

Application du laser à la caractérisation des nanoparticules dans l'air

Émeric Fréjafon, Olivier Le Bihan, Tanguy Amodeo, Christophe Dutouquet

La technique LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) consiste à focaliser de brèves impulsions lasers (femtosecondes, nanosecondes) à la surface de solides, de liquides ou bien encore dans des gaz afin de transformer la matière présente en un plasma de volume sub-millimétrique. Cela permet d'analyser ensuite la composition élémentaire originelle à partir du spectre émis par les atomes de ce plasma. Cette technique est développée à l'INERIS pour la détection des nanoparticules présentes dans l'air ou préservées sur des substrats. Si la fraction gazeuse des polluants est de mieux en mieux évaluée, la fraction particulaire reste difficile à caractériser car les paramètres à mesurer sont complexes. En effet, la concentration massique et son évolution temporelle s'avèrent être des indicateurs très insuffisants. D'autres caractéristiques des particules doivent être prises en compte :

- leur composition chimique ainsi que les éventuels composés adsorbés à leur surface dont certains peuvent être toxiques (mutagènes, cancérigènes...);
- leur distribution de taille afin de quantifier les fractions inhalées;
- leur spatialisation et leur évolution dans la colonne atmosphérique.

Pour répondre à ce besoin de caractérisation, de nouvelles méthodologies physico-chimiques ont été mises en place, puis validées lors de campagnes de mesurages spécifiques. Elles ciblent les nanoparticules car leur production et leur utilisation sont en développement exponentiel depuis la découverte des propriétés particulièrement intéressantes des matériaux à l'échelle nanométrique, alors que leurs effets potentiels sur la santé font craindre une toxicité accrue de ces dernières par rapport aux particules de même composition

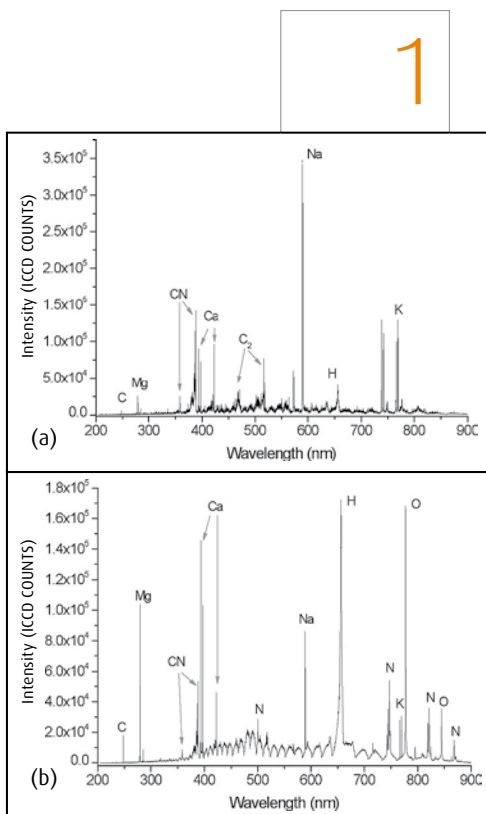
chimique mais de taille supérieure. Dans ce contexte, la technique LIBS, centrée sur l'identification des espèces chimiques, a été développée dans une configuration permettant un couplage avec les dispositifs de mesure du nombre et de la taille des particules. En pratique, les dispositifs expérimentaux ont pu faire appel à l'instrumentation SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). L'INERIS s'est engagé dans ce développement, au plan européen comme partenaire majeur de Nanosafe 2, au plan régional dans le cadre d'une convention entre l'INERIS et la Région Picardie et enfin dans le cadre du programme spécifique NANORIS financé par le ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Aménagement durables. Des développements ont été réalisés dans des domaines très divers.

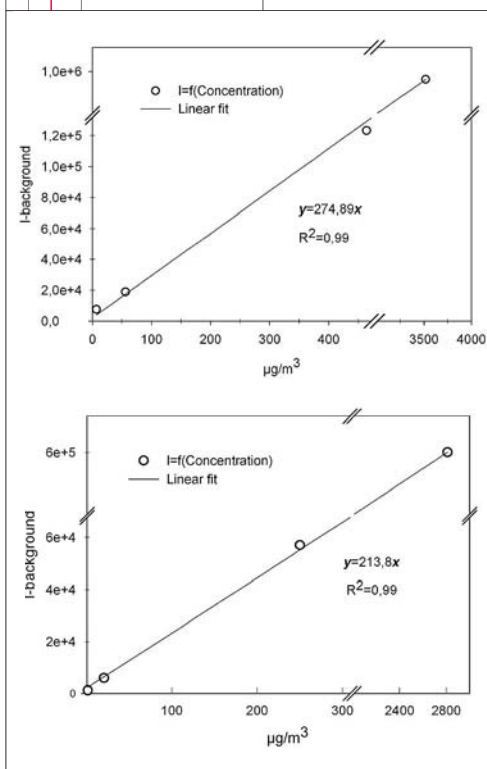
FAISABILITÉ DE DIFFÉRENCIATION DE BACTÉRIES

Afin de démontrer la possibilité de détection de nanoparticules présentes en faible quantité dans un niveau de fond important pouvant présenter des compositions chimiques élémentaires très voisines, nous avons réalisé une première action visant à optimiser la réponse LIBS dans le cas d'une détection d'éléments à l'état de traces.

L'étude de la réponse LIBS de bactéries a permis d'optimiser cette instrumentation pour la détection de composés présents à l'état de trace. Nous avons mis en évidence que l'étude du rapport entre les différents constituants élémentaires d'une bactérie, et notamment le rapport Carbone/Magnésium, permettait de différencier plusieurs types de bactéries et ainsi, comme le montre l'exemple ci-dessous, d'identifier la signature propre de chacune. Dans l'exemple donné ici nous constatons

Spectres de *E. coli* obtenus en utilisant un laser femtoseconde (figure a) et nanoseconde (figure b).



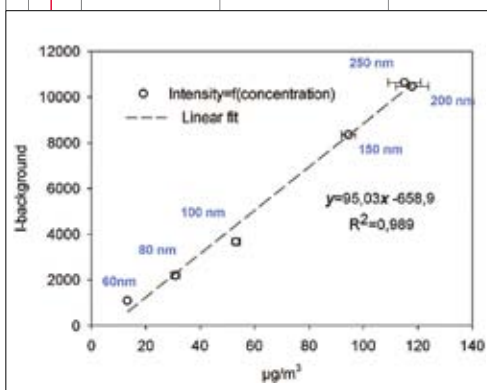


2

Réponse LIBS (intensité du spectre après soustraction du bruit de fond) en fonction de la concentration massique dans l'air de nanoparticules de sodium (en bas) et de potassium (en haut).

Réponse LIBS en fonction de la concentration massique pour différentes tailles de particules.

3



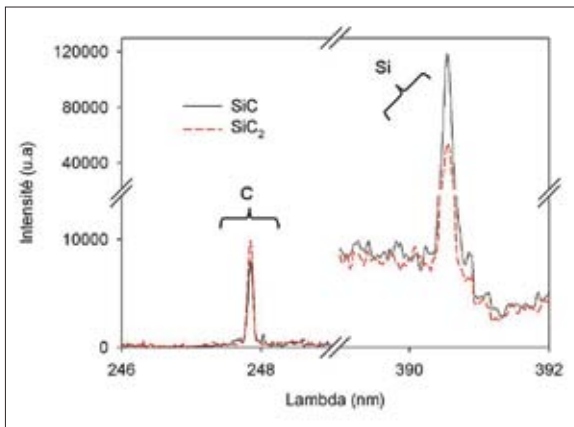
que la réponse spectrale normalisée des raies Carbone/Magnésium est différente pour des bactéries E. coli de type « Gram – » contenant plus d'éléments Mg que des bactéries B. subtilis qui sont de type « Gram + ». Les premiers essais ont été obtenus en utilisant un laser femtoseconde. Puis nous avons pu obtenir des résultats équivalents en utilisant un laser industriel configuré pour émettre des longueurs d'onde UV. Cela a permis de démontrer la faisabilité du mesurage en laboratoire mais également qu'un instrument industriel est envisageable à très court terme.

DÉTECTION DE NANOPARTICULES MANUFACTURÉES DANS L'AIR AMBIANT

L'étape suivante est passée par la construction d'un générateur de particules calibrées afin de quantifier la sensibilité de la technique LIBS dans le cas de nanoparticules générées dans l'air. Des premiers tests ont ainsi été menés sur des aérosols polydispersés de type salin. Des spectres ont été réalisés pour différentes concentrations d'aérosols. Une réponse linéaire de l'intensité LIBS en fonction de la concentration en nanoparticules a été observée. Des résultats de mesurage équivalents ont été ensuite obtenus pour différentes nanoparticules manufacturées. Puis, nous avons évalué l'influence de l'effet de la taille des particules sur l'analyse LIBS. Une étude [Hahn & Carranza, (2002)] avait mis en évidence une non-linéarité quand la taille des particules augmente. Un aplatissement de la courbe d'étalonnage était observé, effet attribué par les auteurs à une vaporisation incomplète par le plasma. Il n'en est rien dans notre application où le plasma est suffisamment énergétique (50 mJ) pour vaporiser la totalité des nanoparticules jusqu'à des tailles de 200 nm. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que le signal LIBS est quasi linéaire, démontrant qu'il rend compte de la quantité de matière pour les tailles de particules considérées. Enfin, nous avons pu accéder à une première estimation de la limite de détection instrumentale de l'ordre de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, qui semble dépendre de la concentration de matière, mais non de la taille de particules.

ASSERVISSEMENT DES PROCÉDÉS DE FABRICATION DE NANOPARTICULES

Dans un contexte de développement à l'échelle industrielle de produits à base de nanoparticules, il était nécessaire de s'engager dans une démarche visant à lever les verrous relatifs à l'industrialisation des procédés et notamment d'engager des travaux pour fiabiliser et sécuriser les installations. Pour ce faire, il est notamment nécessaire de mesurer sur la ligne de process et en continu un certain nombre de caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules. Les études ci-dessus ont permis de montrer que, de par sa nature flexible, la technique LIBS est une méthode facile à mettre en œuvre et les applications sont nombreuses et variées. Les analyses peuvent être réalisées à distance, sans prélèvement d'échantillons, avantage significatif dans les environnements hostiles. Ainsi, la technique LIBS est très bien adaptée aux analyses en ligne. Dans ce contexte, nous avons réalisé en collaboration avec le CEA un essai de faisabilité de suivi d'un procédé de fabrication de nanoparticules de carbure de silice. L'enjeu visait à évaluer la faisabilité d'une analyse stœchiométrique en temps réel dans un réacteur de production de nanoparticules par technique LIBS non intrusive. Pour ce faire, nous avons utilisé des modélisations de physique statistique pour interpréter les résultats des mesures LIBS afin de relier l'intensité du signal spectroscopique aux rapports des densités des espèces sondées. Les plasmas produits par un faisceau laser impulsif ayant un caractère transitoire mais de forte densité électronique qui, sur un intervalle de temps donné, vont se trouver à l'Équilibre Thermodynamique Local (ETL) où l'équilibre collisionnel est réalisé mais pas l'équilibre radiatif (le rayonnement n'est pas donné par la loi de Planck mais par un spectre de raies). En utilisant ces propriétés mais également en optimisant les paramètres des conditions et des outils d'analyses, nous avons donc pu mettre en évidence qu'il était alors possible de déterminer par LIBS les rapports stœchiométriques des nanoparticules atomisées dans le plasma. Ces résultats prometteurs ont conduit à engager des études spécifiques visant à confirmer ces premières conclusions.



4

Spectre de carbure de silice pour deux stœchiométries SiC et SiC_2 . Visualisation de la modification d'intensité des raies de carbone et de silice en fonction du dosage.

Ils visent à permettre à moyen terme d'accéder à une instrumentation permettant l'asservissement d'un procédé de fabrication de nanoparticules, et/ou la détection d'émissions de ces nanoparticules non contrôlées.

COLLABORATIONS

Ces études ont eu le support de la Région Picardie, du MEDAD et de la Commission européenne. Outre les nombreuses équipes impliquées telles que les 25 partenaires présents dans le projet européen Nanosafe 2 (www.nanosafe.org), ces études

ont été réalisées en étroite collaboration avec :

- des laboratoires : Paris XII-Créteil, UCBL-CNRS-LASIM-Lyon, UPJV-CNRS-LRCS-Amiens ;
- des centres de recherche : CEA/DEN/DPC, CEA/DRT/LITEN ;
- des constructeurs et fabricants de matériels : ANDOR, AVANTES, IVEA, KALUTI ;
- des partenaires industriels : GRL-ARKEMA.

Ces premiers résultats très encourageants vont donner lieu à de nombreux développements inscrits dans deux projets ANR 2007 et deux projets européens du 7^e Programme-cadre en cours de construction.

SUMMARY

OPTICAL TECHNIQUES APPLIED TO THE DETECTION AND CHARACTERISATION OF ATMOSPHERIC PARTICULATE MATTER

If pollution by gaseous compounds is nowadays evaluated more and more accurately, that relating to particles remains difficult to quantify in a precise manner because their characteristic parameters are much more complex than those of gaseous pollutants. Indeed, monitoring of temporal evolution of the mass concentration in the ambient air or in the workplace proves to be an insufficient tool to predict the environmental or toxic impact. Thus, nanoparticle leak detection in the workplace cannot be addressed using instrumentation based on mass concentration metric. Thus, in the framework of the European Nanosafe 2 project, we have developed new methodologies in order to characterise or detect manufactured nanoparticles. This instrumentation was able to produce on-line size resolved chemical identification of nanoparticles in air, where physical characterisation was obtained using electrical mobility analysis (DMA) and chemical identification was obtained using laser induced plasma spectroscopy (LIBS or LIPS). Performance analyses have shown a detection limit of several $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ for 40nm nanoparticles associated with really good reproducibility and without humidity dependency. Moreover, the Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique was also evaluated as a quality process monitoring tool. LIBS was employed for on-line and real time process monitoring during nanoparticle production by laser pyrolysis, where on-line and real time monitoring systems could greatly enhance the process optimisation and accordingly improve its performance. For this purpose, experiments aiming at demonstrating the feasibility of an on-line monitoring system for silicon carbide nanoparticle production using the LIBS technique were carried out. Nanosecond laser pulses were focused into a cell through which part of the nanoparticle flux diverted from the production process was flowed for LIBS analysis purposes. The nanoparticles were vaporised within the laser induced plasma created in argon used as background gas in the process. Temporally resolved emission spectroscopy measurements were performed in order to control nanoparticle stoichiometry. Finally, promising results were obtained and on-line Si/CX stoichiometry was successfully observed.

RÉFÉRENCES

- [1] Baudelet M., Guyon L., Yu J., Wolf J.-P., Amodeo T., Fréjafon E., Laloi P. (2006). "Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy". *Applied Physics Letters*, vol. 88.
- [2] Baudelet M., Guyon L., Yu J., Wolf J.-P., Amodeo T., Fréjafon E., Laloi P. (2006). "Femtosecond time resolved laser-induced breakdown spectroscopy for detection and identification of bacteria: a comparison to the nanosecond regime". *Journal of Applied Physics*, vol. 99.
- [3] Baudelet M., Yu J., Bossu M., Jovelet J., Wolf J.-P., Amodeo T., Fréjafon E., Laloi P. (2006). "Discrimination of microbiological samples using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy". *Applied Physics Letters*, vol. 89.
- [4] Amodeo T., Baudelet M., Attoui M., Le Bihan O., Yu J., Fréjafon E. (2006). "Chemical and physical survey as a tool for accidental and chronic risk assessment". IAC 2006, St Paul, USA.
- [5] Amodeo T., Baudelet M., Attoui M., Le Bihan O., Yu J., Fréjafon E. (2006). "Physical and chemical identification of manufactured nanoparticles in ambient atmosphere using LIBS technique". 4th International Workshop on Optics and Spectroscopy, Viet-Nam.
- [6] Yu J., Baudelet M., Guyon L., Bossu M., Jovelet J., Wolf J.-P., Amodeo T., and Fréjafon E., Laloi P. (2006). "Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Microbiological Sample Analysis". LIBS 2006, 4th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Montreal, Canada.
- [7] Yu J., Baudelet M., Guyon L., Méjean G., Salmon E., Kasparian J., Wolf J.-P., Rohwetter Ph., Stelmaszczyk K., Wöste L., Amodeo T., Fréjafon E., Laloi P. (2006). "New frontiers in laser-induced breakdown spectroscopy". First China-France Workshop on Intense Lasers and Applications, Zhenjiang, China.
- [8] Yu J., Baudelet M., Guyon L., Laloi P., Amodeo T., Fréjafon E., Wolf J.-P. (2006). "Bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy". Pitcon 2006, Organized session "21st century LIBS", Orlando, USA.
- [9] Amodeo T., Dutouquet C., Attoui M., Fréjafon E., Le Bihan O. (2006). « Méthode de caractérisation physico chimique pour la sécurisation des procédés de fabrication des particules ultrafines et des nanoparticules. » Actes du 22^e Congrès français sur les aérosols, 29/30 novembre 2006, pp. 193-197.