

RELARGAGE DE NANO-OBJETS, LEURS AGRÉGATS ET AGGLOMÉRATS DEPUIS LES MASQUES (RENAAME) : VALIDATION D'UNE METHODE DE « CRIBLAGE » POUR L'IDENTIFICATION DES ELEMENTS TI ET AG DANS LES MASQUES

F.-X. Ouf¹, S. Chazelet², G. Favre¹, N. Feltin¹, V. Ferré¹, V. Godefert¹, N. Lambeng¹, J. Mast³, J. Noireaux¹, C. Oster¹, S. Pacault², X. Poisson¹, C. Wouters³

¹Laboratoire National de métrologie et d'Essais, 1 Rue Gaston Boissier, 75015 Paris, France

²Institut National de Recherche et de Sécurité, 1, rue du Morvan - CS 60027 - 54519 Vandoeuvre Cedex, France

³Eléments traces et nanomatériaux, Sciensano, rue Groeselenberg 99, 1180, Uccle, Belgique

*Courriel de l'orateur : francois-xavier.ouf@lne.fr

TITLE

Release of Nano-objects, their aggregates and agglomerates from Masks (RENAAME): validation of a screening method to identify Ti and Ag elements in masks

RESUME

L'objectif du projet RENAAME (RElargage de Nano-objets, leurs Agrégats et Agglomérats (NOAA) depuis les MasquEs), supporté pendant 3 ans par l'ANSES et coordonné par le LNE en partenariat avec l'INRS et SCIENSANO (laboratoire public belge) est de développer une méthodologie d'essais reconnue et validée pour l'identification de la présence de nanomatériaux déclarés ou impliqués dans la fabrication de masques et pour l'évaluation du relargage de nanoparticules en phase aérosol. La présente communication détaille les résultats de la première phase du projet qui vise à développer et valider une méthode de « criblage » pour l'identification de la présence des éléments Ti et Ag dans les masques.

ABSTRACT

The objective of the RENAAME project (Release of Nano-objects, their Aggregates and Agglomerates (NOAA) from Masks), supported for 3 years by ANSES and coordinated by LNE in partnership with INRS and SCIENSANO (Belgian public laboratory) is to develop a recognized and validated testing methodology for identifying the presence of nanomaterials declared or involved in the manufacture of masks and for evaluating the release of nanoparticles in the aerosol phase. This communication details the results of the first phase of the project, which aims to develop and validate a "screening" method for identifying the presence of Ti and Ag elements in masks.

MOTS-CLÉS : nanomatériaux, masques, identification d'éléments / **KEYWORDS**: nanomaterials, masks, identification of elements

1. CONTEXTE & AMBITIONS DU PROJET RENAAME

L'ajout de nanomatériaux représente une voie majeure d'innovation pour conférer des propriétés spécifiques aux masques. Néanmoins, la présence de nano-objets, leurs agrégats et agglomérats (NOAA) au sein des masques, qu'elle soit intentionnelle ou non, est un sujet majeur de préoccupation sanitaire et pour lequel un manque d'harmonisation et validation des méthodes d'essais (portant notamment sur l'identification de NOAA et l'évaluation de leur devenir) est à noter. Le projet RENAAME (RElargage de Nano-objets, leurs Agrégats et Agglomérats (NOAA) depuis les MasquEs) vise à développer une méthodologie d'évaluation du relargage potentiel en phase aérosol des nanomatériaux déclarés ou impliqués sans indication commerciale dans la fabrication de masques afin d'évaluer l'exposition par inhalation des porteurs dans des conditions réalistes d'utilisation. Une des principales originalités du projet RENAAME est de proposer une **stratégie reposant sur une approche à étapes successives** visant à démontrer et à caractériser (1) la présence ou non de NOAA (constitués, dans le cadre de RENAAME, exclusivement de **TiO₂ et/ou Ag**) au sein des matériaux constituant les masques puis (2) la potentielle « mobilité » de ces NOAA à l'échelle du matériau et enfin (3) leur relargage en phase aérosol en conditions d'usages réalistes.

De plus amples informations sur les ambitions du projet RENAAME sont disponibles dans Ouf et al. (2023), la présente communication se concentrant sur les résultats issus de la première (cf. figure 1) des étapes successives considérées dans RENAAME à savoir l'étape dite de « criblage » (méthode d'investigation permettant d'effectuer un tri rapide au sein d'un lot de masques afin d'identifier ceux présentant les plus fortes teneurs en éléments recherchés). Dans le cadre de ce projet, les éléments titane (Ti) et argent (Ag) seront considérés en priorité car étant, pour le premier, couramment identifié dans la composition (et souvent de manière non intentionnelle) des masques (Verleysen et al., 2022) et pour le second employé sciemment pour ses propriétés virucides.

Cette communication vise à démontrer que la spectroscopie de fluorescence X (XRF), méthode de « criblage » considérée dans ce projet car non intrusive et ne nécessitant pas de préparation préalable, est pertinente afin d'identifier rapidement la présence des éléments Ti et Ag. Pour supporter cette démonstration, les résultats issus des analyses par XRF ont été confrontés, sur un nombre significatif de masques, aux données produites par spectrométrie de masse / d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-OES/MS).

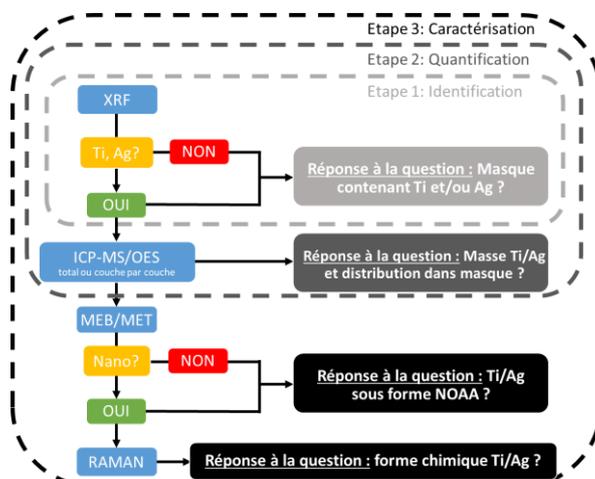


Figure 1. Représentation schématisée de l'approche à étapes successives d'identification de la présence de NOAA de TiO₂ et/ou Ag dans des masques

2. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

La méthodologie de « criblage » proposée dans le projet RENAAME vise à permettre, à moindre coût, l'identification de NOAA de TiO₂ et d'Ag au sein de masques. Les travaux présentés dans cette communication visent à permettre de valider la première phase de cette étape de « criblage » et concernent l'identification et la quantification en masse des éléments Ti et Ag au sein des masques étudiés.

Pour ce faire, un protocole de préparation (référencement, découpe, mise en forme) et d'analyse (conditions expérimentales, traitement et mise en forme des résultats) a été développé et appliqué à deux lots de masques. Le premier lot (« Lot 1 ») comporte une dizaine de masques, pour lesquels la présence de NOAA de TiO₂ et d'Ag est déjà identifiée (déclaration du fabricant ou analyse préalable). Ce lot a été utilisé pour démontrer la pertinence de l'approche proposée. La méthodologie ainsi validée a ensuite été appliquée à un second lot « aveugle » (« Lot 2 ») de 30 masques (chirurgicaux, FFPx, usage non sanitaire) pour lesquels aucune information n'est disponible quant à la présence de TiO₂ et/ou d'Ag sous formes de nanomatériaux.

En ce qui concerne la XRF, la préparation des masques consiste en le découpage d'un échantillon de 35 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce. Mis à part ce conditionnement, aucune autre étape de préparation n'est nécessaire et l'analyse XRF est alors directement réalisée sur les échantillons. Pour ce faire, un spectromètre XRF (MINIPAL 4, PanalyticalTM, tube molybdène 9W) a été utilisé en appliquant, pour l'ensemble des échantillons une tension maximale d'accélération de 30 kV et en fixant la durée d'analyse (300 s) et la fenêtre d'analyse du détecteur (0,8 à 24 keV). De par la grande diversité des matrices constitutives des masques, aucun échantillon de référence ni étalon n'est disponible et les analyses ont donc été menées en première intention de manière qualitative en considérant les intensités absolues fournies par le spectromètre (mode « standardless »). Sur les spectres obtenus, la présence de Ti et Ag est évaluée en déterminant le nombre de coups respectivement aux pics de fluorescence Ti_{Kα} (4,53-4,54 keV) et Ag_{Lα} (3,01-3,02 keV).

En ce qui concerne l'ICP-MS/OES, une prise d'échantillon de 100 à 500 mg est réalisée sur chacun des masques à analyser. Un protocole de minéralisation, préalablement qualifié sur plusieurs types de masques, est appliqué en s'assurant de l'absence de suspension à l'issue de cette phase de digestion. Les échantillons sont donc minéralisés dans une solution d'acides nitrique et fluorhydrique (HNO₃ 65 % Suprapur et HF 40 % pour analyse, Supelco) au sein d'un microonde (Mars 6, CEM) et ce avant reprise dans de l'eau ultrapure. La quantification en masse du Titane est généralement réalisée par ICP-OES (ACTIVA M, HORIBA) à une longueur d'onde de 334,941 nm et pour le cas de l'Argent par ICP-MS (NEXION 300X Perkin Elmer, ICP-MS Element XR Thermo Scientific) à des rapports m/z de 107 et 109. A minima 3 analyses ICP sont réalisées pour chaque solution issue de la digestion d'un même échantillon de masque. Les données sont ensuite exprimées en masse d'élément (Ti ou Ag) par masse d'échantillon (mg d'élément par kg de masque).

3. QUALIFICATION DE LA METHODE D'IDENTIFICATION DES ELEMENTS TI ET AG PAR XRF

L'analyse XRF a permis d'identifier la présence du Ti dans 83 % des masques analysés (34 masques sur 41 analysés dans les lots 1 et 2). Cet ordre de grandeur s'avère en accord avec les conclusions de précédent travaux (Verleysen et al., 2022), confirmant la présence fortuite de cet élément dans la composition d'une grande partie des masques disponibles et par la même occasion la nécessité de développer de telles méthodes d'identification. Pour les masques restants, cette absence d'identification du Ti par XRF peut être en partie liée à la présence d'un fort bruit de fond induit par la fluorescence des matrices polymère/textile constitutives des masques. En ce qui concerne l'élément Ag, seul 2 masques sur 40 présentent un signal notable pouvant être associé à cet élément. Ce nombre s'avère relativement réduit si l'on considère que 8 des 11 masques du lot 1 déclarent la présence de cet élément dans leur composition respective.

La quantification par ICP-MS/OES a permis de conforter les conclusions de l'analyse XRF en ce qui concerne l'élément Titane, les masques présentant des teneurs élevées en cet élément présentant systématiquement des nombres de coups élevés au pic $Ti_{K\alpha}$ (4,53-4,54 keV). La totalité des masques présente des teneurs quantifiables en Titane comprises entre 1 et 10 000 mg/kg alors que l'on gardera à l'esprit que seuls deux masques mentionnent à titre commercial la présence de cet élément dans leur composition (sous la forme de TiO_2). Au-delà de la nécessité d'informer les utilisateurs sur la composition exacte des masques, de telles teneurs soulèvent des interrogations légitimes sur l'exposition de ces derniers. En ce qui concerne l'Argent et comme suspecté par XRF, les teneurs en masse sont plus faibles avec, pour les masques du lot 1 supposés en contenir, des teneurs comprises entre 1 et 500 mg/kg. Fait notable sur le lot 2, 2 masques présentent des teneurs quantifiables par ICP-MS/OES alors qu'aucune mention commerciale n'est présente à ce sujet.

Afin de démontrer la pertinence de la XRF comme méthode de "criblage" et son potentiel caractère semi-quantitatif, nous présentons sur la figure 2 une comparaison entre les informations issues de cette technique (nombre de coups déterminés au pic $Ti_{K\alpha}$) et les teneurs en éléments Ti déterminées par ICP-MS/OES. Le signal XRF apparaît très bien corrélé aux teneurs ICP en élément Ti pour des valeurs supérieures à 40-50 mg/kg. En dessous de cette valeur, la fluorescence de la matrice constitutive des masques limite grandement l'identification du Ti au sein du spectre XRF. Au-delà de cette teneur de 40-50 mg/kg, la matrice constitutive des masques (ronds de couleurs différentes en figure 2) ne semble avoir que peu d'influence sur la corrélation établie entre signal XRF et ICP-MS/OES. Cette forte corrélation, et sa faible dépendance à la matrice, ouvre la voie à une utilisation semi-quantitative de la XRF l'élément Ti.

En ce qui concerne l'élément Ag, en l'état des capacités du spectromètre à fluorescence X utilisé dans cette étude, nous n'avons pas été en mesure de mener à bien une telle comparaison entre XRF et ICP-MS/OES. On notera cependant que la XRF ne semble en mesure d'identifier cet élément que pour des masques comportant des teneurs supérieures à 500 mg/kg (en l'état des échantillons dont nous disposons).

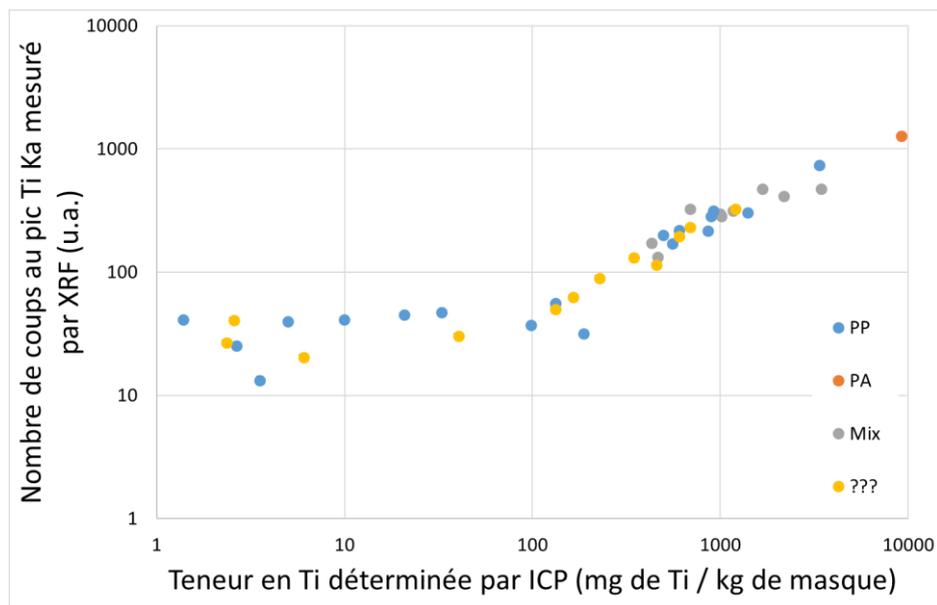


Figure 2. Nombres de coups aux pics $Ti_{K\alpha}$ déterminés par XRF en fonction des teneurs en éléments Ti quantifiées par ICP-MS/OES (les ronds de couleur précisent la composition des masques, PP : 100% polypropylène, PA : 100 % polyamide, Mix : mélange de matériaux, ??? : pas ou peu d'information)

4. CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

La méthodologie de « criblage » des masques, en ce qui concerne l'identification des éléments Ti et Ag, a été qualifiée dans le cadre du projet RENAAME. La XRF apparait ainsi tout à fait pertinente pour identifier la présence du Titane pour des teneurs supérieures à 1 mg/kg, cette méthode pouvant être semi-quantitative, après étalonnage préalable par ICP-MS/OES, pour des teneurs supérieures à 40-50 mg/kg. Pour l'élément Ag, l'identification par XRF n'est possible que pour des teneurs relativement élevées et les analyses réalisées seront complétées prochainement avec des masques présentant des teneurs compris entre 50 et 500 mg/kg.

La prochaine étape est de proposer une approche de classement des masques, selon leur teneur en élément Ti et/ou Ag (identification XRF + ICP-MS/OES) dont la pertinence sera évaluée dans la suite du projet. Pour ce faire, des analyses par microscopie électronique seront menées, en considérant le classement proposé, afin d'identifier des échantillons de contrôle positif (présence de Ti et/ou Ag à la surface des fibres et en quantité notable) et négatif (faible teneur en Ti et/ou Ag et faible présence à la surface des fibres). Ces différents échantillons constitueront un nouveau lot de 12 masques qui sera alors utilisé dans la suite du projet RENAAME.

Ce projet est financé par le **Programme National de Recherche Environnement Santé-Travail de l'ANSES avec le soutien des ministères chargés de l'environnement, de l'agriculture et du travail (ANSES-22-EST-023)**.

Ouf, F.-X., Gaie-Levrel, F., Chazelet, S., Favre, G., Feltin, N., Ferré, V., Godefert, V., Lambeng, N., Mast, J., Noireaux, J., Pacault, S., Poisson, X., Wouters, C. (2023). Relargage de nano-objets, leurs agrégats et agglomérats depuis les masques : ambitions et objectifs scientifiques du projet RENAAME. 36^{ième} Congrès Français sur les Aérosols, 15-16 Mars 2023, Paris, France.

Verleysen, E., Ledecq, M., Siciliani, L. et al. (2022). Titanium dioxide particles frequently present in face masks intended for general use require regulatory control. *Sci Rep* 12, 2529