

## Détection de particules micrométriques en suspension dans l'air par technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

Christophe Dutouquet, Badr R'Mili, Guillaume Gallou, J.B. Sirven, B. Torralba, Olivier Le Bihan, Adrien Dermigny, Tanguy Amodeo, Olivier Aguerre-Chariol, Emeric Frejafon

► **To cite this version:**

Christophe Dutouquet, Badr R'Mili, Guillaume Gallou, J.B. Sirven, B. Torralba, et al.. Détection de particules micrométriques en suspension dans l'air par technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy). 12. Colloque international francophone sur les méthodes et techniques optiques pour l'industrie (CMOI 2011), Nov 2011, Lille, France. pp.NC. ineris-00973645

**HAL Id: ineris-00973645**

**<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973645>**

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.

# Détection de particules micrométriques en suspension dans l'air par technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

C. Dutouquet<sup>(1)</sup>, B. R'Mili<sup>(1)</sup>, G. Gallou<sup>(1,2)</sup>, J.B. Sirven<sup>(2)</sup>, B. Torralba<sup>(3)</sup>, O. Le Bihan<sup>(1)</sup>,  
A. Dermigny<sup>(1)</sup>, T. Amodeo<sup>(1)</sup>, O. Aguerre-Chariol<sup>(1)</sup>, E. Fréjafon<sup>(1)</sup>

(1) INERIS (Institut National de l'environnement industriel et des risques) Parc Technologique Alata  
BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte

(2) Commissariat à l'Energie Atomique Saclay CEA Saclay 91191 Gif Sur Yvette

(3) CTIF (Centre Technique des Industries de la Fonderie)- 44 avenue de la Division Leclerc  
92318 SEVRES

## 1. Introduction

Les aérosols peuvent être définis comme des particules solides ou liquides en suspension dans un gaz avec des diamètres s'échelonnant du nanomètre jusqu'à plusieurs micromètres. La génération d'aérosols dans les procédés industriels peut représenter une menace pour les travailleurs comme pour l'environnement. La possible émission, sous forme de particules de tailles micrométriques/submicroniques, de métaux lourds issus des rejets canalisés d'industries (telles que les fonderies ou les incinérateurs) ou bien encore de pelotes de nanotubes de carbone sur leur lieu de production, en sont deux exemples.

Les rejets de métaux lourds dans l'atmosphère sont essentiellement d'origine anthropique et produits par des industries impliquant notamment des procédés de combustion comme les incinérateurs et les fonderies. Compte tenu des effets nocifs avérés des métaux lourds sur l'homme et l'environnement, les rejets sont encadrés par des réglementations (arrêtés du 02 février 1998 et du 20 septembre 2002). L'évolution de celles-ci, toujours plus stricte, nécessite le développement d'outils adaptés et notamment, d'une instrumentation de terrain permettant l'analyse *in-situ* en automatique avec une résolution temporelle adéquate. Les travaux présentés ici sont focalisés sur la quantification en temps réel de la fraction particulaire dans une gamme de tailles s'échelonnant de 1 à 10  $\mu\text{m}$ .

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone (NTC) suscitent un intérêt croissant eu égard aux très nombreuses applications possibles dans de nombreux domaines industriels. Les nombreuses applications potentielles des NTC soulèvent l'enthousiasme mais également des inquiétudes. Les possibles effets que pourraient avoir les NTC sur la santé humaine sont très mal connus et les recherches sur ces sujets toujours en cours. Leur morphologie en forme de fibre est inquiétante car elle rappelle celle de l'amiante. Au risque lié à la morphologie des NTC s'ajoute celui de la toxicité chimique des éléments contenus dans les nanotubes de carbone, souvent des éléments de catalyse. Sur les lieux de production, la voie aérienne est la source la plus probable de contamination. Bien que les procédés de production soient sécurisés, une possible fuite n'est jamais à écarter. De plus, le risque d'exposition existe à plusieurs étapes de production, tels que le conditionnement du produit final par exemple. Il est donc nécessaire de disposer d'outils de terrain permettant d'accéder à la taille et à la morphologie mais aussi à la composition chimique des particules émises.

Il existe à l'heure actuelle peu d'instruments permettant, *in-situ* et en temps réel, de détecter l'émission de particules et de mesurer les concentrations émises selon leur nature chimique élémentaire. La technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) ou spectroscopie de plasma induit par laser semble adaptée à une telle problématique. C'est pourquoi elle a été appliquée dans les deux cas susmentionnés.

## 2. Présentation de la technique LIBS

La technique LIBS consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel sur un échantillon à analyser qu'il soit sous forme solide, liquide, gaz, ou aérosol. Au point de focalisation, la matière est très fortement chauffée, provoquant l'allumage d'un plasma. La lumière émise par ce dernier peut être analysée par spectroscopie d'émission et permet d'identifier tous les éléments chimiques présents dans le matériau sondé. Quasiment tous les éléments peuvent être détectés. Cette technique ne nécessite pas de préparation de l'échantillon. De plus, elle est non intrusive de part son caractère tout optique. Elle permet donc de réaliser des analyses in-situ. Elle est potentiellement rapide, de quelques secondes à quelques minutes selon le nombre de tirs laser nécessaires à l'obtention d'un signal exploitable. Un système basé sur cette technique permet de déterminer (1) la nature chimique élémentaire de la matière analysée et (2) les concentrations en masse in-situ et en temps réel des différents éléments. Toutes les caractéristiques énoncées lui confèrent donc un fort potentiel d'applicabilité sur le terrain. Les techniques de mesure chimique élémentaire couramment utilisées nécessitent le déplacement de personnels sur site, des prélèvements, une préparation en laboratoire puis enfin l'analyse. Les instruments LIBS développés à l'INERIS ont vocation à fonctionner en automatique sur site, en temps réel selon les problématiques abordées et sans intervention manuelle, sauf maintenance. L'analyse n'est plus différée, contrairement à des méthodes plus couramment employées avec lesquelles un délai de plusieurs jours peut s'écouler entre les prélèvements et les analyses.

## 3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental LIBS est commun aux deux problématiques et se présente comme suit (cf figure 1). Le flux d'aérosol est introduit à l'aide d'une pompe à l'intérieur d'une cellule d'analyse. Un faisceau laser impulsionnel est focalisé à l'intérieur de celle-ci et génère un plasma dans l'aérosol ainsi échantillonné. La lumière émise par le plasma est collectée à l'aide d'une fibre optique reliée à un spectromètre équipé d'un détecteur.

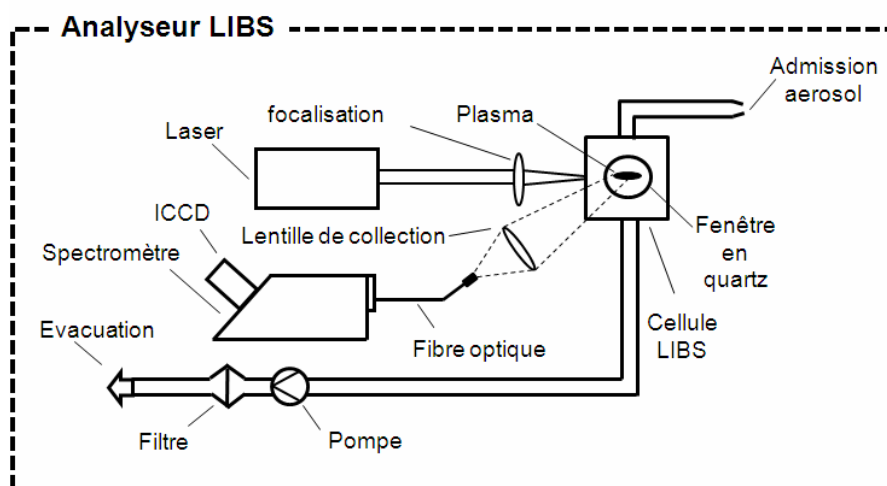


Figure 1 Schéma de principe du dispositif d'analyse LIBS

L'analyse LIBS quantitative en métaux lourds a nécessité l'emploi d'instruments complémentaires pour la calibration du dispositif LIBS.

- Deux générateurs permettant, à partir de solutions de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ), la production d'aérosols dans une gamme de taille s'échelonnant de 1 à 10  $\mu\text{m}$  ont été utilisés. Le premier, un nébuliseur ultrasonique produisant un aérosol polydispersé permet l'étalonnage en concentration en masse du prototype LIBS. Le second, un générateur à orifice vibrant produisant un aérosol monodispersé rend possible l'étude du signal LIBS en fonction de la taille des particules.

- La caractérisation des aérosols ainsi produits a été réalisée à l'aide d'un APS (Aerosol Particle Sizer) et d'un TEOM (Tapered Oscillating Microbalance) pour déterminer distribution granulométrique et concentrations en masse respectivement.

L'identification des nanotubes de carbone a pu être réalisée en utilisant un dispositif de prélèvement sur grille microscopie électronique en transmission en parallèle de l'analyseur LIBS.

- Un dispositif de prélèvement par aspiration [1] est constitué d'un tube en acier inoxydable de 6 mm de diamètre. A l'intérieur de celui-ci, un porte grille MET (Microscopie Electronique à Transmission) a été soudé perpendiculairement à la section du tube près de l'une de ses extrémités. Ce dispositif utilise des grilles trouées placées sur le porte grille à l'aplomb d'un orifice critique assurant un débit constant de 0.3 l/min. La grille est maintenue dans sa position à l'aide d'un joint circulaire en cuivre maintenu serré contre la grille à l'aide d'une vis creuse trouée. Le porte grille est inséré dans un tube swagelock d'un demi pouce de diamètre connecté à l'une des lignes d'échantillonnage pointant vers la table. Dans ces expériences, le dispositif de prélèvement a été utilisé sans impacteur, permettant ainsi la collecte de particules dans une large gamme de tailles. Des grilles de cuivre trouées de 3 mm de diamètre d'Agar Instrument ont été utilisées.

#### **4. Spécificité de l'analyse de particules par technique LIBS**

Comme cela a été antérieurement démontré [2,3], les particules sont vaporisées par les plasmas induits par les tirs lasers. Or ces plasmas ont un caractère transitoire avec une durée de vie d'environ 100  $\mu$ s et une taille de quelques millimètres. L'analyse de particules micrométriques pour des concentrations de quelques centaines de  $\mu$ g/m<sup>3</sup> revêt donc un caractère statistique [4]. Les plasmas induits par chaque tir laser n'occasionnent donc pas tous l'échantillonnage d'une particule. Contrairement aux autres applications LIBS où les tirs lasers sont systématiquement accumulés afin d'obtenir un signal avec un meilleur rapport signal sur bruit, l'analyse statistique est effectuée tir à tir et les spectres ne présentant pas de signal sont éliminés. Les expériences réalisées ont permis de valider cette approche. Cette caractéristique de la technique LIBS présente aussi l'avantage de pouvoir réaliser l'analyse d'une particule unique, avantage mis à profit pour l'identification des pelotes de nanotubes de carbone.

#### **5. La technique LIBS appliquée à l'analyse d'aérosols de métaux lourds**

Les expériences ont été réalisées en deux temps, avec le montage et l'étalonnage d'un prototype LIBS en laboratoire avec un aérosol parfaitement connus puis sa mise en œuvre dans une campagne d'essais sur site réalisée au CTIF (Centre Technique des Industries de la Fonderie). Le cuivre a été retenu pour ces premiers essais du fait de sa faible toxicité et des caractéristiques spectroscopiques de ses raies, avantageuses pour l'analyse LIBS.

Plusieurs concentrations d'aérosols émises par le générateur (nébuliseur ultrasonique) et mesurées par TEOM ont été corrélées avec les enregistrements LIBS afin d'obtenir une courbe d'étalonnage présentée sur la figure 2 (gauche). L'exploitation de cette courbe a permis de déduire une première limite de détection pour le cuivre d'environ 15  $\mu$ g/m<sup>3</sup>. Celle-ci est inférieure à la valeur limite fixée à 50  $\mu$ g/m<sup>3</sup> dans l'arrêté du 20 septembre 2002 concernant les rejets par les incinérateurs.

Après calibration au laboratoire, le prototype LIBS a été évalué sur le site du CTIF au cours de la fusion de barreaux de cuivre dans un four à induction équipé d'un dispositif de canalisation de l'effluent gazeux. Deux lignes de prélèvement normalisées (NF EN 14385) ont été utilisées. La première permet d'effectuer des mesures selon la méthode de référence tandis que la seconde était reliée à la cellule LIBS. Plusieurs fusions ont été réalisées avec une régulation de la concentration de l'émission de cuivre par ajout de barreaux d'aluminium.

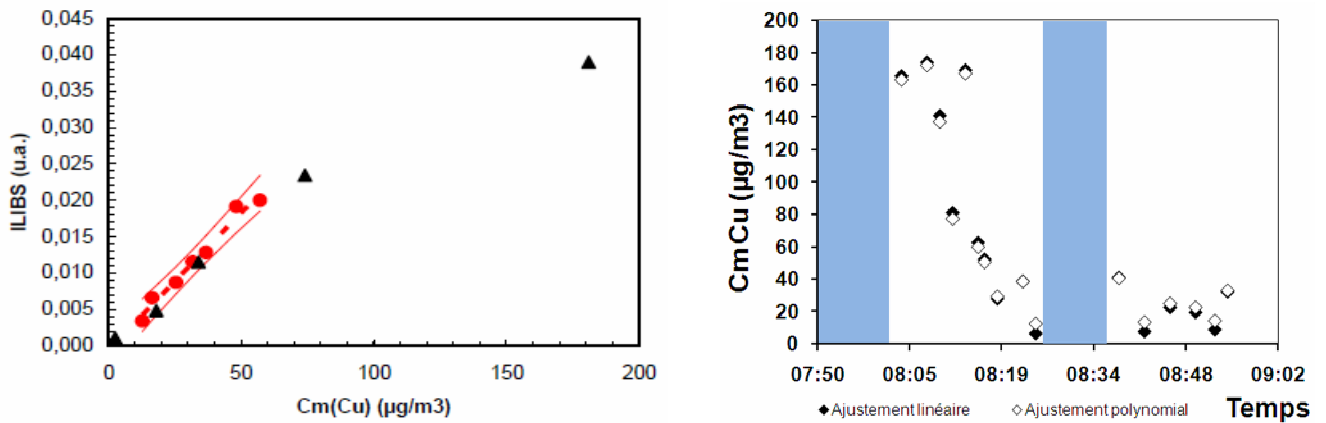


Figure 2 Courbe d'étalonnage LIBS du cuivre en laboratoire (disques rouges pleins) et sur site (triangles noirs pleins) (gauche) et évolution temps réelle de la concentration en masse en cuivre au cours de la coulée (droite)

Les résultats montrent que les concentrations mesurées par LIBS étaient comparables à celles obtenues par la méthode de référence. Par ailleurs, cela a permis de mettre en évidence qu'il n'y a pas, dans les conditions expérimentales de ces expériences, de modification de la réponse instrumentale ni d'effet de matrice (humidité, empoussièrement, opacité) qui se traduirait par une baisse de la sensibilité, donc une sous estimation des concentrations. Un suivi en temps réel de l'évolution de la concentration en masse de cuivre dans l'effluent au cours d'un processus de fusion a pu être effectué et ainsi pu mettre en évidence la présence de phases fortement émissives [5] (raclage, mélange) (cf figure 2 (droite)).

## 6. La technique LIBS appliquée à l'analyse d'aérosols de pelotes de nanotubes de carbone

Les premières expériences de mise en œuvre de la technique LIBS appliquée à l'analyse de l'air ambiant pour la détection des nanotubes de carbone ont été conduites sur le site de recherche ARKEMA. Les opérations de mise en suspension ont été réalisées dans une cellule sécurisée dédiée à l'expérimentation scientifique. Ces manipulations ont été effectuées par un opérateur revêtu d'une combinaison de protection chimique à haute efficacité. Cette salle est également équipée d'une ventilation permettant d'évacuer les particules mises en suspension. Les particules sont filtrées à l'aide de filtre à haute efficacité (HEPA). Trois scénarios d'une durée de 15 à 20 minutes ont été réalisés dans la cellule.

- Scénario 1 : Transvasement quasi ininterrompu de poudres NTCs d'un bocal à un autre avec ventilation active
- Scénario 2 : Transvasement quasi ininterrompu de poudres NTCs d'un bocal à un autre avec ventilation coupée
- Scénario 3 : Versement de poudre dans un bocal pour pesée avant conditionnement

Pour chaque scénario, deux jeux de données ont été collectés avec les préleveurs et le système LIBS. Des enregistrements sont réalisés avant les manipulations de poudres et pendant leur manipulation. La mise en œuvre de cette méthodologie avait bien sûr pour but de pouvoir différencier les particules émises pendant les manipulations de celles présentes dans l'air ambiant.

Les prélèvements sur grilles MET effectués cours des scénarios 1&2 ont montré que la grande majorité des particules collectées observées par MET présentent une morphologie particulière caractéristiques des pelotes de nanotubes de carbone. L'analyse EDX des pelotes a montré que celles-ci étaient exclusivement composées des éléments carbone, aluminium et fer. Ce résultat est cohérent avec les données du fabricant, sachant que le procédé de fabrication des nanotubes utilise du fer et de l'alumine respectivement comme catalyseur et support de catalyseur. Il est à noter que les pelotes de

nanotubes de carbone n'apparaissent pas sur les grilles utilisées au cours des enregistrements des blancs.

Finalement, ces analyses ont mis en évidence une sorte de relation bijective entre l'identification d'une pelote de nanotube de carbone et l'unique présence des éléments Al, C et Fe. En effets, lors des nombreuses analyses, nous n'avons pas trouvé de particules présentant la signature ci-dessus qui ne correspondent pas à une pelote de nanotubes de carbone. La présence des éléments Al, C et Fe semble donc une signature chimique fiable pour la détection des pelotes de nanotubes de carbone.

Les enregistrements LIBS en temps réel au cours des trois scénarios ont révélé des taux de détection simultanée des éléments Al et Fe étaient tels que représentés sur la figure 3 (gauche).

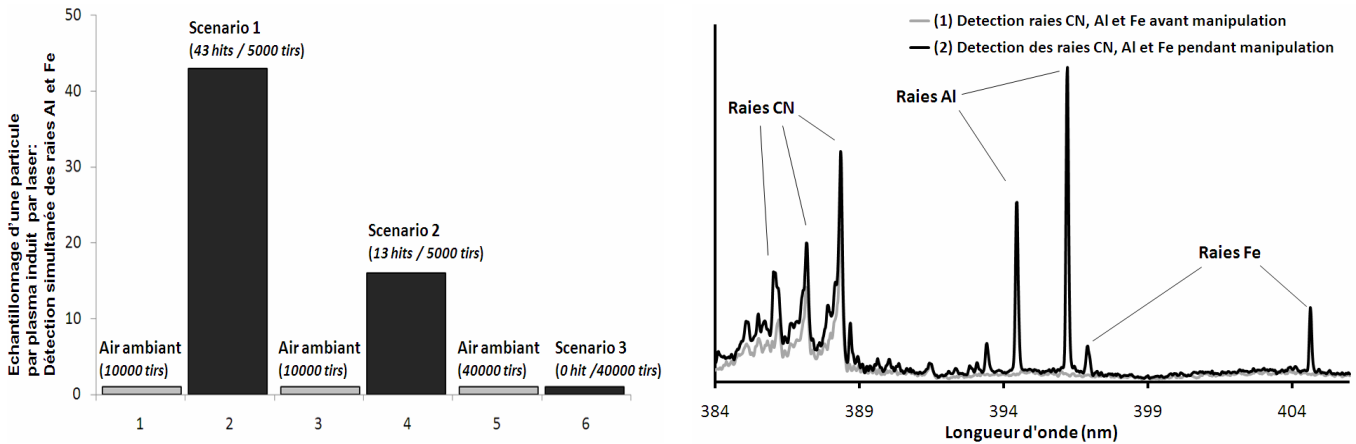


Figure 3 Taux de détection simultanée des raies Al et Fe selon les scénarios (gauche) et spectre présentant la détection simultanée des raies CN, Al et Fe (droite)

Ce graphe met en évidence les faits suivants :

- La détection simultanée des raies d'aluminium et de fer n'a jamais été réalisée lors de l'enregistrement des blancs.
- De plus, on constate que le taux de détection simultanée des raies d'aluminium et de fer est corrélé avec l'intensité de l'activité dans la cellule. En effet, la possible émission de particule décroît du scénario 1 au scénario 3.

La détection simultanée des raies d'aluminium et de fer provient donc bien de la manipulation des poudres de nanotubes de carbone. Mais les particules détectées correspondent elles à des pelotes ?

- Les raies d'aluminium et de fer correspondent à la signature chimique des pelotes NTC observées par analyse EDX. L'analyse EDX de particules individuelles avait montré que les pelotes NTC sont exclusivement constituées des éléments carbone, aluminium et fer.
- Le croisement des analyses MET des prélèvements réalisés avant et pendant les manipulations ont révélé que les particules produites par le procédé de fabrication sont des nanotubes de carbone en grande majorité ainsi que des suies
- L'analyse individuelle de nombreuses particules de suies a montré que celles-ci ne contenaient ni aluminium ni fer

En conséquence, au vu des conclusions ci-dessus, la détection simultanée des éléments aluminium et fer ne peut correspondre qu'à la détection de pelotes de nanotubes de carbone. Reste alors la problématique de la détection de l'élément carbone par une technique d'analyse chimique élémentaire tel que la LIBS. La détection du carbone atomique est possible par LIBS mais n'a pas été réalisée dans le cadre des expériences sur site. En revanche, il est possible de détecter le carbone via l'émission de raies moléculaires. En effet lorsque le plasma refroidit, le carbone se recombine avec l'azote atmosphérique pour former la molécule de CN à l'état excité. Celle-ci est alors visible par spectroscopie d'émission. Ces spectres montrent que l'intensité des raies de CN est plus importante

dans le cas où il y a détection simultanée des raies Al et Fe que dans le cas du spectre blanc. Cette augmentation d'intensité témoigne donc de la présence de carbone. Le spectre présenté sur la figure 3 (droite) représente donc la signature de la détection de pelotes de nanotubes de carbone [6].

## 7. Conclusion

La technique LIBS a été développée à l'INERIS pour l'analyse des particules en suspension dans l'air et appliquée à la mesure quantitative des métaux lourds dans les rejets canalisés industriels ainsi qu'à la détection pour le moment qualitative, de pelotes micrométriques de nanotubes de carbone.

Dans les premier cas, ces expériences ont permis de mettre en évidence les potentialités de la technique LIBS pour le suivi sur site, in-situ et en temps réel de la fraction particulaire des métaux lourds dans les rejets canalisés. Les limites de détection pour le cuivre sont inférieures à la réglementation sur l'émission des incinérateurs. Les travaux se poursuivent avec la mise au point d'un prototype pré-industriel en partenariat avec la société IVEA, fabricant de solutions LIBS.

Des expériences visant à caractériser l'émission de particules par technique LIBS lors de la manipulation de poudres de NTC par un opérateur dans une cellule sécurisée ont été réalisées au cours de trois scénarios. Les deux premiers représentaient des situations accidentelles alors que le dernier était très proche de conditions normales de travail. Les résultats, qualitatifs, issus des recoupements effectués entre les mesures LIBS et les prélèvements sur grille MET ont mis en évidence qu'il était possible de détecter en temps réel et in-situ, par technique LIBS, des pelotes de nanotubes de carbone. Dans ces premières expériences, la détection de pelotes de NTC n'a pu être réalisée que dans les scénarios 1 et 2 où l'agitation mécanique des poudres de NTC était la plus intense.

Ces deux exemples d'application mettent en évidence les potentialités de la technique LIBS appliquée à la détection des particules micrométriques.

## 8. Bibliographie

1. Lyyräinen J, Backman U, Tapper U, Auvinen A, Jokiniemi J (2009) A size selective nanoparticle collection device based on diffusion and thermophoresis, *J of Phys: Conference Series* 170: 012011
2. Hahn D W, Lunden M M (2000) Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy. *Aerosol Sci Technol* 33: 30-48
3. Amodeo T, Dutouquet C, Le-Bihan O, Attoui M, Fréjafon E (2009) On-line determination of nanometric and sub-micrometric particle physicochemical characteristics using spectral imaging-aided Laser-Induced Breakdown Spectroscopy coupled with a Scanning Mobility Particle Sizer. *Spectrochim Acta Part B* 64: 1141-1152
4. Hahn D W, Flower W L, Hencken K R (1997) Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl Spectrosc* 51: 1836-1844
5. G. Gallou; J.B. Sirven; C. Dutouquet, E. Frejafon, O. Le Bihan, Aerosol analysis by LIBS for monitoring of air pollution, *Aerosol Science and Technology* 45 (2011): 908-916
6. B. R'Mili, C. Dutouquet, J.B. Sirven, O. Aguerre-Chariol, E. Fréjafon Analysis of particle release using LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) and TEM (Transmission Electron Microscopy) samplers when handling CNT (Carbon Nanotube) powders *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011): 563-577