Méthode de caractérisation physico-chimique pour la sécurisation des procédés de fabrication des particules ultrafines et 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 la sécurisation des procédés de fabrication des particules ultrafines et des nanoparticules. 22. Congrès Français sur les Aérosols (CFA 2006), Nov 2006, Paris, France. pp.193-197. ineris-00976176

HAL Id: ineris-00976176
https://ineris.hal.science/ineris-00976176

Submitted on 9 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 LA SECURISATION DES PROCEDES DE FABRICATION DES PARTICULES ULTRAFINES ET 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 in ambient air as a tool for risk assessments.

ABSTRACT:

Since a few years ago, the nanotechnology industry has extended and the nanoparticles production has become very important. Thus the European research program Nanosafe2 has been initialised in order to assess the risk related to this production. Accidental and toxicological risks have been the main topics of interest. Indeed, the small size of these particles generates some confinement and protection issues. Moreover their health impact is poorly characterised.
Our aim is to develop a method that is able to characterise the physical and chemical properties of nanoparticles in air matrix. In order to measure these particles characteristics, we have coupled both methods: the LIBS techniques (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) based on a plasma spectroscopy method, and an electrical mobility analysis that implies the use of a DMA (Differential Mobility Analyser). The use of both of these techniques allows us to know direct information about the size, the concentration and the chemical composition of particles in air matrix.
Some preliminary studies have been carried out on polydisperse salt aerosols, then monodisperse aerosols have been analysed, down to sizes around 40 nm. These first results show the ability of this kind of tool for on line nanoparticles measurement with a limit concentration of a few micrograms per cubic meter.

RESUME:

Depuis quelques années l'industrie des nanotechnologies est en plein essor et la production de nanomatériaux ne cesse de croître. Le travail présenté ici, se situe dans le cadre du projet européen nanosafe2 qui vise à étudier les risques liés à la production des nanoparticules. Les risques toxicologiques et accidentels sont particulièrement visés. En effet, la petite taille de ces particules pose des problèmes de confinement et de protection, de plus leur impact sur la santé est mal connu.

Notre objectif est de développer une méthode de caractérisation physico-chimique de ces particules dans l'air et à l'émission. Pour cela nous avons couplé deux méthodes de mesure : la technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) qui est une méthode d'analyse de plasma, et une technique basée sur l'analyse de mobilité électrique à l'aide d'un DMA (Analyseur de Mobilité Electrique). Le couplage de l'analyse de plasma avec un DMA nous permet d'obtenir, respectivement, une information directe sur la composition chimique et sur la taille des particules dans l'air.

La faisabilité de ce couplage a été considérée dans un premier temps, sur la base d'aérosols de sels polydispersés, puis dans un second temps sur des aérosols monodispersés jusqu'à des tailles de 40 nm. Ces premiers résultats montrent la capacité d'un tel dispositif à mesurer des nanoparticles avec une limite de détection de quelques microgrammes par mètre cube.

Introduction

Le début du 21ème 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 et la liste n'est pas exhaustive. 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 peuvent être toxiques (Afsset, 2006) dans le cadre d'expositions, mais également accidentels en cas de fuites. En effet les propriétés physiques des nanoparticules leurs permettent de passer les systèmes de filtrations 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 suivre 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 données 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. Enfin l'aspect direct de la mesure doit nous permettre également de surveiller l'apparition d'une fuite potentiellement dangereuse en terme de risque d'explosion.

La solution apportée dans ce travail est basée sur le couplage de deux méthodes de mesure : une technique d'analyse chimique grâce à la technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), et une autre qui s'attache aux propriétés physiques de l'aérosol grâce à un DMA (Differential Mobilty Analyser). La technique LIBS est une méthode d'analyse basée sur la spectroscopie d'émission de plasma dans les gammes de longueur d'onde visible. Elle permet une analyse très rapide, à distance, de tout type 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, va nous permettre d'obtenir en plus de la dimension 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).

Dans cette étude nous allons montrer la faisabilité d'une telle méthode à effectuer des analyses directes quantitatives de nanoparticules polydispersées. Ensuite nous nous attacherons à montrer l'effet de la taille des nanoparticules sur la mesure LIBS à l'aide d'une étude paramétrique sur des particules monodispersées.

Descriptif expérimental.

Le système LIBS.

Un plasma est créé dans l'air à l'aide d'un laser Q-switched Nd:YAG délivrant une énergie de 50 mJ par pulse pour 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 fondu de 35 mm. Le rayonnement du plasma est collecté à 90° avec un télescope de type newton puis envoyé via une fibre dans un spectromètre à échelle couplé avec une camera ICCD intensifiée (1024x1024). L'ensemble possède une résolution spectrale de 0,04 nm à 200 nm et 0.2 nm à 1000 nm.

La génération d'aérosol.

Les particules sont produites à l'aide d'un atomiseur (tsi model 3076). Les aérosols ainsi produits sont polydispersés avec des diamètres qui varient en fonction de la concentration de la solution mère. Dans ce travail les solutions sont salines et le diamètre médian des particules produites se situe autours de 50 nm. Les aérosols circulent ensuite vers une buse de sortie située au-dessus du plasma à environ 2mm. En utilisant un DMA en aval de l'atomiseur, il est possible de générer un flux d'aérosol monodispersé.

Résultats préliminaires et discussion.

Des premiers tests ont été menés sur des aérosols polydispersés de type salin afin de connaître la faisabilité de la méthode LIBS ainsi que sa sensibilité. Des spectres ont été réalisés pour différentes concentrations d'aérosols. Sur le graphique 1 sont reportées les intensités, corrigées du continuum, des spectres correspondants à quatre concentrations de Chlorure de Sodium ainsi que quatre concentrations de Chlorure de Potassium. Pour cette courbe, ont été utilisés le doublet du sodium à 588,99 et 589,59 nm ainsi qu'une raie du potassium à 766,5 nm. Cette courbe met en évidence une réponse linéaire de l'intensité LIBS en fonction de la masse vaporisée. Des résultats équivalents ont été obtenus avec l'analyse d'autres sels comme le calcium et le magnésium.

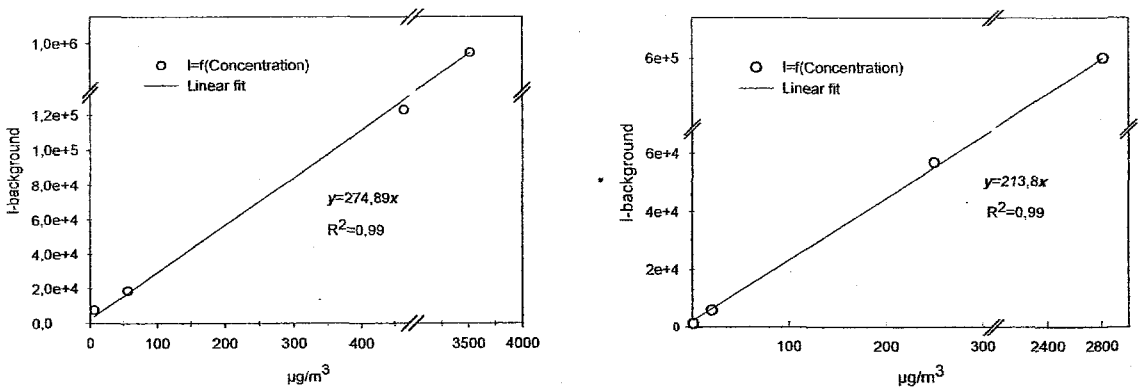

Figure 1 : Signal corrigé du fond en fonction de la concentration massique dans l'air de sodium (à droite) et de potassium (à gauche).

Dans un second temps la question de l'effet de la taille des particules sur l'analyse LIBS a été abordée. Une étude (Hahn & Carranza, (2002)) a émis l'hypothèse d'une ablation non complète des particules dans le plasma au-delà d'une certaine taille, ce qui avait pour effet d'induire un aplatissement de la courbe d'étalonnage. Dans notre cas, les plus grosses particules sont de l'ordre de 200 nm. Une étude en puissance n'a pas mis en évidence une augmentation du signal LIBS en fonction de l'intensité laser. Le plasma créé par des impulsions de 50 mJ est suffisamment intense pour vaporiser la totalité des nanoparticules. Nous voulons avec cette étude mettre en évidence les problèmes potentiels liés à l'analyse des plus petites particules dans l'air. Sur les graphiques suivants, sont reportés les points d'une journée de mesure. Ces points correspondent à l'analyse LIBS de nanoparticules monodispersées. On peut voir que le signal est quasi linéaire, ce qui est cohérent avec le fait que le signal LIBS soit fonction principalement de la quantité de matière ablatée.

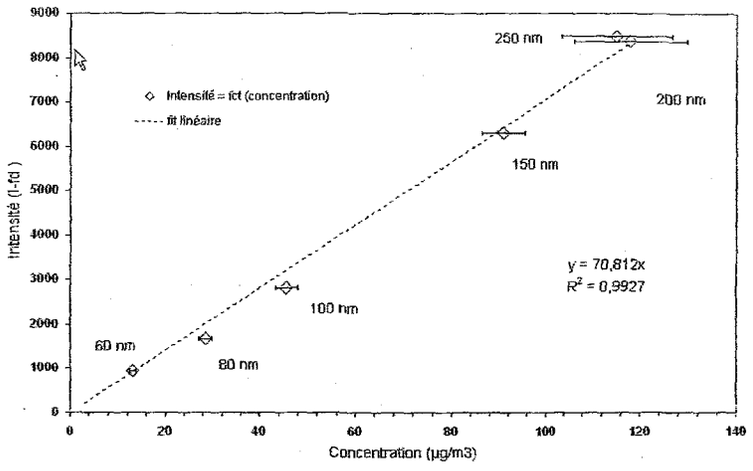

Figure 2 : Représentation de l'intensité LIBS en fonction de la concentration massique des particules dans l'air pour différentes tailles de particules.

Conclusion et perspectives.

Les premiers résultats concernant la caractérisation physico-chimique en temps réel de particules submicrométriques à l'aide de la technique LIBS couplée à un analyseur de mobilité électrique ont été présentés. Les premières expériences réalisées sur un flux de particules polydispersées ont montré qu'il était possible de détecter des particules en ligne avec une limite de détection de l'ordre de quelques µg/m^3. D'autres expériences ont été menées sur des particules monodispersées pour des tailles s'échelonnant de 40 nm à 250 nm. Notre dispositif a permis la détection d'un flux de particules de diamètre 40 nm. Une relation linéaire entre l'intensité LIBS et la concentration en masse a été mise en évidence aussi bien pour le mode monodispersé que pour le mode polydispersé. Cette méthode permet donc de réaliser une caractérisation physico-chimique de nanoparticules (de 40 nm à 100 nm) en temps réel.

Cependant, les procédés industriels de fabrication des nanoparticules impliquent le plus souvent des particules métalliques. C'est pourquoi des expériences sur la détection de ce type de particules sont en cours. Les études présentées dans le présent document doivent être poursuivies afin d'améliorer les limites de détection et de pouvoir obtenir une caractérisation chimique quantitative à partir des spectres d'émission des particules sondées. Finalement, cette méthode s'annonce prometteuse pour la détection de nanoparticules manufacturées sur les sites de production et ce d'autant qu'elle est facile à mettre en œuvre et efficace pour l'analyse élémentaire de nombreux matériaux.

Références :

(1) 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.*

(2) 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.*

(3) Cheng, (1999). Real time measurement of trace metals on fine particles by laser-induced plasma techniques. *Fuel processing technology, 65-66, 219-229.*

(4) 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.*

(5) 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.*

(6) 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.*

(7) Radziemski L.J., Loree L.R, Cremers D.A., Hoffman M. (1983). Time-resolved Laser-Induced Breackdown Spectrometry of Aerosols. *Analytical chemistry, 55, 1246-1252.*

(8) Rosser S., De la Mora J., (2005). Vienna-Type DMA of High Resolution and High Flow Rate. *Aerosol Science and Technology, 39, 1191-1200.*

(9) « Les nanomatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement » (2006). *AFSSET*