



HAL
open science

Méthode de caractérisation physico-chimique pour le suivi et la sécurisation des procédés de fabrication des nanoparticules

Tanguy Amodeo, Christophe Dutouquet, Michel Attoui, Emeric Frejafon,
Olivier Le Bihan

► To cite this version:

Tanguy Amodeo, Christophe Dutouquet, Michel Attoui, Emeric Frejafon, Olivier Le Bihan. Méthode de caractérisation physico-chimique pour le suivi et la sécurisation des procédés de fabrication des nanoparticules. 24. Congrès Français sur les Aérosols (CFA 2009), Jan 2009, Paris, France. pp.55. ineris-00973331

HAL Id: ineris-00973331

<https://ineris.hal.science/ineris-00973331>

Submitted on 4 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

METHODE DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE POUR LE SUIVI ET LA SECURISATION DES PROCEDES DE FABRICATION DES NANOPARTICULES

T. Amodeo* (1), C. Dutouquet (1), M. Attoui (2), E. Fréjafon (1), O. Le Bihan (1).

(1) INERIS, Direction des Risques Chroniques, Unité Qualité de l'Air, Parc Technologique Alata, 60550 Verneuil En Halatte.
tanguy.amodeo@ineris.fr

(2) Université Paris 12 Val de Marne, 61 avenues du Général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex.

TITLE:

Chemical and physical detection of manufactured nanoparticles as a tool for risk assessments and process monitoring.

ABSTRACT:

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) has been employed to detect sodium chloride and metallic particles with sizes ranging from 40 nm up to 1 μ m produced by two different particle generators. The LIBS technique combined with a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) was evaluated as a potential candidate for workplace surveillance in industries producing nanoparticle-based materials. Though research is still currently underway to secure nanoparticle production processes, the risk of accidental release is not to be neglected. Consequently, there is an urgent need for the manufacturers to have at their command a tool enabling leak detection in-situ and in real time so as to protect workers from potential exposure.

In this context, experiments dedicated to laser-induced plasma particle interaction were performed. To begin with, spectral images of the laser-induced plasma vaporizing particles were recorded to visualize the spatio-temporal evolution of the atomized matter and to infer the best configuration for plasma light collection, taking into account our experimental set-up specificity. Then, on this basis, time-resolved spectroscopic measurements were performed to make a first assumption of the LIBS potentialities. The influence on the LIBS signal of parameters such as chemical nature of particles, their concentration, laser wavelength, laser energy, kind of background gas was investigated and temporal optimization of the LIBS signal recording settings was achieved. Eventually, repeatability and limits of detection were assessed and discussed.

RESUME:

La technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) a été employée pour détecter des particules métalliques ou de chlorure de sodium dont les tailles s'échelonnent de 40 nm à 1 μ m et ce avec deux générateurs de particules différents. La technique LIBS couplée à un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, détection en taille et en nombre) a été évaluée comme technique potentiellement utilisable pour la surveillance des lieux de production de nanoparticules. Bien que la sécurisation des procédés fasse l'objet de recherches actives, le risque de fuite sur une unité de production n'est pas à écarter. En conséquence, il est urgent pour les fabricants de disposer d'un outil permettant la détection d'une fuite, in-situ et en temps réel afin de protéger les travailleurs d'une possible exposition à des nanoparticules.

C'est dans ce contexte que des expériences dédiées à l'interaction laser / plasma / particules ont été menées. Pour commencer, des expériences d'imagerie spectrale ont été réalisées afin de visualiser la répartition de la matière vaporisée dans le plasma et d'optimiser au mieux la collection de la lumière du plasma pour les analyses LIBS, en tenant compte des spécificités de notre montage. A partir de ces résultats, des expériences de spectroscopie d'émission résolue en temps ont été conduites afin d'évaluer les potentialités de la technique LIBS. La dépendance du signal LIBS a été évaluée en fonction de paramètres tels que la nature chimique des particules, leur concentration, la longueur d'onde et l'énergie du laser, le type de gaz ambiant et les paramètres temporels optimaux pour l'optimisation du signal LIBS ont été déterminés. Finalement, répétabilité et limites de détection ont été évaluées et discutées.

1. Introduction

Le début du 21^{ème} siècle est marqué par l'avènement d'une nouvelle industrie : celle des nanotechnologies. En effet les matériaux structurés à l'échelle nanométrique présentent des propriétés nouvelles et leurs applications sont très variées dans des domaines tels que la chimie, la pharmacie, l'électronique, etc. L'accroissement de ce marché est exponentiel et a doublé ces six dernières années en Europe pour atteindre un montant de 900 millions de dollars en 2005. C'est dans ce cadre que le projet européen Nanosafe a vu le jour (www.nanosafe.org). Il regroupe de nombreux organismes de recherche et des entreprises productrices de nanomatériaux. Ce projet vise à étudier les risques liés à la production de nanoparticules. Ces risques sont d'ordre toxicologique (Afsset,2006) vis à vis de l'exposition du personnel de production, mais également accidentels en cas de fuites. En effet les propriétés physiques des nanoparticules leur permettent de passer les systèmes de filtration et de protection des travailleurs. De plus ces particules sont susceptibles de s'oxyder très rapidement et accentuent les risques d'explosion inhérents à toute poudre en suspension. Il apparaît donc indispensable de développer un outil capable de connaître l'évolution de la composition physico-chimique des aérosols, sur les chaînes de production que ce soit pour la sécurité ou pour des études toxicologiques. Il apparaît également intéressant qu'un tel dispositif puisse mesurer en temps réel la composition chimique et la taille de l'aérosol. Il semble qu'une connaissance de cette information puisse permettre une meilleure compréhension de l'origine et de l'évolution des nanoparticules dans l'espace et le temps, étant donné leurs capacités à diffuser et à s'agglomérer. Dans le cas d'un suivi de procédés industriels, cette information doit nous permettre de repérer les particules manufacturées dans un fond ambiant et d'en suivre l'évolution.

La solution retenue est basée sur le couplage de deux méthodes de mesure : une technique d'analyse chimique par technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), et une autre qui caractérise la mobilité électrique de l'aérosol grâce à un DMA (Differential MobilityAnalyser). La technique LIBS est une méthode d'analyse basée sur la spectroscopie d'émission de plasma dans les gammes de longueur d'onde visible (200-800 nm). Elle permet une analyse rapide, à distance, de tous types d'éléments qu'ils soient gazeux, solides ou liquides. Cette méthode connaît un succès croissant depuis quelques années avec l'avènement de lasers et de spectroscopes de plus en plus puissants. Plusieurs études (Hahn & Lunden, 2000 ; Cheng, 1999 ; Radziemski, Loree, Cremers& Hoffman, 1983) ont montré la faisabilité d'une analyse chimique en ligne des aérosols à l'aide de la technique LIBS, que ce soit pour de la surveillance de l'air ambiant (Carranza, Ficher, Yoder & Hahn,2001) ou le contrôle d'émissions industrielles (Hahn, Flower et Henken, 1997). Cette technique peut également être quantitative (Mukherjee, Rai & Zachariah, 2005). Le couplage du LIBS avec un analyseur de mobilité électrique permet d'obtenir, en plus d'une caractérisation chimique, la composante dimensionnelle des aérosols. Les DMA couplés avec des compteurs de particules(CNC) permettent de connaître la distribution en taille et en nombre des aérosols dans l'air avec une haute résolution jusqu'au nanomètre (Rosser & De La Mora, 2005).

Le but de ces expériences est d'évaluer les potentialités du système LIBS en termes de détection de nanoparticules au voisinage des procédés de production. Tout d'abord, des expériences d'imagerie ont été réalisées afin de visualiser la répartition de la matière vaporisée et excitée, origine du signal LIBS afin d'optimiser la collection spatiale du signal. Puis l'évolution temporelle du signal LIBS a été étudié en fonction de divers paramètres expérimentaux tels que la nature du gaz ambiant, la longueur d'onde et l'énergie laser afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le plasma et d'optimiser les paramètres d'enregistrement temporels du signal. Suite à ces optimisations, les premières limites de détection du système LIBS ont été évaluées et comparées aux valeurs limites d'exposition des travailleurs.

2. Descriptif expérimental.

2.1 La génération d'aérosol.

Deux systèmes de génération d'aérosols ont été utilisés : un atomiseur (tsi model 3076) ainsi qu'un générateur à décharge ou « spark generator ». Ces deux systèmes produisent des aérosols polydispersés. Les diamètres des particules générées par l'atomiseur varient en fonction de la concentration de la solution mère. Les composés de base sont dilués dans l'eau distillée, et le diamètre médian des particules produites se situe autour de 50 nm. En ce qui concerne le générateur à décharge, une haute tension initie un arc électrique entre deux électrodes conductrices. De la vapeur est créée puis se condense pour former des aérosols polydispersés de taille inférieure à 300

nm. Pour les expériences avec le chlorure de sodium, un flux de particules monodispersé a pu être obtenu en plaçant Le DMA (analyseur de mobilité électrique) en aval de l'atomiseur.

2.2 Dispositif expérimental pour l'imagerie spectrale et l'analyse LIBS

Les particules générées sont introduites dans une cellule d'analyse à l'intérieur de laquelle un plasma est créé par un laser Q-switched Nd:YAG (laser Quantel Brilliant) délivrant des impulsions d'énergie 150 mJ et d'une durée de 5 ns à une longueur d'onde de 1064 nm. Le faisceau est focalisé à l'aide d'une lentille plan convexe en silice fondue de 35 mm montée sur une face de la cellule d'analyse (dite face d'entrée). La partie du faisceau laser non absorbée par le plasma traverse la cellule jusqu'au hublot de sortie avant d'être arrêtée par un dispositif stoppeur de faisceau. Un troisième hublot monté sur une face perpendiculaire aux deux autres permet de collecter la lumière émise par le plasma pour les expériences d'imagerie et l'analyse LIBS dans une direction perpendiculaire à l'axe du faisceau laser. Un caméra CCD intensifiée (Andor iStar, modèle DH734-18F-03) équipée d'un objectif Nikon (50 cm de focale) monté sur anneaux d'extension a permis d'enregistrer les images du plasma avec un grandissement de 3/2. Un filtre interférentiel centré sur la raie du doublet du sodium (588.9 nm) a été utilisé pour l'imagerie spectrale. Le signal LIBS a été collecté avec une lentille de 50 mm de focale. L'image du plasma sur l'entrée de la fibre optique a été réalisée avec un grandissement de 1/3. La fibre est reliée à un spectromètre Mechelle (Mechelle 5000 Andor) équipé d'une caméra identique à celle utilisée pour l'imagerie.

3. Résultats

3.1 Imagerie spectrale

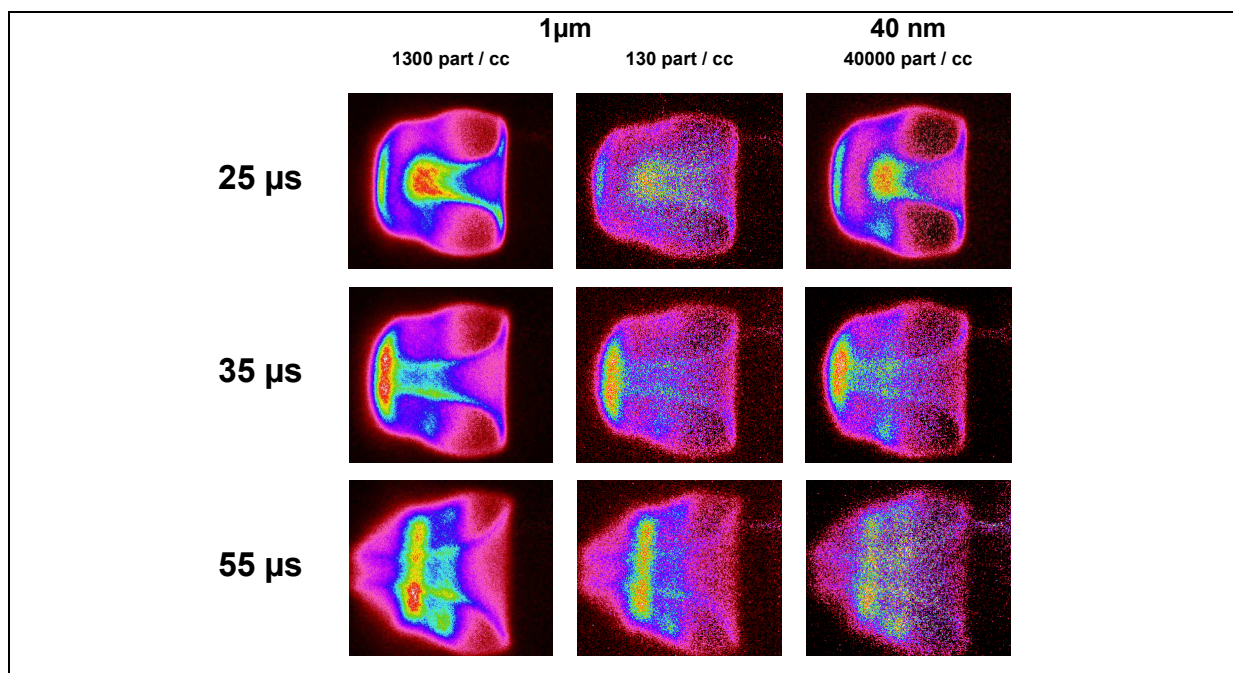


Figure 1. Evolution temporelle de la matière vaporisée (raie du sodium à 588.9 nm) pour deux flux de particules monodispersés de tailles 40 nm et 1 µm.

Dans le but d'optimiser l'enregistrement du signal LIBS, des expériences d'imagerie spectrale ont été réalisées afin d'observer la répartition de la matière vaporisée dans le plasma induit par laser en fonction du temps. Afin de détecter de potentiels effets de tailles lors de la vaporisation de particules dans un plasma induit par laser, des expériences d'imagerie spectrale résolue en temps ont été réalisées. Des flux de particules de chlorure de sodium (en mode monodispersé) de taille 40 nm et 1 µm ont été introduit dans la cellule où le plasma induit par laser est généré dans l'air à pression atmosphérique. Trois séries d'images ont été enregistrées. Les délais en microseconde indiqués dans la suite du texte correspondent aux temps écoulés entre le début du tir laser et le déclenchement de l'enregistrement par la caméra ICCD. Des temps d'exposition de 1 µs ont été choisis pour des délais inférieurs à 20 µs et cette valeur a été augmentée à 3 µs au-delà de 20 µs de délai. La première série

a été obtenue lors de la vaporisation de particules de 40 nm avec des concentrations en nombre et en masse de 50000 part/cc et $3.7 \mu\text{g} / \text{m}^3$ respectivement. Les deux autres séries ont été enregistrées pour des flux de particules de $1 \mu\text{m}$ de diamètre avec des concentrations en masse de 150 et $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ correspondant à des concentrations en nombre de 130 et 1300 particules / cc respectivement. Afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, ces images ont été obtenues en accumulant le signal à partir de plusieurs claquages plasma soit 100 et 200 respectivement lors de la vaporisation de particules de $1 \mu\text{m}$ et 40 nm. Après ces enregistrements, une série d'image supplémentaire obtenue lors des claquages lasers mais sans présence de particules a été enregistré avec les mêmes paramètres expérimentaux que les trois séries susmentionnées. Finalement, les images spectrales représentant l'évolution de la matière vaporisée dans le plasma induit par laser en fonction du temps ont été obtenues en soustrayant les images enregistrées sans particules des images enregistrées avec particules. Ces images sont présentées sur la figure 1. Un premier examen de ces images permet de remarquer que la répartition spatio-temporelle des la matière vaporisée est quasiment identique quel que soit les tailles des particules. Ces images révèlent également que l'émergence de la matière vaporisée survient à un délai relativement long ($15 \mu\text{s}$) comparé à d'autres applications LIBS (où le signal apparaît pour des délais de $1 \mu\text{s}$ par exemple) et que ce délai est identique quelle que soit la taille des particules. L'analyse des images a également révélé que le plasma était très stable aux énergies utilisés, point très important pour les mesures analytiques. Enfin, ces images montrent que la matière vaporisée se répartie essentiellement au long de l'axe de symétrie du plasma. C'est sur cette zone que la fibre optique a été pointée. Une analyse plus poussée de la collection par fibre (basée sur les résultats d'imagerie) a été réalisée mais n'est pas présentée dans le présent document.

3.2 Etude paramétrique du plasma

Des études précédentes ont montré l'indépendance du signal LIBS avec la taille, la concentration en nombre et la concentration en masse des particules analysées pour des tailles s'échelonnant de 40 à 500 nm, des concentrations en nombre et en masse jusqu'à au moins 10000 part / cc et $1 \text{mg} / \text{m}^3$ respectivement. Pour optimiser les résultats LIBS, d'autres expériences ont été réalisées afin d'étudier la réponse LIBS en fonction du gaz ambiant, de la longueur d'onde et de l'énergie du faisceau laser

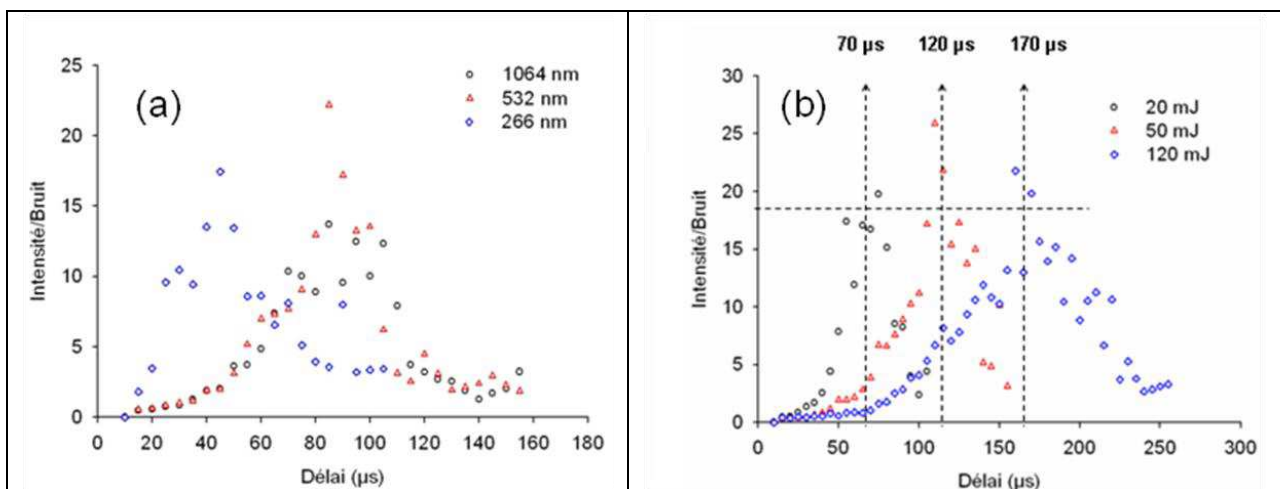


Figure 2. Evolution temporelle du signal LIBS (a) pour trois longueurs d'onde laser différentes, $E_{\text{laser}} = 120 \text{ mJ}$, $\lambda = 1064 \text{ nm}$ et (b) pour trois énergies laser différentes, argon comme gaz ambiant et $\lambda = 1064 \text{ nm}$.

Pour ce faire, un flux polydispersé de particules d'aluminium de tailles inférieures à 200nm, d'un diamètre médian de 30 nm et d'une concentration de $1.5 \text{mg} / \text{m}^3$ a été produit à l'aide du générateur à étincelles et introduit dans la cellule d'analyse LIBS. Les figures 2a et 2b montrent l'évolution du rapport signal LIBS sur bruit (obtenu à partir de la raie du cuivre à 324 nm) enregistré pour trois différentes longueurs d'onde et trois différentes énergies laser. Chaque point correspond à un spectre enregistré à un délai donné avec un temps d'exposition de 500 ns, chaque spectre étant le résultat de l'enregistrement de 800 tirs laser. Les autres paramètres expérimentaux sont indiqués dans la légende de la figure 2. Les courbes présentées sur cette figure mettent en évidence que les délais correspondant au maximum des intensités LIBS se décalent vers des valeurs plus hautes lorsque la longueur d'onde passe de 266 à 1064 nm et lorsque l'énergie laser augmente. Le même phénomène a été observé en changeant le gaz vecteur et en passant de l'air à l'argon. Afin de mieux comprendre

les phénomènes mis en jeu, la température du plasma correspondant aux maxima d'intensité LIBS, pour les trois différents délais a été calculée à partir des raies d'argon lorsque l'énergie laser a été augmentée. La température trouvée pour les trois différents délais s'est avérée identique, un effet déjà souligné par Carranza et Hahn.

En plus de ces expériences, l'évolution temporelle du signal LIBS a été étudiée en fonction de la nature de l'élément chimique dont sont composées les nanoparticules. Des flux de particules d'aluminium, de barium, de carbone, de calcium, de chrome, de magnésium, de sodium, de nickel et de silicium dans des gammes de tailles et des concentrations en masse inférieures à 300 nm et 1 mg/m³ respectivement ont été introduit dans la cellule d'analyse afin d'étudier l'évolution temporelle des signaux LIBS correspondants. Ces expériences ont été réalisées dans l'air avec une énergie laser de 120 mJ et une longueur d'onde de 1064 nm. Les spectres ont été enregistrés avec des temps d'expositions de 5 µs. Pour ces expériences, ici encore, les maxima d'intensité LIBS apparaissent pour des délais distincts. Pour ces mêmes éléments, une simulation de la cinétique du plasma, reposant sur une modélisation à l'Equilibre Thermodynamique Local (ETL) a été réalisée. En reprenant les spectres expérimentaux et en convertissant l'axe des temps en axe de température avec une fonction appropriée (puisque chaque délai correspond à une température différente), les évolutions, en fonction de la température du plasma, du signal LIBS expérimental et du signal LIBS simulé à partir du modèle ETL ont pu être comparées. Il est apparu une très bonne concordance entre les évolutions expérimentales et simulées. De plus, ces courbes ont mis en évidence que chaque élément rayonne à une température préférentielle.

De là, il est possible d'expliquer les décalages en délai observés. Statistiquement, les particules sont vaporisées en majorité par le plasma et non pas directement par le laser. Ainsi, le changement de paramètres tel que le gaz ambiant, la longueur d'onde ou l'énergie du laser influencent l'évolution de la température du plasma. Par exemple, lorsque l'énergie du laser augmente, le volume du plasma augmente. La vitesse de refroidissement du plasma est donc plus lente et la température du plasma correspondant à la température préférentielle d'émission de l'élément composant les particules vaporisées est donc plus longue à atteindre. Le délai correspondant au maximum d'intensité LIBS s'en trouve donc rallongé.

Le plasma induit par laser est un phénomène transitoire et la fenêtre temporelle d'enregistrement du signal LIBS doit être convenablement choisie. Ces évolutions sont donc très importantes à prendre en compte afin de choisir délais et le temps d'exposition adéquats lors l'analyse LIBS de particules dans un gaz afin de réaliser l'enregistrement avec le meilleur rapport signal sur fond et obtenir ainsi les meilleures limites de détection.

3.3 Résultats analytiques

Elément	Concentration minimum détectée (µg / m ³)	Limite d'exposition (µg / m ³) (durée de 8 heures)	Substance
Al	558	4000	poussières
Cu	80	200 1000	vapeurs, fumées poussières
Ti	427	4 000	respirable, TiO ₂
Ca	10	4000	respirable
Mg	10	4000	fumées et poussières
Cd	502	30	poussières
Cr	44	500	---
Fe	310	5000	fumées
Ni	248	100	---
Si	100	4000	poussières

Tableau 1. Limites de détection LIBS

En se basant sur les résultats obtenus précédemment, l'enregistrement des spectres a pu être optimisé spatialement et temporellement pour des nanoparticules de différentes natures chimiques. Des flux de nanoparticules, en mode polydispersé, de diamètres médian d'environ 50 nm et de natures chimiques diverses ont été introduits dans la cellule d'analyse. Les résultats sont présentés

dans le tableau 1. Les valeurs limites d'exposition ont été obtenues à partir de valeurs recommandées par l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) et HSL (Health and Safety Laboratory, Grande Bretagne). Ce tableau montre que les limites de détection obtenues sont inférieures à celles préconisées par l'INRS ou HSL. Cependant, il n'existe pas de valeurs limites d'exposition correspondant aux nanoparticules. Bien que ces résultats soient encourageants, les limites d'exposition vont probablement être révisées à la baisse dans les années à venir. Cependant, les limites de détection du dispositif LIBS pourraient encore être améliorées. Enfin, toutes les expériences réalisées font état d'une répétabilité (RSD) inférieure à 25% et pouvant être améliorée.

4. Conclusion et perspectives

Des expériences visant à démontrer les potentialités de la techniques LIBS pour la surveillance des procédés de production ont été réalisées. Des expériences d'imagerie spectrale ont permis d'optimiser la collection de la lumière émise par le plasma et d'analyser la distribution de la matière vaporisée à l'intérieur du plasma induit par laser. L'étude de la dépendance du signal LIBS en fonction de paramètres tels que la nature du gaz ambiant, la longueur d'onde et l'énergie laser a été réalisée. Ces expériences ont mis en évidence qu'un changement de ces paramètres influence la vitesse de refroidissement du plasma. Dès lors, comme les éléments dont sont constitués les nanoparticules vaporisées dans le plasma ont un maximum d'émission LIBS pour une température donnée, le maximum d'intensité LIBS sera d'autant plus long à atteindre que le plasma se refroidira lentement. La cinétique du signal LIBS et donc le délai correspondant au maximum d'intensité LIBS peut être différents selon les paramètres susmentionnés. Le plasma induit par laser ayant un caractère transitoire, la détermination de ces paramètres d'enregistrement temporels est très importante afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit. Enfin, suite à ces optimisations, les premières limites de détection ont été évaluées. Elles sont inférieures dans bien des cas aux valeurs limites d'exposition couramment trouvées dans les tables. Cependant, le caractère ultrafin des particules n'étant pas pris en compte dans ces limites d'exposition, ces dernières seront donc fort probablement révisées à la baisse dans les années à venir. Mais les limites de détection pourraient encore être améliorées en optimisant la collection ou en affinant le traitement de données. Il pourrait également être envisagé de collecter les nanoparticules sur un substrat et de les analyser à intervalle de temps régulier. Cette méthode, semi temps réel, adéquate dans le cadre du risque chronique pourrait permettre d'améliorer grandement les limites de détection.

Remerciements :

Ce travail est financé par la région Picardie, le projet européen Nanosafe2, le ministère chargé de l'environnement.

Références :

- « Les nanomatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement » (2006). *AFSSET*
- Hahn D.W. and Lunden M.M. (2000). Detection and analysis of aerosol particles by laser induced breakdown spectroscopy. *Aerosol Science and Technology*, 33, 30-48.
- Cheng, (1999). Real time measurement of trace metals on fine particles by laser-induced plasma techniques. *Fuel processing technology*, 65-66, 219-229.
- Radziemski L.J., Loree L.R, Cremers D.A., Hoffman M. (1983). Time-resolved Laser-Induced Breakdown Spectrometry of Aerosols. *Analytical chemistry*, 55, 1246-1252.
- Carranza J.E., Ficher B.T., Yoder G.D., Hahn D.W. (2001). On line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic spectroscopy*, 56, 851-864.
- Carranza J.E., Hahn D.W. (2002). Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using laser induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 74, 5450-5454.
- Hahn D.W., Flower W.L., Henken K.R. (1997). Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 51(12), 1836-1844.
- Mukherjee D, Rai A., Zachariah M.R. (2005). Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for aerosols via internal calibration: Application to the oxidative coating of aluminum nanoparticles. *Journal of aerosol science*, 37(6), 677-695.
- Rosser S., De la Mora J., (2005). Vienna-Type DMA of High Resolution and High Flow Rate. *Aerosol Science and Technology*, 39, 1191-1200.
- J.E. Carranza and D.W. Hahn, Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B* 57 (2002) 779-790