
**Nanotechnologies — Méthode de
quantification des concentrations
dans l'air de noir de carbone
et de silice amorphe à l'échelle
nanométrique dans un environnement
de fabrication industrielle contenant
des mélanges de poussières**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

*Nanotechnologies — Method to quantify air concentrations of carbon
black and amorphous silica in the nanoparticle size range in a mixed
dust manufacturing environment*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/95bd3e38-e7ee-4081-be4b-85bb99e9bbb/iso-ts-21361-2019>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/TS 21361:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/95bd3e38-e7ee-4081-be4b-85bb99e9bbb/iso-ts-21361-2019>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2019

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
Fax: +41 22 749 09 47
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	2
4 Principe	2
5 Abréviations	3
6 Réactifs	3
7 Appareillage	4
7.1 Prélèvement d'air — Équipement et consommables.....	4
7.1.1 Impacteur en cascade à basse pression à détection électrique (ELPCI).....	4
7.1.2 Limite de détection.....	5
7.1.3 Moniteur d'aérosols en temps réel.....	6
7.1.4 Pompe à vide.....	6
7.1.5 Substrat de polycarbonate.....	6
7.1.6 Graisse d'hydrocarbure.....	6
7.2 Laboratoires d'analyse/de microscopie.....	6
7.3 Analyse des échantillons — Équipement et consommables.....	6
7.3.1 Microscope électronique à transmission (MET).....	6
7.3.2 Spectromètre à sélection d'énergie (EDS).....	6
7.3.3 Ordinateur.....	7
7.3.4 Grille de MET.....	7
8 Prélèvement des échantillons d'air	7
8.1 Préparation au prélèvement.....	7
8.2 Détermination de la durée d'échantillonnage.....	7
8.3 Mode opératoire de prélèvement des échantillons.....	8
9 Mode opératoire d'analyse	8
9.1 Généralités.....	8
9.2 Préparation des substrats.....	8
9.3 Analyse des échantillons.....	9
9.3.1 Conditions de mesure de l'instrument.....	9
9.3.2 Collecte des données.....	9
9.4 Calcul de la concentration dans l'air.....	10
10 Incertitudes et critères de performance	11
10.1 Comptage des particules avec l'ELPCI.....	11
10.2 Analyse des particules par MET/EDS.....	12
11 Rapport d'essai	12
Annexe A (informative) Présentation d'une étude de cas	13
Bibliographie	14

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: www.iso.org/iso/fr/avant-propos.html.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 229, *Nanotechnologies*.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

Introduction

Les nanomatériaux sont largement utilisés pour la fabrication des produits de consommation en milieu industriel. Le noir de carbone et/ou la silice amorphe sont couramment employés dans les produits de consommation tels que les produits du caoutchouc, les matériaux isolants et autres. Bien que ces matériaux existent généralement sous forme d'agglomérats de dimensions supérieures à l'échelle nanométrique, il existe également un risque d'exposition des travailleurs à ces matériaux dans la plage granulométrique à l'échelle nanométrique. Malgré l'usage répandu des nanomatériaux tels que ceux précités, la quantification des concentrations dans l'air de nanomatériaux spécifiques dans les milieux contenant des mélanges de poussières, tels que les environnements de fabrication, s'est avérée problématique jusqu'à aujourd'hui et a été identifiée comme une entrave à la définition de limites d'exposition professionnelle spécifiques aux nanomatériaux (Gordon et al. 2014; Hansen et al. 2012; van Broekhuizen et al. 2013). La présente méthode exploite une technique qui permet d'identifier, de distinguer et de quantifier (en termes de concentrations dans l'air) les particules de noir de carbone et de silice amorphe, en fonction de leur taille, dans de tels milieux de fabrication. Bien que cette méthode soit spécifique au noir de carbone et à la silice amorphe, ses principes généraux peuvent théoriquement s'appliquer à de nombreux matériaux dans une diversité d'environnements de fabrication. Cette méthode va au-delà des techniques d'analyse existantes car elle fournit des informations quantitatives sur l'exposition à des matériaux spécifiques en fonction de leur taille; bon nombre d'autres méthodes génèrent des informations quantitatives sur les expositions aux nanoparticules mais ne sont pas capables de les différencier par type de matériau. Cette méthode comprend à la fois une méthodologie définie pour prélever des échantillons d'air dans les milieux de fabrication, ainsi qu'une méthodologie d'analyse des échantillons permettant d'obtenir des informations appropriées pour quantifier la concentration dans l'air des matériaux étudiés. L'application de cette méthodologie a récemment fait l'objet d'une publication dans la littérature spécialisée (Kreider et al., 2015).

Le présent document fournira des lignes directrices pour quantifier et identifier les particules de noir de carbone et/ou de silice amorphe, dans les échantillons d'air prélevés dans un environnement de fabrication industrielle contenant des mélanges de poussières. Ces lignes directrices décrivent le prélèvement des échantillons d'air et la caractérisation des particules dans ces échantillons, en fonction à la fois de la taille des particules et de la composition élémentaire. Les particules présentes dans l'échantillon d'air sont collectées dans les différents étages d'un impacteur en cascade avec des diamètres de coupure pour la taille de particule médiane entre 6 nm et 10 µm. L'impacteur détermine, en temps réel, la distribution granulométrique en nombre sur la base du diamètre aérodynamique des particules. Les particules recueillies à chaque étage sont collectées en vue d'une analyse hors ligne, par microscopie électronique à transmission (MET) et spectrométrie à sélection d'énergie (EDS), afin d'identifier les particules de silice amorphe et de noir de carbone. Le mesurage par MET-EDS détermine la composition élémentaire et la source des particules à chaque étage. La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue également une alternative à la MET dans la combinaison microscopie électronique/spectrométrie à dispersion. La concentration de particules d'un nanomatériau spécifique sur une plage granulométrique donnée (nombre de particules/cm³) est obtenue en multipliant le nombre total de particules dans la plage concernée (nombre de particules/cm³) déterminé à partir de l'impacteur en cascade, par la fraction de particules identifiées comme étant le matériau étudié spécifique (noir de carbone ou silice amorphe, par exemple) à partir des résultats de l'analyse par MET-EDS. Bien que cette technique soit décrite pour le noir de carbone et la silice amorphe, elle peut être appliquée au mesurage d'autres types de particule, sous réserve que ces particules soient dans la plage granulométrique de 6 nm à 2,5 µm, qu'il soit possible de les observer par MET/SEM et de les caractériser chimiquement par EDS.

À ce stade, cette méthodologie représente l'une des méthodes disponibles pour quantifier les expositions chimiques aux nanoparticules, en fonction de leur taille, avec ce degré de sensibilité. Un grand nombre des autres méthodes existantes qui peuvent différencier et quantifier l'exposition chimique dans cette plage granulométrique reposent sur la masse et sont donc soumises à des limites de détection fondées sur la masse, qui sont élevées par rapport à la masse des particules dans cette plage. Par ailleurs, bien que les autres méthodes d'échantillonnage puissent être souples par rapport aux techniques décrites dans le présent document, aucune n'a été évaluée ou validée à cet effet. Par conséquent, cette méthodologie accroît la sensibilité de la quantification de l'exposition à des types de particules spécifiques à l'échelle nanométrique lorsque cette quantification présente un intérêt.

Cette méthodologie pourrait être mise en œuvre sous la forme d'une étape de niveau supérieur dans la stratégie d'échantillonnage pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux nanomatériaux, en particulier en cas d'identification, par d'autres méthodes, de zones sensibles en termes d'exposition et lorsque la compréhension de la nature de l'exposition présente un intérêt. Les résultats de cette analyse peuvent être utilisés pour comparer les références en matière de santé, dès qu'elles sont disponibles, afin de comprendre le risque potentiel pour la santé des travailleurs. De plus, il pourrait s'avérer utile de choisir des équipements de protection individuelle (EPI) appropriés à un stade précoce du processus de fabrication, lorsque cela est requis.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 21361:2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/95bd3e38-e7ee-4081-be4b-85bb99e9bbb/iso-ts-21361-2019)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/95bd3e38-e7ee-4081-be4b-85bb99e9bbb/iso-ts-21361-2019>

Nanotechnologies — Méthode de quantification des concentrations dans l'air de noir de carbone et de silice amorphe à l'échelle nanométrique dans un environnement de fabrication industrielle contenant des mélanges de poussières

1 Domaine d'application

Le présent document fournit des lignes directrices pour quantifier et identifier la concentration (nombre de particules/cm³) de particules de noir de carbone et/ou de silice amorphe par taille, dans les échantillons d'air prélevés dans un environnement de fabrication industrielle contenant des mélanges de poussières.

La méthode est définie pour les échantillons d'air prélevés en utilisant un impacteur en cascade à basse pression à détection électrique (ELPCI) sur un substrat de polycarbonate de 25 mm. La méthode décrite convient pour effectuer des prélèvements dans des environnements de fabrication où l'atmosphère générale contient une grande diversité de types de particules. Cette méthode n'est applicable qu'aux environnements dont les particules contribuant aux aérosols sont chimiquement et physiquement distinctes, ou lorsque les matériaux parasites peuvent être contrôlés (particules provenant de moteurs diesel, par exemple). Bien que le présent document se limite à la description de méthodes associées à l'impacteur en cascade à basse pression à détection électrique, d'autres méthodes de prélèvement pourraient également convenir.

Les échantillons recueillis avec l'impacteur en cascade à basse pression à détection électrique sont analysés par MET et EDS afin de déterminer, respectivement, la morphologie des particules et la composition élémentaire, pour pouvoir identifier les particules par type. Ces informations sont ensuite utilisées, conjointement avec la concentration de particules par plage granulométrique, déterminée à l'aide de l'impacteur en cascade à basse pression à détection électrique, afin de déterminer la concentration des matériaux étudiés en fonction de leur taille.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 10312, *Air ambient — Détermination des fibres d'amiante — Méthode de microscopie électronique à transmission directe*

ISO 4225, *Qualité de l'air — Aspects généraux — Vocabulaire*

ISO/TS 80004-1, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 1: Termes "cœur"*

ISO 22309, *Analyse par microfaisceaux — Analyse élémentaire quantitative par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) des éléments ayant un numéro atomique de 11 (Na) ou plus*

ISO/TS 10798, *Nanotechnologies — Caractérisation des nanotubes de carbone à simple paroi par microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions de l'ISO 4225 et l'ISO/TS 80004-1 ainsi que les suivants, s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

3.1
diamètre aérodynamique d'une particule
diamètre d'une sphère ayant une masse volumique de $1\,000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ qui a la même vitesse de sédimentation que la particule de forme irrégulière

3.2
impacteur en cascade
appareil qui prélève simultanément, par impact, des particules en les séparant en un certain nombre de plages granulométriques en fonction de leurs paramètres d'inertie

3.3
diamètre de coupure
dimension des particules à partir de laquelle le rendement d'un séparateur devient inférieur à une valeur spécifiée dans des conditions données

3.4
échelle nanométrique
échelle de longueur s'étendant approximativement de 1 nm à 100 nm

3.5
nanomatériau
matériau ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique ou ayant une structure interne ou une structure de surface à l'échelle nanométrique

3.6
particule
élément de matière isolé possédant des limites physiques définies

3.7
durée d'échantillonnage
intervalle de temps pendant lequel est prélevé un seul échantillon

4 Principe

Le prélèvement d'air est réalisé à l'aide d'un impacteur en cascade à basse pression à détection électrique (ELPCI). L'ELPCI est un impacteur en cascade à plusieurs étages représentant différentes classes granulométriques qui se distinguent en fonction du diamètre aérodynamique. L'impacteur en cascade est raccordé à une pompe à vide qui aspire l'air (et donc les particules qui y sont en suspension) dans l'impacteur. Lorsque les particules entrent dans l'impacteur en cascade, elles sont chargées puis réparties par taille aérodynamique entre les différents étages. Dès qu'elles viennent en contact avec la surface de l'étage correspondant à leur taille, elles transmettent un courant électrique à l'ELPCI. Ce courant électrique est ensuite converti en un nombre de particules pour l'étage concerné, permettant ainsi à l'ELPCI d'effectuer un comptage de particules en temps réel. Ce comptage des particules est exprimé en nombre de particules par cm^3 d'air. En plus de la fonction de comptage de particules, l'ELPCI permet également de recueillir des échantillons à chaque étage, en utilisant un substrat de polycarbonate de 25 mm.

Une fois le prélèvement d'air achevé, ces substrats sont analysés par MET afin d'identifier les particules présentes à chaque étage par leur morphologie, et grâce au couplage avec l'EDS, les compositions élémentaires des particules sont identifiées à chaque étage. Un minimum de 100 particules distinctes par étage sont analysées par MET-EDS afin d'identifier le type de particule, sur la base de la signature chimique des particules. Le noir de carbone, principalement constitué de carbone élémentaire, induit un puissant signal de carbone (et aucun autre signal) sur l'EDS, alors que la silice (SiO₂) produit un puissant signal de silicium et d'oxygène. Ces profils sont utilisés pour déterminer si les particules sont du noir de carbone ou de la silice amorphe. Lorsque l'échantillon contient des matériaux parasites potentiels tels que de la suie (pour le noir de carbone) ou de la silice cristalline (pour la silice amorphe), il faut se référer à la morphologie des particules et/ou au diagramme de diffraction pour identifier les particules. La morphologie est le principal attribut qui distingue le noir de carbone de la suie, alors que la morphologie et la diffraction peuvent servir à différencier la silice cristalline de la silice amorphe. Par ailleurs, il est possible d'effectuer une évaluation par MET en comparant la morphologie des matériaux de base (par exemple le noir de carbone ou la silice amorphe), afin de s'assurer que le type de particule a été correctement déterminé. La proportion relative de particules (par exemple le nombre de particules par type sur un total de 100 particules identifiées par fraction granulométrique) identifiées par type de particule (noir de carbone, silice amorphe ou autre) constitue le principal résultat de cette analyse.

Pour déterminer la concentration dans l'air des matériaux étudiés (noir de carbone ou silice amorphe, par exemple), la proportion de particules identifiées par type est multipliée par le nombre total de particules dans chaque classe granulométrique déterminée pendant le prélèvement d'air en temps réel. Le résultat de cette analyse est la concentration dans l'air de chaque type de matériau par taille, exprimée en nombre de particules/cm³.

Bien que la méthode décrite dans le présent document soit spécifiquement axée sur l'analyse du noir de carbone et de la silice amorphe, cette méthodologie peut être transposée à d'autres matériaux, sous réserve que ces derniers induisent un signal unique en EDS et/ou qu'il soit possible de les distinguer par leur morphologie en MET.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/95bd3e38-e7ee-4081-be4b-85bb99e9bbb/iso-ts-21361-2019>

5 Abréviations

EDS	Spectrométrie à sélection d'énergie
ELPCI	Impacteur en cascade à basse pression à détection électrique
HEPA	Arrêt des particules à haute efficacité
LDD	Limite de détection
PM10	Particules en suspension dans l'air dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 µm
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission

6 Réactifs

Pendant l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue. Tous les réactifs figurant dans la liste ci-dessous sont requis pour exécuter le transfert du contenu du substrat de polycarbonate sur une grille de MET conformément à l'ISO 10312. Aucun autre réactif n'est requis pour l'exécution de cette spécification.

AVERTISSEMENT — Utiliser les réactifs conformément aux réglementations appropriées en matière d'hygiène et de sécurité.

6.1 Eau, exempte de fibres.

Une alimentation en eau récemment distillée et exempte de fibres, ou une autre source d'eau exempte de fibres et d'agents pyrogènes doit être utilisée.

6.2 Chloroforme, de qualité analytique.

Distillé dans un récipient en verre, conservé avec 1 % (V/V) d'éthanol; utilisé pour dissoudre le substrat de polycarbonate.

6.3 1-Méthyl-2-pyrrolidone.

Utilisée pour dissoudre le substrat de polycarbonate.

6.4 Diméthylformamide.

Utilisé pour dissoudre le substrat de polycarbonate.

6.5 Acide acétique glacial.

Utilisé pour dissoudre le substrat de polycarbonate.

6.6 Acétone.

Utilisée pour dissoudre le substrat de polycarbonate.

STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

7 Appareillage

7.1 Prélèvement d'air — Équipement et consommables

ISO/TS 21361:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3e38-e7ee-4081-be4b-85bb99e9bbb/iso-ts-21361-2019>

7.1.1 Impacteur en cascade à basse pression à détection électrique (ELPCI)

Pour le prélèvement des échantillons d'air, il convient d'utiliser un impacteur en cascade à basse pression à détection électrique, constitué d'un minimum de 14 classes granulométriques. Parmi les classes granulométriques, il est recommandé qu'au moins 3 soient à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire à moins de 100 nm. Il convient d'utiliser l'ELPCI conformément aux instructions du fabricant.

Le [Tableau 1](#) présente un exemple de capacité de mesure d'un impacteur en cascade à basse pression à détection électrique du commerce, fonctionnant à un débit de 10 l/min.

Tableau 1 — Plage de mesure d'un impacteur en cascade à basse pression à détection électrique du commerce (Dekati, 2011)

D50 % nm	Di nm	Nombre min. 1/cm ³	Nombre max. 1/cm ³	Conc. en masse min. µg/m ³	Conc. en masse max. µg/m ³
10 000	Non disponible	Non disponible	Non disponible	Non disponible	Non disponible
6 800	8 200	0,1	2,40E+04	30	10 000
4 400	5 500	0,1	2,40E+04	10	3 000
2 500	3 300	0,15	5,40E+04	3	1 000
1 600	2 000	0,3	1,10E+05	1,4	450
1 000	1 300	0,5	1,90E+05	0,7	210
640	800	1	3,50E+05	0,3	100

D50 % = Diamètre aérodynamique de coupure pour un rendement de 50 %; Di = Diamètre aérodynamique géométrique moyen de l'étage.

Tableau 1 (suite)

D50 % nm	Di nm	Nombre min. 1/cm ³	Nombre max. 1/cm ³	Conc. en masse min. µg/m ³	Conc. en masse max. µg/m ³
400	510	2	6,40E+05	0,1	50
260	320	3	1,20E+06	0,07	20
170	210	5	2,10E+06	0,03	10
108	140	10	3,70E+06	0,02	5
60	80	20	7,30E+06	0,005	2
30	42	50	1,70E+07	0,002	0,5
17	22	100	3,40E+07	0,001	0,25
6	1	250	8,30+07	0,000 4	0,13

D50 % = Diamètre aérodynamique de coupure pour un rendement de 50 %; Di = Diamètre aérodynamique géométrique moyen de l'étage.

7.1.2 Limite de détection

Sur la base du tableau qui précède et du débit volumique attendu de l'équipement de prélèvement (10 l/min), le [Tableau 2](#) indique les limites de détection (LDD) pratiques pour le noir de carbone et la silice amorphe (sur la base d'un échantillon d'une seconde), en fonction de la taille des particules.

Tableau 2 — Limites de détection par taille de particule (Dekati, 2011)

D50 % nm	Di nm	LDD en nombre de particules
10 000	Non applicable	
6 800	8 200	16,6
4 400	5 500	16,6
2 500	3 300	24,9
1 600	2 000	49,8
1 000	1 300	83
640	800	166
400	510	332
260	320	498
170	210	830
108	140	1 660
60	80	3 320
30	42	8 300
17	22	16 600
6	1	41 500

D50 % = Diamètre aérodynamique de coupure pour un rendement de 50 %.
Di = Diamètre aérodynamique géométrique moyen de l'étage.
LDD = Limite de détection.

Les limites de détection présentées dans ce tableau sont des approximations déterminées sur la base d'un impacteur classique; chaque impacteur a des spécifications précises qui peuvent engendrer des écarts par rapport aux limites de détection indiquées. La limite de détection pour une durée spécifique peut être calculée en convertissant la concentration minimale de particules détectables en nombre de particules basé sur la durée d'échantillonnage et le débit volumique de l'impacteur. Une augmentation de la durée d'échantillonnage abaissera la limite de détection basée sur l'augmentation du volume prélevé.