les technologies d'analyse existantes et sur les pistes de réflexion envisageables sont par ailleurs disponibles dans un document compagnon, sous la forme d'un guide à destination d'experts analytiques. Ce second document plus détaillé vise à permettre de **développer la stratégie analytique la plus adéquate** en vue d'accroître la confiance dans les données produites sur de tels matériaux complexes.

## ELEMENTS DE CONTEXTE

La révision 2022 de la recommandation européenne de définition des nanomatériaux ([2022/C229/01](#)) a ouvert un nouveau cycle de discussions techniques sur les approches analytiques à considérer. Si en l'état, cette nouvelle recommandation n'est pas opposable, elle amène néanmoins des interrogations sur l'interprétation, dans certains cas, des caractéristiques dimensionnelles de matériaux particuliers potentiellement considérés comme nanomatériaux. L'établissement de la distribution de taille en nombre des particules constitutives, sur la base de leur plus petite dimension externe, peut s'avérer complexe selon la forme des particules.

A l'échelle européenne et pour accompagner la mise en œuvre de cette définition, le centre commun de recherche (JRC : Joint Research Centre) a publié un guide<sup>1</sup> qui intègre un arbre de décision reposant sur deux stratégies d'analyse à retenir selon les matériaux considérés. Cette méthodologie comporte une étape de *criblage* éventuellement suivie d'essais de *confirmation* dès lors que l'étape de *criblage* n'aurait pas permis de conclure sur la catégorisation **Nanomatériau**. L'étape de *confirmation* repose sur des méthodes analytiques directes, telles la microscopie électronique à balayage ou en transmission (SEM ou TEM) ainsi que la microscopie à force atomique (AFM), qui permettent de déterminer la distribution de taille en nombre de particules.

Si les méthodes de microscopie sont considérées comme des références dans un contexte réglementaire<sup>2</sup> d'identification du statut *Nanomatériaux* de substances particulières, il est nécessaire de développer et optimiser des stratégies d'analyse pour chaque type de matériau afin de rationaliser leur coût et éviter de réaliser des essais inutiles ou inadaptés. Plus encore, le degré d'applicabilité de ces méthodes reste limité pour des matériaux présentant des niveaux de complexité éloignés des échantillons utilisés pour valider ces mêmes méthodes.

**A ce jour, aucun document n'illustre les difficultés associées à des matériaux dotés de spécificités physico-chimiques pouvant rendre complexe l'identification, via les approches de microscopie, de leur éventuel statut de nanomatériaux dans un cadre réglementaire, alors même que les techniques de « criblage » n'auraient pas permis de conclure.** Cette note répertorie des cas concrets et représentatifs de telles difficultés afin de permettre à des acteurs réglementaires de les anticiper, de se rapprocher de laboratoires dotés de l'expertise nécessaire pour mener à bien les analyses pertinentes et d'échanger avec les autorités sur des bases solides et partagées. **NanoMesureFrance décline toute responsabilité dans l'usage et l'interprétation qui sera fait de ce document.**

<sup>1</sup> H. Rauscher, V. Kestens, K. Rasmussen, T. Linsinger, E. Stefaniak, Guidance on the implementation of the Commission Recommendation 2022/C 229/01 on the definition of nanomaterial, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2023, doi:10.2760/143118, JRC132102.

<sup>2</sup> [https://www.echa.europa.eu/documents/10162/17250/how\\_to\\_register\\_nano\\_en.pdf/f8c046ec-f60b-4349-492b-e915fd9e3ca0](https://www.echa.europa.eu/documents/10162/17250/how_to_register_nano_en.pdf/f8c046ec-f60b-4349-492b-e915fd9e3ca0)

« Identification des nanomatériaux : Anticiper les principales difficultés lors de l'analyse dimensionnelle par microscopie de substances particulières » - version du 11 Décembre 2024

## OBJECTIFS ET CLASSES DE COMPLEXITE

Cette note présente les difficultés auxquelles peuvent être confrontées diverses parties prenantes (producteur/distributeur & utilisateur de matériaux, laboratoire d'analyse) lorsqu'elles souhaitent produire des données sur les caractéristiques dimensionnelles de matériaux particuliers *via* des approches de microscopie.

Pour ce faire, ces difficultés sont organisées selon des classes dont la complexité est inhérente aux spécificités des matériaux considérés. Des clichés de microscopie sont présentés pour chaque cas à titre d'illustration.

Cette note :

- Définit **des classes de complexité** sur la base des retours d'expérience des membres de NanoMesureFrance ;
- **Présente les difficultés** inhérentes à ces classes **sur la base de cas concrets** de matériaux usuels ;
- **Illustre ces difficultés** à l'aide de micrographies SEM / TEM / AFM de tels matériaux.

Six classes de complexité ont été définies sur la base des retours d'expérience des membres de l'association NanoMesureFrance (Figure 1). Les complexités inhérentes à ces différentes classes trouvent leur origine dans :

1. Une **distribution de taille** s'étendant sur **plusieurs centaines de nanomètres voire micromètres** ;
2. Une **forme très éloignée de la sphère** : plaquettes, tubes ou bâtonnets ;
3. Une interaction forte entre les particules qui mène à des **phénomènes d'agrégation** ;
4. Une nature chimique qui entraîne une **instabilité de la particule lors de son analyse** ;
5. Un **mélange de plusieurs matériaux** éventuellement sous la forme de **(6) matériaux composites**.

Ce document repose à ce jour sur les retours d'expérience des membres de l'association NanoMesureFrance et n'ambitionne pas d'être exhaustif. Le lecteur est invité à prendre contact auprès de l'association ([contact@nanomesurefrance.fr](mailto:contact@nanomesurefrance.fr)) s'il souhaite apporter des éléments concernant son propre retour d'expérience.

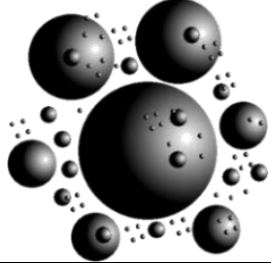
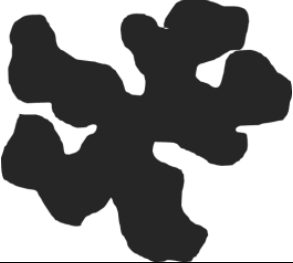
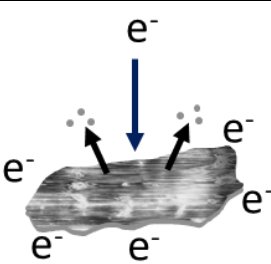
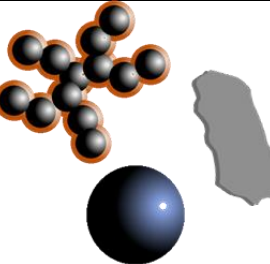
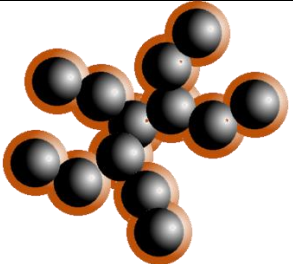
|                                                                                       |                                                                                      |                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|    |  |  |
| A. Matériaux présentant une <b>forte polydispersité en taille</b>                     | B. Matériaux de type <b>plaquette</b>                                                | C. Matériaux présentant des <b>agrégats</b>                                           |
|    |  |  |
| D. Matériaux présentant une <b>stabilité restreinte</b> dans les conditions d'analyse | E. <b>Mélange</b> de matériaux                                                       | F. Matériaux <b>composites</b>                                                        |

Figure 1 : Illustration des 6 classes de complexité introduites

## ILLUSTRATION DES DIFFICULTES TYPES RENCONTREES

### A. Matériaux présentant une forte polydispersité en taille

#### RESUME

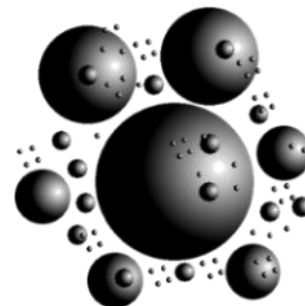
Un « matériau présentant une forte polydispersité en taille » est un matériau constitué de particules dont la distribution en taille présente plusieurs pics distincts (ou modes) ou couvre de manière continue plusieurs ordres de grandeur (pouvant aller de 1 nm à 100  $\mu$ m).

A ce jour, aucune technique de *criblage* n'est capable de déterminer la distribution de taille en nombre d'une population de particules sur une gamme aussi étendue car elles ont toutes tendance à sous-estimer la proportion des plus petites particules. Seules les techniques de microscopie sont en mesure de recueillir une information pertinente.

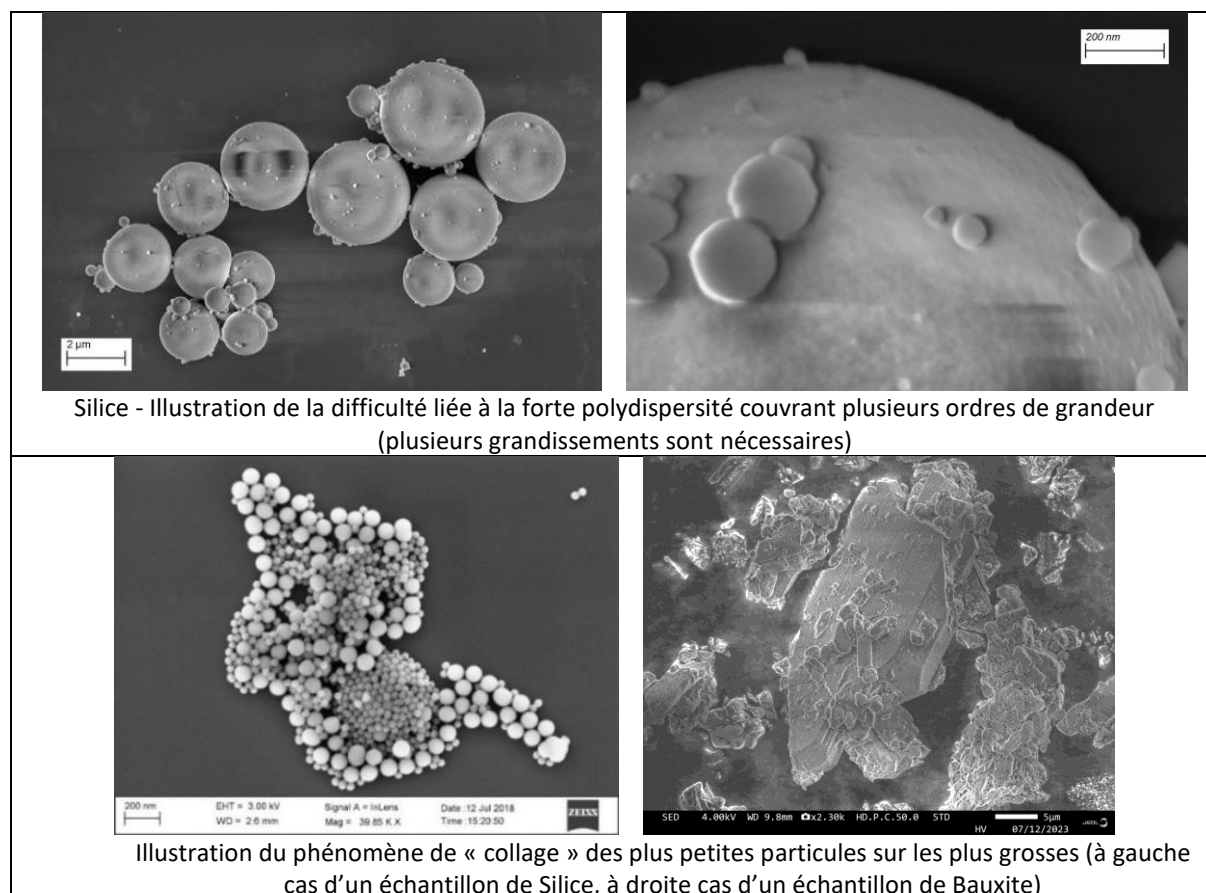
La principale difficulté dans l'analyse de tels échantillons réside cependant dans la résolution limitée des images qui empêche d'observer les plus petites et les plus grandes particules avec un grandissement unique. En outre, la tendance des nanoparticules à s'agglomérer à la surface des plus grosses particules limite grandement l'utilisation de l'AFM et dans une moindre mesure la TEM.

La **SEM** s'avère la plus à même d'imager l'ensemble des particules présentes dans de tels échantillons. L'évolution des technologies d'automatisation de l'acquisition et du traitement des images devrait permettre de réaliser à court terme de telles analyses en routine.

Cependant, **une attention particulière doit être portée à la validation des protocoles de préparation d'échantillon** ainsi que sur **l'établissement de règles de comptage** précisant le nombre de clichés et les résolutions à considérer dans de telles situations.



**Tableau 1 : Illustration des difficultés associées à la classe « A. Matériaux présentant une forte polydispersité en taille »**



## B. Matériaux de type plaquette

### RESUME

Une nanoplaque est un nano-objet qui possède une épaisseur inférieure à 100 nm et des dimensions latérales pouvant être supérieures à 100 nm. Dans ce cas de figure la plus petite dimension à mesurer est **l'épaisseur**.

Aucune technique de *criblage* n'est en capacité de déterminer l'épaisseur d'un matériau sous forme de plaquette car ces techniques utilisent toutes des modèles faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques. Il est par ailleurs difficile, voire même parfois impossible, d'accéder à l'épaisseur d'une plaquette à partir des techniques de microscopie électronique.

En effet, si les plaquettes sont déposées sur un substrat à partir d'une suspension colloïdale, leur plus grande surface va naturellement adhérer à la surface du substrat et les plaquettes se présenteront donc à plat, ce qui ne permet pas une visualisation de leur tranche. Ce comportement est accentué dans le cas de nanoplaquette. Une voie possible consiste à **inclure les plaquettes dans une résine** et de surfer le bloc obtenu après durcissement de celle-ci afin de pouvoir rendre possible l'observation par microscopie électronique de l'épaisseur des plaquettes présentes.

En théorie, la seule technique réellement capable de déterminer de manière robuste l'épaisseur d'une plaquette en contact avec un substrat est la **microscopie à force atomique (AFM)**. Cependant, **une attention particulière doit être portée à la préparation de l'échantillon à analyser** afin que les plaquettes ne se mettent pas les unes sur les autres, ce qui peut être un véritable défi. Le principal verrou actuel concerne donc la difficulté de dé-agglomérer ces plaquettes dans la suspension colloïdale avant dépôt.

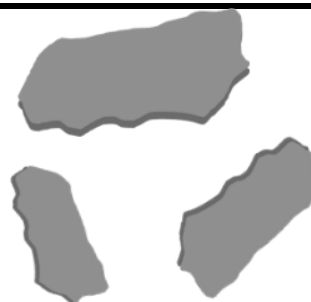
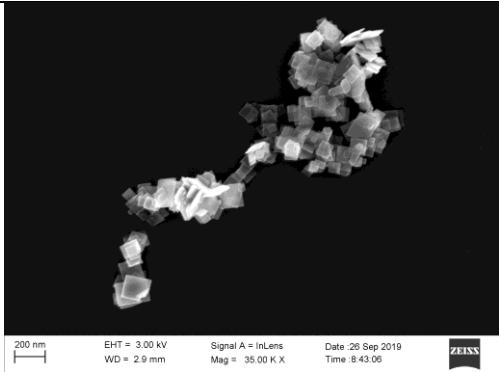
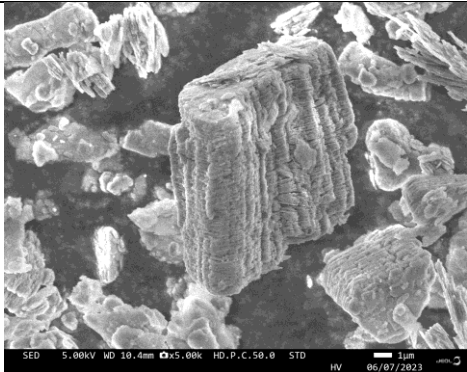
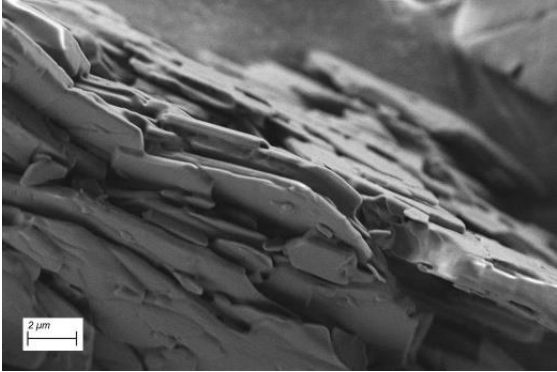


Tableau 2 : Illustration des difficultés associées à la classe « **B. Matériaux de type plaquette** »

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>Dioxyde de Titane - Illustration du phénomène d'empilement de plaquettes qui, même après ultrasonication, restent fortement liées entre elles</p>                                                                                                                 |  <p>Mica – Illustration du phénomène d'empilement de plaquettes et de la difficulté à identifier la présence de particules constitutives et leurs contours</p>        |
|  <p>Mica – Illustration de la difficulté à imager les tranches des plaquettes et à identifier la présence de particules constitutives et leurs contours. S'agissant ici d'un matériau polycristallin, les difficultés inhérentes à la classe C s'appliquent aussi</p> |  <p>Lauroyl Lysine - Illustration de la difficulté à imager les tranches des plaquettes et à identifier la présence de particules constitutives et leurs contours</p> |

## C. Matériaux présentant des agrégats

### RESUME

Les nanoobjets peuvent se trouver sous forme agrégée/agglomérée suite au processus de synthèse. Une étape de préparation d'échantillon spécifique peut permettre de dé-agglomérer les particules pour accéder aux particules constitutives, alors que cela sera très difficile, voire impossible, dans le cas d'agrégats. La distinction entre agglomérats et agrégats est par ailleurs difficile à faire puisqu'à date aucune technique ne permet de mesurer quantitativement la force de cohésion entre les nanoobjets formant un amas. Dans le cas spécifique d'une substance pure présente sous forme de poudre, la mesure de la surface spécifique par la méthode BET, peut néanmoins permettre de donner des indications sur l'état d'agrégation (particules fortement liées ou fusionnées) par comparaison à des résultats de microscopie électronique.

Les méthodes de *criblage* ne sont pas capables de distinguer les agrégats de particules constitutives de taille similaire, ni les particules constitutives au sein d'agrégats.

Les difficultés de mesure de taille de nanoparticules constitutives par microscopie électronique (TEM ou HR-SEM) au sein d'un agrégat résident dans le fait que les contours de celles-ci sont souvent difficiles à distinguer lorsqu'elles semblent fusionnées. **Cela introduit de la subjectivité dans la définition de l'objet à considérer pour en déterminer une taille et donc des écarts entre les opérateurs et les laboratoires.** La microscopie à force atomique (AFM) ne permet pas de mesurer des nanoparticules constitutives au sein d'agrégats.



Tableau 3 : Illustration des difficultés associées à la classe « C. Matériaux présentant des agrégats »

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Microscopie électronique à balayage (SEM) montrant un agrégat dense et complexe de cristaux de carbonate de calcium. Les cristaux ont des formes variées, certaines anguleuses, d'autres plus arrondies, mais ils sont tous fusionnés les uns avec les autres. Une échelle de 1 µm est indiquée en bas à gauche.<br>SED 3.00kV WD 10.0mm X5.00k HD: P.C. 50.0 STD<br>FOV: 25.6x19.2µm HV 11/03/2022 | Microscopie électronique à balayage (SEM) montrant un agrégat de nanoparticules de dioxyde de titane. Les particules sont très petites et nombreuses, formant une masse compacte et difficile à distinguer en détail. Une échelle de 1 µm est indiquée en bas à gauche.                                                                                                     |
| Carbonate de calcium précipité - matériau minéral ne devant pas être interprété comme des agrégats de particules mais comme des particules polycristallines constituées de plus petits grains                                                                                                                                                                                                       | Dioxyde de Titane - Illustration de la difficulté d'imager les nanoparticules pouvant être masquées au sein d'agrégats                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Microscopie électronique à balayage (SEM) montrant un agrégat de nanoparticules de nitrure de bore/oxyde de zinc. Les particules sont très petites et nombreuses, formant une masse compacte et difficile à distinguer en détail. Une échelle de 1 µm est indiquée en bas à gauche.                                                                                                                 | Microscopie électronique à balayage (SEM) montrant un agrégat de nanoparticules d'oxyde de zinc. Les particules sont très petites et nombreuses, formant une masse compacte et difficile à distinguer en détail. Une échelle de 200 nm est indiquée en bas à gauche.<br>EHT = 3.00 kV WD = 3.0 mm Signal: A = InLens Mag = 50.00 K X Date: 21 Feb 2025 Time: 13:55:25 ZEISS |
| Nitrure de Bore/Oxyde de Zinc - Illustration de la difficulté à identifier les contours des particules constitutives                                                                                                                                                                                                                                                                                | Oxyde de Zinc - Illustration de la difficulté à identifier les contours des particules constitutives                                                                                                                                                                                                                                                                        |

## D. Matériaux présentant une stabilité restreinte dans les conditions d'analyse

### RESUME

Cette classe de complexité regroupe deux cas de figure :

- Les matériaux dont les propriétés chimiques peuvent induire une évolution de leur taille et/ou de leur forme sous le faisceau d'électrons des microscopes SEM, TEM et STEM ;
- Les matériaux dont les propriétés mécaniques peuvent amener ceux-ci à se déformer, modifiant par la même occasion leur taille et leur forme sous la pointe de l'AFM.

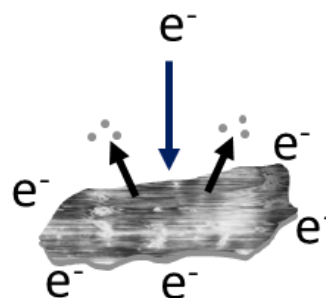
Aucune méthode de *criblage* n'est disponible ou recommandée afin d'anticiper cette problématique d'instabilité des échantillons lors de leur analyse par SEM/TEM/STEM/AFM.

Pour le cas de la microscopie électronique (SEM/TEM/STEM), et tout particulièrement pour les matériaux non conducteurs ou comportant une phase organique, le bombardement électronique peut entraîner une évolution de la taille et/ou de la forme des particules induisant par la même occasion une dérive dans l'évaluation de la plus petite dimension de celles-ci.

Pour l'AFM, une déformation des particules pourra donner lieu à une sous-estimation de leur hauteur.

**En l'état actuel, aucune recommandation ou stratégie analytique spécifique n'est disponible et seule l'expertise des laboratoires sur ce type d'échantillon permet d'adapter au mieux les conditions d'analyse pour limiter les biais.**

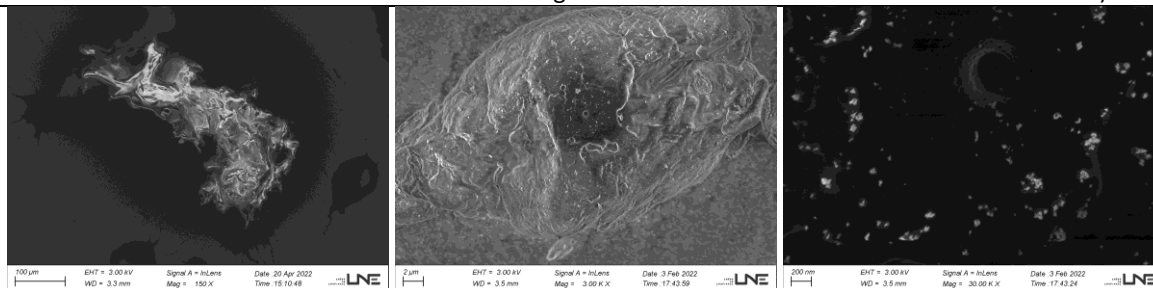
Une harmonisation des méthodes s'avère donc nécessaire, en proposant une stratégie expérimentale (méthodes complémentaires de *criblage*, choix des substrats et des conditions d'analyse) permettant d'identifier, anticiper et pallier les difficultés inhérentes à cette classe de complexité.



**Tableau 4 : Illustration des difficultés associées à la classe « D. Matériaux présentant une stabilité restreinte dans les conditions d'analyse »**



Isolat de CBD – Illustration de la dégradation de l'échantillon lors de l'analyse (A gauche : image à faible grandissement de particules constitutives d'isolat de CBD / à Droite : Zoom sur la particule encadrée en bleu, les contours sont moins distincts suite à la dégradation du matériau sous le faisceau d'électrons)



Hydroxypropyl methylcellulose – Illustration de la difficulté à imager un échantillon non-conducteur (A gauche : matériau après tentative de dispersion dans un solvant, la surface de la particule est totalement dégradée / au centre : observation de la poudre brute / à droite : zoom sur la partie centrale de l'image du milieu, l'échantillon étant isolant, l'accumulation de charge ne permet pas de zoomer davantage)

« Identification des nanomatériaux : Anticiper les principales difficultés lors de l'analyse dimensionnelle par microscopie de substances particulières » - version du 11 Décembre 2024

## E. Mélanges de matériaux

### RESUME

Cette classe de complexité intègre des mélanges de plusieurs matériaux qui ne présentent pas d'interactions fortes entre eux. La complexité est ici directement liée au fait que la détermination de la distribution de taille en nombre des particules présentes dans le mélange doit pouvoir être réalisée sur chaque matériau présent et ainsi faire appel à des techniques analytiques en capacité de discriminer chaque matériau.

Plusieurs niveaux de complexité existent avec des mélanges de particules de différentes compositions chimiques élémentaires ou d'autres de même composition chimique élémentaire mais avec des formules chimiques, des formes de particules ou des structures cristallographiques différentes.

La plupart des techniques de *criblage* ne sont pas en mesure de produire une distribution en taille sélective en composition chimique et/ou élémentaire. Seule la sp ICP-MS (selon la composition chimique des particules) ou le couplage de l'A4F avec la spectrométrie de masse peuvent apporter des éléments de réponse dans ce cas figure. Par ailleurs les techniques de *criblage* seront dans l'incapacité de prendre en compte des différences dans la forme des particules ou leurs structures cristallographiques.

**Le recours aux approches de microscopie électronique (SEM/TEM) couplées à des détecteurs spécifiques (EDX/EBSD/Raman) est ainsi la voie à privilégier.**

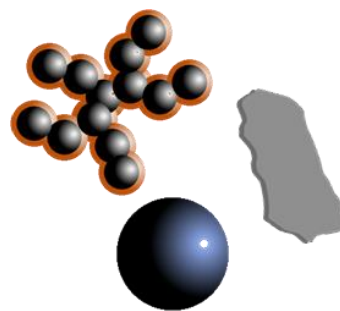


Tableau 5 : Illustration des difficultés associées à la classe « E. Cas des mélanges de matériaux »

|                                                                                                                                                                                                                                                                    |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
|                                                                                                                                                                                                                                                                    |  |
| Mélange de 2 Oxydes de Fer – Illustration de la difficulté d'identifier un mélange de deux types de particules de même composition élémentaire. On observe différentes morphologies sans pouvoir avec certitude attribuer une morphologie à un matériau spécifique |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                    |  |
| Mélange dioxyde de Titane et oxyde de Fer - Illustration des limites de résolution des détecteurs EDX disponibles pour identifier la composition élémentaire (Analyse TEM (à gauche) et EDX (à droite) permettant d'identifier les éléments Fe et Ti)              |  |

## F. Matériaux composites

### RESUME

Cette classe de complexité regroupe les **matériaux constitués d'un substrat, parfois de taille micrométrique, sur lequel un revêtement est lié par des interactions fortes afin d'atteindre des propriétés spécifiques** (optiques, affinité pour certaines matrices). Les compositions chimiques du substrat et du revêtement peuvent être similaires ou totalement différentes.

**Le considérant (11) de la recommandation de définition de la Commission Européenne 2022/C229/01, exclut les matériaux composites de grande taille de son cadre, même s'ils possèdent une structure interne ou en surface à l'échelle nanométrique, comme les revêtements, certains matériaux céramiques et les nanocomposants complexes, dont les matériaux nanoporeux ou les nanocomposites. Certains de ces produits ou composants peuvent avoir été fabriqués à l'aide de nanomatériaux et peuvent même encore en contenir.**

Le guide du JRC<sup>1</sup> précise par ailleurs dans son paragraphe 2.10 que « **même si un produit est conçu pour libérer des nanomatériaux, ou libère des nanomatériaux sous forme de débris d'usure lors de son utilisation ou du vieillissement, le produit d'origine ne devient toujours pas un nanomatériau** ».

Il convient donc de garder à l'esprit que **de tels matériaux composites sont à considérer comme un ensemble indissociable « substrat + revêtement »** et que c'est bien sur cet ensemble qu'il convient de déterminer la plus petite dimension pour juger de son éventuel statut de nanomatériaux.

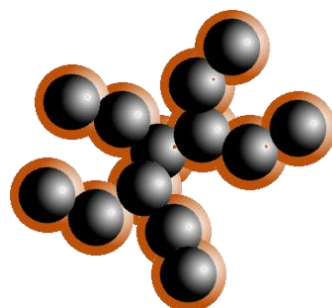


Tableau 6 : Illustration des difficultés associées à la classe « F. Matériaux composites »

|  |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|--|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  | <p><b>Interprétation :</b> la présence de débris sous la forme de nanomatériaux (§2.10 guide JRC) ou une structuration de surface du revêtement à l'échelle nanométrique (considérant (11), 2022/C229/01) ne remettent pas en question le statut du matériau composite si la plus petite dimension de l'ensemble « substrat + revêtement » n'est pas dans la nanoéchelle.</p>                                                                                                                                               |
|  |  | <p><b>Interprétation :</b> ici l'analyse élémentaire souligne la présence du revêtement sur la totalité de la surface du substrat. Il convient alors de déterminer la plus petite dimension des particules constitutives identifiables sur cette image sans dissocier le revêtement du substrat. Si cette plus petite dimension est dans la nanoéchelle, le matériau composite est à considérer comme un nanomatériau. Cette interprétation est compatible avec la présence d'un dioxyde de Titane recouvert de Silice.</p> |
|  |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

Billes de Dioxyde de Titane recouvertes de Silice – Difficulté à décrire la nature composite du matériau et à distinguer le revêtement de Silice du substrat de Dioxyde de Titane par analyse EDX

## GLOSSAIRE

**A4F** : Asymmetric Flow Field Flow Fractionation / fractionnement par couplage flux-force asymétrique : technique de séparation qui utilise un champ d'écoulement transversal appliqué perpendiculairement au flux du canal pour obtenir une séparation en fonction du coefficient de diffusion ou de la taille des analytes (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)

**AFM** : Atomic Force Microscopy / Microscopie à Force Atomique : méthode d'imagerie des surfaces par balayage mécanique des contours des surfaces, dans laquelle la déflexion d'une pointe effilée détectant les forces en surface et montée sur un cantilever adapté est contrôlée (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)

**Agglomérats** : ensemble de particules faiblement ou moyennement liées, dont la surface externe résultante est similaire à la somme des surfaces des composants individuels (ISO 26824:2022)

**Agrégats** : particule composée de particules fortement liées ou fusionnées, dont l'aire de la surface externe résultante est significativement plus petite que la somme des aires de surface de chacun des composants (ISO 26824:2022)

**Aire de surface spécifique par unité de volume** : aire absolue de la surface de l'échantillon divisée par son volume (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)

**BET** : méthodes de Brunauer-Emmett-Teller : méthode utilisée pour déterminer l'aire de surface spécifique externe et interne totale de poudres dispersées et/ou de solides poreux en mesurant la quantité de gaz adsorbée physiquement à l'aide du modèle développé par Brunauer, Emmet et Teller pour interpréter les isothermes d'adsorption des gaz (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)

**D50** : diamètre médian de la distribution granulométrique des particules analysées

**Distribution granulométrique** : distribution de la quantité de particules en fonction de leur taille (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)

**EBSD** : Electron BackScatter Diffraction / Diffraction des Electrons RétroDiffusés : phénomène de diffraction qui se produit entre les électrons rétrodiffusés et les plans atomiques d'un échantillon cristallin fortement incliné frappé par un faisceau d'électrons incidents fixe (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)

**Echelle nanométrique** : échelle de longueur s'étendant approximativement de 1 nm à 100 nm (NF EN ISO 80004-1:2023-08)

**EDX** : Energy Dispersive X-ray spectroscopy / Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie : spectroscopie de rayons X dans laquelle l'énergie des photons individuels est mesurée par un détecteur parallèle et utilisée pour établir un histogramme représentant la distribution des rayons X en fonction de l'énergie (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)

**ICP-MS** : Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry

**Matériau** : tout type de matière (notamment les matières constituées de particules) sans faire d'hypothèses sur, par exemple, son origine, sa composition chimique ou sa morphologie

**Matériau particulaire** : matériau constitué de particules qui peuvent être toutes du même type ou pouvant différer par leurs compositions chimiques et/ou structurales (JRC<sup>3</sup>)

**Matériau poly-cristallin** : matériau solide constitué de nombreux petits cristaux (les « grains »). Les grains sont séparés par des joints de grains et ont normalement des orientations cristallographiques aléatoires. La taille des grains peut varier du nanomètre au millimètre (d'après Encyclopedia of Biomedical Engineering<sup>4</sup>)

**Mesurande** : grandeur que l'on veut mesurer (Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés, JCGM 200:2012, Bureau International des Poids et Mesures)

**Métrologie de criblage** : première étape pour établir la présence d'une substance dans une population à des fins d'estimation du risque (glossaire de l'EFSA : <https://www.efsa.europa.eu/en/glossary/screening-method>)

**Mode d'une distribution granulométrique** : le mode est le diamètre de la classe la plus fréquentée (présentant la valeur la plus élevée) au sein de l'ensemble de la distribution granulométrique ou d'une zone distincte de celle-ci

<sup>3</sup> <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC132102>

<sup>4</sup> <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.99860-X>

« Identification des nanomatériaux : Anticiper les principales difficultés lors de l'analyse dimensionnelle par microscopie de substances particulières » - version du 11 Décembre 2024

**Nanobâtonnet** : nanofibre solide (NF EN ISO 80004-1:2023-08)

**Nano-échelle** : gamme de taille s'étendant approximativement de 1 nm à 100 nm (ISO/TS 80004-1 :2015)

**Nanofibre** : nano-objet ayant deux dimensions externes à l'échelle nanométrique et la troisième dimension externe significativement plus grande (NF EN ISO 80004-1:2023-08)

**Nanomatériau** : matériau ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique ou ayant une structure interne ou une structure de surface à l'échelle nanométrique (NF EN ISO 80004-1:2023-08)

**Nano-objet** : portion discrète de matériau dont une, deux ou les trois dimensions externes sont à l'échelle nanométrique (NF EN ISO 80004-1:2023-08)

**Nanoparticule** : nano-objet dont toutes les dimensions externes sont à l'échelle nanométrique (ISO 26824:2022)

**Nanoplaque** : nano-objet ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions externes significativement plus grandes (NF EN ISO 80004-1:2023-08)

**Nanotube** : nanofibre creuse (ISO 26824:2022)

**Particule** : minuscule portion de matière avec des limites physiques bien définies (ISO 26824:2022)

**Particules constitutives** : plus petites particules individuelles identifiables à l'intérieur d'un agglomérat et d'un agrégat (JRC<sup>3</sup>)

**SEM** : Scanning Electron Microscopy / Microscopie Electronique à Balayage : méthode utilisée pour examiner et analyser les informations physiques (telles que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons absorbés et les rayons X) obtenues en générant des faisceaux d'électrons et en balayant la surface d'un échantillon afin de déterminer la structure, la composition et la topographie de l'échantillon (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)

**sp ICP-MS** : single particle Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry / spectrométrie de masse à plasma induit en mode particule unique : méthode utilisant la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif dans laquelle une suspension diluée de nano-objets est analysée et les signaux ICP-MS sont collectés avec une résolution temporelle élevée, ce qui permet d'effectuer une détection particule par particule à des pics de masse et des concentrations en nombre spécifiques, et de déterminer la taille et la distribution granulométrique (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)

**Spectroscopie Raman** : spectroscopie utilisant l'effet Raman (rayonnement émis, associé à des molécules illuminées par un rayonnement monochromatique, caractérisé par une perte ou un gain résultant d'excitations vibrationnelles ou rotationnelles) pour rechercher des niveaux d'énergies moléculaires (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)

**STEM** : Scanning Transmission Electron Microscopy / microscopie électronique à balayage et à transmission : méthode produisant des images agrandies ou des clichés de diffraction de l'échantillon par un faisceau d'électrons finement focalisé balayant la surface de l'échantillon, qui le traverse et interagit avec lui (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)

**TEM** : Transmission Electron Microscopy / Microscopie électronique à transmission : méthode produisant des images agrandies ou des clichés de diffraction de l'échantillon en faisant passer à travers l'échantillon un faisceau d'électrons qui interagit avec lui (XP CEN ISO/TS 80004-6:2021)