



HAL
open science

Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis des sources fixes

Guillaume Gallou, Emeric Frejafon, Christophe Dutouquet, Olivier Le Bihan,
J.B. Sirven

► **To cite this version:**

Guillaume Gallou, Emeric Frejafon, Christophe Dutouquet, Olivier Le Bihan, J.B. Sirven. Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis des sources fixes. 25. Congrès Français sur les Aérosols (CFA 2010), Jan 2010, Paris, France. pp.NC. ineris-00973552

HAL Id: ineris-00973552

<https://ineris.hal.science/ineris-00973552>

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.

SPECTROSCOPIE D'EMISSION SUR PLASMA INDUIT PAR LASER (LIBS) POUR LE SUIVI EN CONTINU DES POLLUANTS EMIS DES SOURCES FIXES

G. Gallou*(1, 2), E. Frejafon (1), C. Dutouquet (1), O. Le Bihan (1), JB. Sirven (2).

(1) INERIS, Direction des Risques Chroniques, Pôle Caractérisation de l'Environnement, Unité Innovation pour la Mesure, Parc Technologique Alata, BP 2, 60550 Verneuil En Halatte

(2) CEA, Direction de l'Energie Nucléaire, Département de Physico-Chimie, Service de Chimie Physique, Laboratoire de Réactivité des Surfaces et Interfaces, 91191 Gif sur Yvette
guillaume.gallou@cea.fr

TITLE

Aerosol analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources

ABSTRACT

The emission of heavy metals from fixed sources must be controlled. Nowadays, this is done following the French norm NF:14385:2004, which implies on-site sampling, sample preparation, and laboratory ICP analysis, meaning that several days will elapse before results are known. Our work, a ADEME PhD realised with INERIS and CEA, aims at developing an analysis tool able to perform continuous and in-situ controls of heavy metal emissions from fixed sources. This equipment is based on the LIBS principle. It analyses the spectral signature of a laser-induced plasma and is able to perform quantitative analysis of metal micrometric particulates, at the direct source, with characteristic times of a few minutes. We have considered two different approaches to realise the analysis of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ micrometric particulates ($1\mu\text{m} < \Phi_{\text{part}} < 7\mu\text{m}$): on one hand the direct aerosol LIBS analysis, and on the other hand LIBS analysis of particulate enriched filters. Calibration curves have been obtained, and an optimised data processing technique have been developed. Limits of detection of $7,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ have been measured for direct LIBS analysis (50 s needed). For the indirect LIBS analysis, the limits of detection reach $250 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ when filters have been enriched during 50s.

RESUME

Le contrôle des métaux lourds à l'émission des sources fixes est fait actuellement selon la norme NF: 14385:2004 impliquant des prélèvements sur site, le conditionnement des échantillons et leur analyse en laboratoire par ICP, de qui conduit à des temps d'analyse de plusieurs jours. Notre étude, réalisée dans le cadre d'une thèse ADEME menée à l'INERIS et au CEA vise le développement d'un outil d'analyse permettant le contrôle en continu et in-situ des métaux lourds particulaires présents dans les effluents des sources d'émission fixes. Cet appareillage, basé sur la technique LIBS qui consiste à réaliser l'analyse de la signature spectrale d'un plasma induit par laser, permet en effet d'effectuer des analyses quantitatives de particules micrométriques métalliques directement en sortie de cheminée avec des temps caractéristiques de quelques minutes. Deux approches sont menées conjointement pour l'analyse de particules micrométriques de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1\mu\text{m} < \Phi_{\text{part}} < 7\mu\text{m}$) : des analyses LIBS directes dans l'aérosol de particules et des analyses LIBS de filtres préalablement enrichis en particules. Les expériences, menées en laboratoires, ont permis d'optimiser des techniques de traitements des données adaptées à l'analyse de particules en LIBS et d'obtenir des courbes d'étalonnage. Les limites de détection sont de $7,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ en analyse directe pour un temps d'analyse de 50 secondes. En analyse indirecte, dans les conditions expérimentales choisies, la limite de détection obtenue est de $25 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$, soit $250 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ pour un temps d'enrichissement de 50 secondes.

Introduction

Dans le cadre de la prévention des pollutions atmosphériques et de la protection de la qualité de l'air, la métrologie à l'émission des sources fixes est un élément important. Celle-ci doit permettre non seulement d'évaluer la concentration d'un ou plusieurs polluants mais également d'en estimer les flux annuels. Les méthodes de mesure de polluants atmosphériques à l'émission des sources fixes doivent en principe permettre de vérifier le respect des concentrations limites fixées par arrêtés.

Pour répondre au besoin émergent de disposer de moyens de suivi en continu des rejets, la spectrométrie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) présente de nombreux atouts. Cet article présente succinctement le principe de cette technique et son application à l'analyse d'aérosols. Puis nous présentons les résultats d'analyse de particules micrométriques de CuSO_4 dans l'air au moyen de deux montages LIBS, l'un dédié à l'analyse directe en focalisant le laser dans l'aérosol et le second dédié à l'analyse de filtres préalablement enrichis avec les mêmes particules. Les deux montages sont caractérisés et optimisés et les résultats sont comparés.

La technique de spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser ou LIBS

La spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser ou LIBS est une technique spectroscopique d'émission atomique dont le principe consiste à focaliser un laser impulsif (typiquement quelques nanosecondes) sur le matériau d'intérêt. L'éclairement ainsi obtenu (supérieur à $1\text{-}10\text{ GW/cm}^2$) permet d'initier l'ablation de l'échantillon. L'interaction du faisceau laser avec la matière ablatée induit la création d'un plasma. L'analyse de la signature spectrale du plasma avec un spectromètre permet de déterminer la nature des éléments présents dans l'échantillon (par la position des raies atomiques sur le spectre) ainsi que leur concentration (par l'intensité de ces raies).

La LIBS présente de nombreux avantages : méthode d'analyse chimique quantitative multi-élémentaire (tous les éléments de la classification périodique peuvent être détectés) ; tous les matériaux peuvent être analysés (solides, liquides, gaz, aérosols) ; mesure in-situ, en temps réel, rapide (quelques secondes suffisent pour obtenir un spectre), éventuellement à distance ; technique qui ne nécessite pas ou peu de préparation de l'échantillon avant l'analyse et qui peut être transportable et automatisable. La LIBS nécessite un étalonnage pour être quantitative.

Il existe deux approches d'analyse quantitative des aérosols par la technique LIBS : l'analyse directe, qui permet l'analyse de particules en suspension dans un milieu gazeux, et l'analyse indirecte, qui consiste à prélever les particules sur un filtre puis à analyser le filtre par LIBS.

L'analyse LIBS directe

Pour améliorer le rapport signal/bruit, il est usuel en LIBS d'accumuler plusieurs tirs laser (~10-100). Pour l'analyse directe des aérosols la validité de cette approche est déterminée par le volume du plasma d'air créé à chaque tir laser et par la concentration des particules. Ces deux paramètres fixent le taux d'échantillonnage des particules par le plasma. On suppose alors que la ou les particules échantillonnées sont complètement vaporisées, de sorte que le signal LIBS ne dépend pas de leur taille. Ceci est vrai si celle-ci est inférieure à une taille limite (micrométrique) qui dépend de la nature des particules et de l'éclairement.

Dans le cas d'aérosols dilués, où le taux d'échantillonnage des particules est inférieur à quelques pourcents, l'accumulation des tirs lors de la mesure ne permet pas d'améliorer le signal LIBS car les spectres présentant un signal de l'élément d'intérêt, porteurs d'information, sont trop peu nombreux par rapport à l'ensemble des spectres. L'analyse quantitative repose alors sur la combinaison du taux d'échantillonnage des particules par le plasma et du signal moyen détecté pour les spectres présentant un signal de l'élément d'intérêt. Cette approche, dite d'analyse conditionnelle, a été développée par Hahn *et al.*.

L'analyse directe présente l'avantage de permettre des mesures sur site. Elle est relativement simple à mettre en œuvre car il suffit d'avoir un accès optique au flux de particules à mesurer. Par ailleurs les lasers couramment utilisés en LIBS ont une cadence typique de 10 ou 20 Hz, donc l'acquisition de 10^3 spectres requiert un temps d'acquisition court, de l'ordre de la minute.

L'analyse indirecte d'aérosols par LIBS

Le principe de la technique a été brièvement décrit dans le cadre de la mesure directe des particules. Du fait de la nature surfacique du prélèvement, l'analyse des filtres par LIBS consiste typiquement à scanner l'échantillon en accumulant les tirs laser sur sa surface, et en effectuant un seul tir laser par point de mesure (Panne et al.). Ce type d'analyse se rapproche de l'analyse de solide et n'est a priori pas limitée par la taille des particules dès lors que celle-ci reste nettement inférieure à la dimension du spot laser sur l'échantillon (quelques dizaines/centaines de micromètres).

Montage expérimental de génération/caractérisation des aérosols

Le montage expérimental présenté sur la Fig.1 permet de générer, de caractériser et de prélever des aérosols de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Les microparticules sont générées avec un générateur ultrasonore CH-GA75 (Synaptec) en aval duquel est installé un diviseur de débit Flow Splitter (TSI) permettant de disposer de quatre lignes d'échantillonnage. L'aérosol est caractérisé en termes de distribution granulométrique avec un APS (Aerodynamic Particle Sizer, TSI - ligne L_1) et en termes de concentration massique à l'aide d'un TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance - ligne L_2). Une cellule d'analyse pour les mesures LIBS directes est installée sur la ligne L_3 et un dispositif de filtration permet d'enrichir des filtres pour les analyses indirectes.

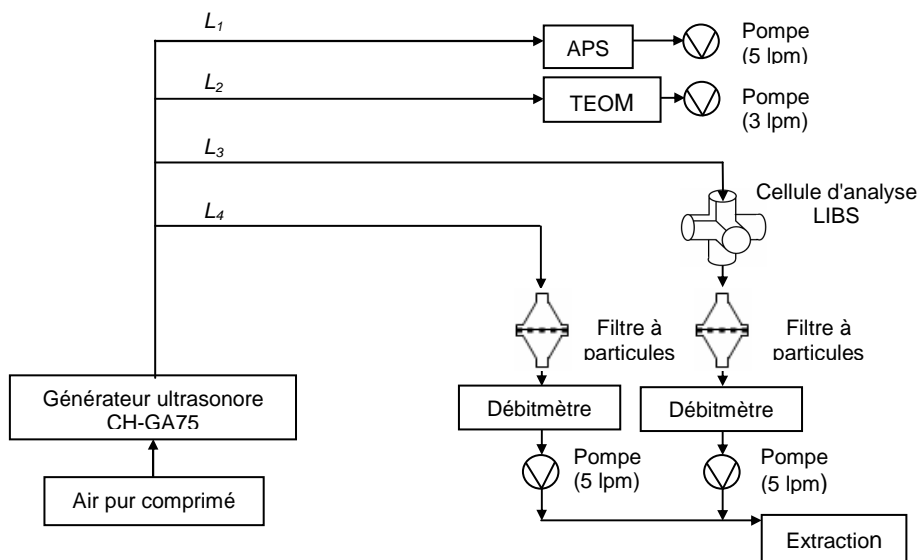


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental de génération et de mesure de particules polydispersées.

Les débits dans chacune des lignes sont du même ordre de grandeur afin d'échantillonner des aérosols de même caractéristiques au niveau des dispositifs de mesures. Les géométries des lignes (longueurs de tuyaux, angles) sont également optimisées afin d'avoir des efficacités de transports similaires dans chacune de lignes. Les efficacités sont calculées en considérant les pertes par sédimentation des particules et celles par dépôt inertielle dans un coude et des flux laminaires. La diffusion des particules vers les parois du tuyau, les pertes par thermophorèse ou diffusiphorèse sont négligées du fait de la distribution micrométrique des particules. De plus, l'utilisation de tuyau Tygon limite également les pertes par dépôt électrostatique.

Les montages LIBS

Pour les analyses LIBS directes, le plasma est généré par un laser Nd:YAG à 1064 nm (Brilliant, Quantel) avec une énergie de 150 mJ, une durée de tir de 5 ns et une fréquence de 20 Hz. Un dispositif de mise en forme du faisceau est installé et le faisceau est focalisé dans la cellule d'analyse avec une lentille de focale 75 mm. L'émission du plasma est collectée dans l'axe du laser. Une lame dichroïque installée en amont de la lentille de focalisation réfléchit le faisceau laser et transmet les longueurs d'onde comprises entre 300 et 600 nm. Une lentille de 50 mm de focale permet d'injecter ce rayonnement dans une fibre optique jusqu'à un spectromètre Horiba Jobin Yvon iHR320 muni d'une caméra intensifiée Andor i-Star. Les paramètres d'acquisition du signal du plasma sont optimisés pour l'analyse du cuivre. Ainsi, d'après les travaux Amodéo et al, le délai de la mesure est fixé à 30 μs

après le tir laser et la durée de l'acquisition est de 80 μs . La Fig. 2.a illustre le montage expérimental d'analyse LIBS directe.

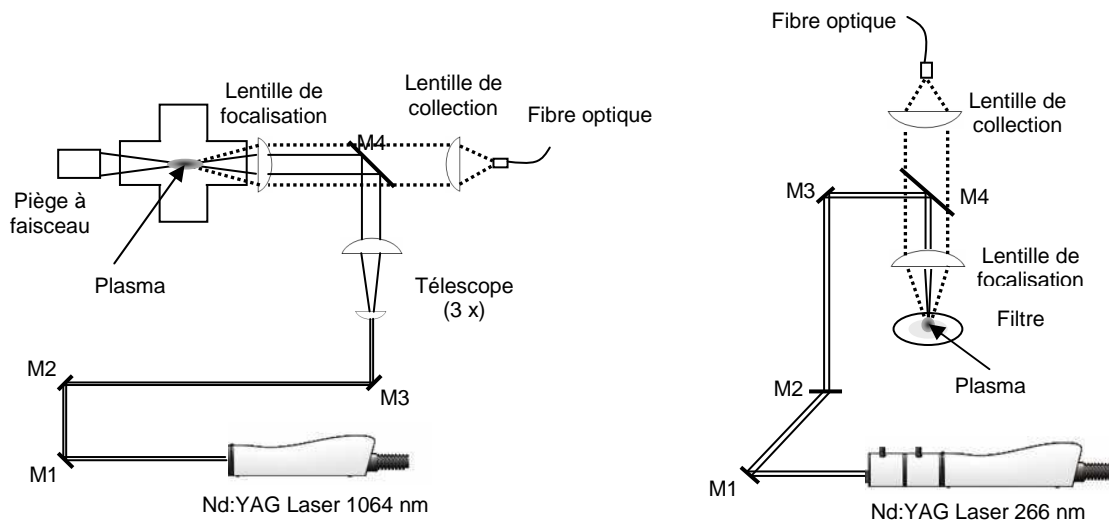


Figure 2 : Montage d'analyse LIBS – a : analyse directe – b : analyse indirecte

Le montage LIBS dédié à l'analyse de substrats enrichis en particules métalliques représenté sur la Fig. 2.b, utilise un laser pulsé Nd :YAG à 266 nm (*Brilliant B, Quante*). La durée de l'impulsion est de 5 ns, son énergie est d'environ 12 mJ et la fréquence de tir est de 20 Hz. La focale de la lentille de focalisation est de 250 mm. Une lame dichroïque placée en amont de la lentille de focalisation permet de réfléchir 100 % du rayonnement à 266 nm et de transmettre 100 % du rayonnement compris dans la gamme spectrale [300 - 600 nm]. Le rayonnement émis par le plasma est focalisé dans une fibre optique ($\Phi_{\text{cœur}} = 910 \mu\text{m}$, $\text{ON} = 0,22$) connectée directement devant la fente d'un spectromètre Acton SP2358i équipé d'une caméra intensifiée Andor iStar.

Analyses des résultats et discussion

Les analyses LIBS directes

Pour un aérosol donné, la mesure consiste à effectuer 1000 tirs laser, soit une durée de 50s. Les spectres sont obtenus en utilisant l'analyse conditionnelle sur la raie d'émission du cuivre à 324,7 nm pour extraire les spectres émis par les plasmas au sein desquelles une particule de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est présente. Le laser est focalisé directement dans l'aérosol au sein de la cellule d'analyse. Pour une densité de particules de 40 part.cm^{-3} , le taux d'échantillonnage (correspondant au pourcentage de tirs laser engendrant un plasma au sein duquel il ya une particule) est inférieur à 2,5%, ce qui justifie l'analyse conditionnelle. La Fig. 3 illustre les performances de l'analyse conditionnelle.

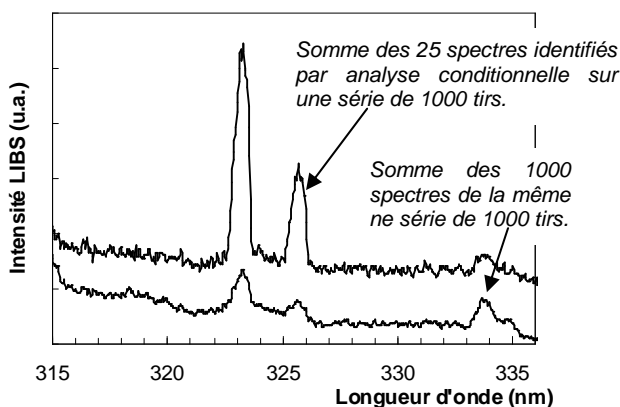


Figure 3 : Performances de l'analyse conditionnelle.

Sur cette figure, on observe clairement l'augmentation du rapport signal/bruit du doublet du cuivre à 324,7 nm et 327,4 nm sur le spectre obtenu par analyse conditionnelle en sommant 25 spectres identifiés parmi les 1000 spectres d'une série par rapport au spectre moyen à partir des 1000 spectres de la même série d'acquisition.

L'étalonnage de la mesure LIBS directe est effectué en analysant des aérosols de particules sèches micrométriques de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de diamètre compris entre 2 et 7 μm (données APS) et de concentration massique variant de $80 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $255 \mu\text{g.m}^{-3}$

(données TEOM) correspondant à des concentrations massiques de Cu variant de 20 à 65 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les différentes concentrations massiques sont obtenues en faisant varier le débit de nébulisation de la solution sur la coupelle vibrante.

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée sur la Fig. 4. Pour chaque concentration, la mesure est répliquée 6 fois, les barres d'erreur représentées correspondent ainsi à l'écart-type calculé sur ces 6 mesures. La courbe d'étalonnage est bien linéaire et la dispersion des points relativement faible. On peut estimer la limite de détection dans notre configuration expérimentale (instrument, échantillon, conditions opératoires) en utilisant l'Equation 1.

$$(1) \quad LDD = \frac{3\sigma}{x}$$

où σ représente l'écart type du bruit et x la pente de la droite de régression.

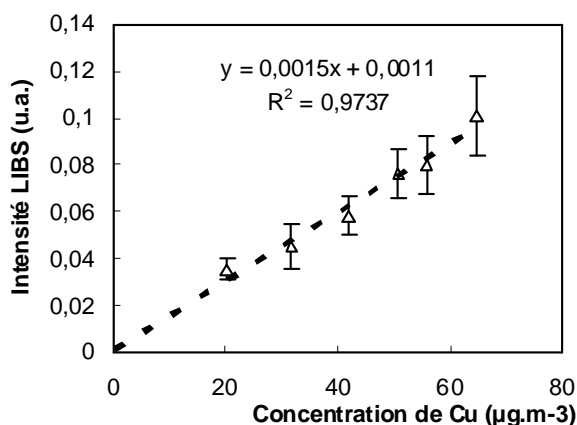


Figure 4 : Courbe d'étalonnage de Cu obtenue en analyses LIBS directes

Ainsi, nous obtenons une LDD pour la mesure de particules de Cu de $7,5 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les normes officielles sur le rejet des sources fixes imposent le seuil d'émission d'une somme de 10 métaux lourds (dont Cu) à $500 \mu\text{g.m}^{-3}$, soit $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ par élément. Notre instrumentation est donc bien adaptée pour mesurer en ligne la teneur en particules métalliques, avec des performances compatibles avec les exigences réglementaires.

Les analyses LIBS indirectes

Pour les analyses indirectes, des filtres sont enrichis en particules de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans la ligne de prélèvement L_4 du montage expérimental. Les substrats utilisés dans le cadre de cette étude sont des filtres en fibres de quartz ultra pures (*Whatman QM-A*) de 47 mm de diamètre. Ils ont été choisis pour leur bonne résistance thermique, leur teneur en métaux lourds quasi nulle¹, leur efficacité de collection de près de 100% pour les particules fines et leur faible coût. Les concentrations surfaciques C_s en particules de chacun des filtres peuvent être calculées à l'aide de l'Equation 2

$$(2) \quad C_s = \frac{C_m \cdot D_{L_4} \cdot \Delta t}{S}$$

Avec C_m : concentration massique de l'aérosol
 D_{L_4} : débit de prélèvement de la ligne L_4
 Δt : temps d'enrichissement
 S : surface d'enrichissement du filtre

Les valeurs de C_m utilisées pour ces calculs sont les valeurs moyennes des C_m mesurées par le TEOM (dont la période de mesure est de 10 minutes) pendant la durée Δt de l'enrichissement. La surface d'enrichissement du filtre est de 36 mm^2 . Nous disposons ainsi de filtres enrichis avec des teneurs surfaciques comprises entre $0,05$ et $0,8 \mu\text{g.cm}^{-2}$ de Cu (correspondant à $0,2$ et $3,1 \mu\text{g.cm}^{-2}$ de particules de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Chaque filtre est analysé avec le système LIBS en faisant une matrice carrée de 22×22 points avec un pas de 1 mm entre les spots, en effectuant un seul tir laser par point. Ainsi, 484 spectres par filtre ont été obtenus. Afin de s'affranchir des fluctuations tir à tir (dues aux variations tir à tir de l'énergie du laser, à la surface inégale de l'échantillon, à la variation de la densité de la matrice fibreuse et donc de la quantité de matière ablatée, etc.) nous sommes 22 spectres monotir (correspondant à une ligne de la matrice d'analyse) pour obtenir 22 nouveaux spectres. La Fig. 5 présente l'allure de la courbe d'étalonnage obtenue. Elle est linéaire pour les faibles concentrations et s'infléchit pour les

concentrations élevées. Ceci est attribué à un phénomène d'autoabsorption, c'est à dire à l'absorption des photons émis au centre du plasma par les atomes situés en périphérie du plasma. Ainsi, l'intensité détectée est inférieure à l'intensité réellement émise d'où l'infléchissement de la courbe. Cet effet indésirable est d'autant plus important que la concentration de l'élément est élevée et que l'énergie des niveaux de la raie est basse et que son émissivité est importante. Ces deux derniers critères sont effectivement satisfaits pour la raie d'émission du cuivre à 324,7 nm.

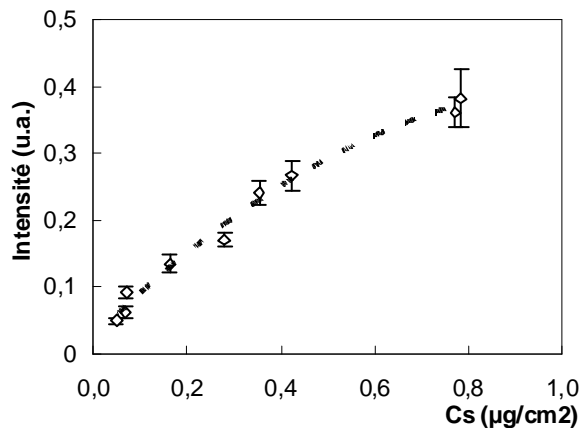


Figure 5 : Courbe d'étalonnage de Cu obtenue en analyses LIBS indirectes.

Malgré ce phénomène d'autoabsorption, il est possible d'estimer une limite de détection de cuivre avec notre dispositif d'analyse LIBS indirecte en ne considérant que la partie linéaire de la courbe d'étalonnage. Ainsi, en appliquant l'Equation 1 pour le calcul de la LDD, avec nos conditions expérimentales, nous obtenons une LDD pour le cuivre de $0,025 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. La comparaison aux performances de l'analyse directe dépend de la surface exposée du filtre, du temps et du débit de prélèvement (Equation 2). Le temps d'enrichissement adéquat est fixé à 50s, temps correspondant à la durée nécessaire pour effectuer la mesure en analyse LIBS directe.

Ainsi, en appliquant l'Equation 2 nous pouvons calculer pour l'analyse indirecte la limite de détection volumique correspondant à la limite de détection de $0,025 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ainsi, nous obtenons $250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en analyse indirecte avec notre montage expérimental et nos conditions d'enrichissement. En comparant avec la LDD obtenue en analyse directe avec les mêmes conditions de prélèvement (LDD = $7,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), les mesures directes semblent plus sensibles que les mesures indirectes. Ceci est cependant à nuancer du fait de la variabilité des configurations d'enrichissement des filtres. En effet, pour l'analyse indirecte, on peut atteindre une limite de détection adaptée en modifiant le débit de prélèvement, la surface du filtre et le temps d'enrichissement. Elle apparait cependant moins pratique du fait de l'utilisation de consommables (les filtres), de la mise en place d'un système de manipulation des filtres pour le prélèvement et pour l'analyse et pour les contraintes propres à la mesure LIBS qu'elle impose (scan du filtre).

Conclusion

La spectroscopie sur plasma induit par laser LIBS a été développée pour l'analyse de particules métalliques micrométriques présentes dans les émissions des sources fixes. Les deux approches abordées en analysant directement l'aérosol ou en effectuant des prélèvements sur des filtres Whatman analysés par la suite ont permis d'estimer leur performance en terme de limite de détection. Ainsi, en 50s, la LDD est de $7,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en analyse directe et de $250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en analyse indirecte (avec un débit de prélèvement de $5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ et une surface d'enrichissement de 36 mm^2). L'analyse directe paraît donc plus adaptée car elle permet de contrôler la concentration en suivant les fluctuations en temps réel. En revanche, il est possible d'optimiser les paramètres de prélèvement (Débit, surface d'enrichissement) sur filtres pour atteindre des niveaux de sensibilité plus bas en analyse indirecte.

- Berg and Royset (1993), Blank values of trace elements in aerosol filters determined by ICP-MS, *Atmos. Env.* 27A 2435-2439
- Hahn et al. (1997), Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser induced breakdown spectroscopy, *App. Spectrosc.*, 183-1844
- Hahn and Lunden, (2000) Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy, *Aeros. Sci. Technol.* 33 30-48
- Hahn (1998), Laser induced breakdown spectroscopy for sizing and elemental analysis of discrete aerosol particles, *App. Phys. Letters* 72 2960-2962
- Panne et al. (2001), Analysis of heavy metal aerosols on filters by laser-induced plasma spectroscopy *Spectr. Acta Part B* 839-850

