



HAL
open science

Détection des nanoparticules manufacturées sur les places de travail

Tanguy Amodeo, Christophe Dutouquet, P. Lecerf, J.P. Dufour, Emeric
Frejafon

► **To cite this version:**

Tanguy Amodeo, Christophe Dutouquet, P. Lecerf, J.P. Dufour, Emeric Frejafon. Détection des nanoparticules manufacturées sur les places de travail. 12. Colloque international francophone sur les méthodes et techniques optiques pour l'industrie (CMOI 2011), Nov 2011, Lille, France. pp.NC. ineris-00973647

HAL Id: ineris-00973647

<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973647>

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 des nanoparticules manufacturées sur les places de travail.

T. Amodeo⁽¹⁾, C. Dutouquet⁽¹⁾, P. Lecerf⁽²⁾, JP. Dufour⁽²⁾, E. Fréjafon⁽¹⁾

*(1) INERIS, Unité NOVA « innovation pour la mesure »
Parc Technologique Alata 60550 Verneuil en Halatte.*

(2) CILAS, 6 Avenue Buffon, Orléans.

1. Introduction

Depuis plusieurs années, la production et l'utilisation de nanoparticules manufacturées à l'échelle industrielle sont en plein essor. A l'échelle nanométrique, les matériaux développent des propriétés physico-chimiques nouvelles, très utiles dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, électronique, matériaux ...). Cet engouement industriel soulève quelques interrogations relatives à la sécurité sur les lieux de travail. En effet, si les propriétés physico-chimiques de tels objets sont accrues, il en est de même concernant leur toxicité [1] et leur capacité à s'enflammer [2]. Ainsi, les risques sanitaires et accidentels potentiels liés à la manipulation des nanoparticules manufacturées (production, transport, stockage) sur les places de travail représentent un sujet d'actualité faisant écho jusque dans la sphère publique [3]. Bien que les procédés de fabrication soient de plus en plus sûrs, les risques d'émission liés à des fuites, des mises en suspension accidentelles ou encore à la manipulation de poudres manufacturées sont mal connus. Cette lacune s'explique notamment par le fait qu'il est difficile d'effectuer des mesures des concentrations de nanoparticules manufacturées en ambiance de travail.

Actuellement, la mesure des nanoparticules manufacturées sur les places de travail repose essentiellement sur la caractérisation de la taille et de la concentration en nombre. Or, ces méthodes permettent difficilement de distinguer les nanoparticules manufacturées des particules présentes dans la pollution de fond de l'air ambiant. En effet, une augmentation du nombre de particules dans l'air ne certifie nullement l'origine de l'émission. De plus, des nanoparticules manufacturées émises dans l'air peuvent coexister dans des fractions de taille plus grosses car les phénomènes d'agrégation sont importants à cette échelle [4]. Il est donc nécessaire de proposer un autre moyen de détection de ces particules.

L'INERIS développe depuis quelques années la mesure par spéciation chimique élémentaire en continue car elle pourrait être la bonne stratégie à adopter pour la détection de nanoparticules manufacturées présentes dans l'air, quelques soient leurs répartitions en taille et leurs niveaux d'agrégation. L'hypothèse de travail est la suivante : la présence de nanoparticules manufacturées dans l'air est corrélée à la mesure des espèces atomiques les constituant. Afin de réaliser une telle mesure nous proposons l'utilisation de la technique de spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) car cet outil permet l'analyse en temps réel et in situ de la composition chimique élémentaire de l'air et des particules en suspension. L'aspect temps réel de la mesure est essentiel car il permet de détecter des surexpositions ou des émissions accidentelles.

Des travaux ont été initiés en 2005 afin de développer un instrument LIBS dédié à la mesure des particules dans l'air. Un travail de thèse a notamment permis de qualifier les processus physique ayant lieu au cours de la mesure puis de positionner la technique par rapport aux réglementations [5]. Aujourd'hui, un instrument de terrain est en cours de développement avec un partenaire industriel (CILAS).

Ce document a pour objectif de présenter l'instrument, d'expliquer brièvement les mécanismes physique amenant à la mesure, d'exposer la méthode de quantification et de discuter des performances vis-à-vis de la réglementation.

2. Principe de fonctionnement et dispositif expérimental

La LIBS est une technique de spectroscopie d'émission atomique. Elle consiste à focaliser une impulsion laser ultracourte sur un matériau dont la composition élémentaire est à déterminer. Au point d'impact du laser, la matière – quel que soit son état (solide, liquide, gaz) – est fortement chauffée, ce qui génère un gaz ionisé lumineux, chaud et dense en électrons libres appelé plasma. D'une température électronique de plusieurs dizaines de milliers de Kelvin à son initiation, le plasma se refroidit très rapidement par pertes radiatives et disparaît au bout de quelques dizaines de microsecondes. Lors de ce refroidissement, les électrons se désexcitent sur les niveaux d'énergie atomique en émettant un rayonnement dont les fréquences sont caractéristiques de la composition élémentaire de la cible irradiée. Cette méthode non destructive ne requiert aucun prélèvement et permet une analyse multiélémentaire, in situ et en temps réel. Ces atouts font de cette technique un bon candidat pour les applications industrielles tel que le suivi de production [6-7] ou les mesures d'hygiène professionnelle [5].

Le dispositif LIBS présenté dans cet article a été développé et optimisé pour la mesure in situ et en continu de la composition de l'air. La matrice étant gazeuse, le plasma est ici initié directement à l'intérieur d'une cellule d'analyse au sein de laquelle l'air à analyser circule. C'est ce qui permet notamment l'échantillonnage en temps réel. La figure ci-dessous représente une photo d'un plasma induit par laser dans la cellule d'analyse (Cf Figure 1).

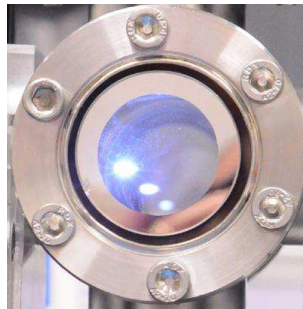


Figure 1

Photo d'un plasma induit par laser dans l'air.

Le schéma ci-dessous représente le montage expérimental de la technique LIBS développée à l'INERIS (Cf. Figure 2). Il se compose tout d'abord d'un laser (*Brio*, Quantel) délivrant des impulsions ultracourtes d'une durée de 5 ns, transportant 100 mJ d'énergie à une longueur d'onde de 1064 nm. Puis, un étendeur de faisceau, composé de deux lentilles ($f_1=100$ mm, $f_2=-25$ mm), placé à la sortie du laser permet d'agrandir la section du faisceau de 4 à 16 mm. Une lame dichroïque transparente au visible et réfléchissant le laser a été disposée afin de diriger le faisceau laser sur la lentille de focalisation placée à l'entrée de la cellule. Cette lentille de focalisation ($f=75$ mm) permet d'initier le plasma en focalisant l'impulsion laser au centre de la cellule mais aussi de collecter la lumière émise en la collimatant sur le miroir ellipsoïdale placée derrière la lame dichroïque. Ce miroir est en charge d'injecter la lumière dans une fibre optique afin qu'elle soit acheminée vers un système d'analyse de la lumière composé ici d'un spectromètre couplé à une camera CCD intensifiée (*iStar*, Andor technology). Le plasma étant transitoire. Il est nécessaire que le détecteur soit synchronisé à l'impulsion laser. Enfin le signal est analysé par un ordinateur permettant ainsi l'affichage et d'interprétation des spectres d'émission atomique dans la gamme du visible entre 200 et 800 nm.

L'objectif de cet instrument étant d'effectuer des mesures de terrain, il a donc été développé selon un format 19 pouces afin d'être facilement intégrable dans une baie et transportable.

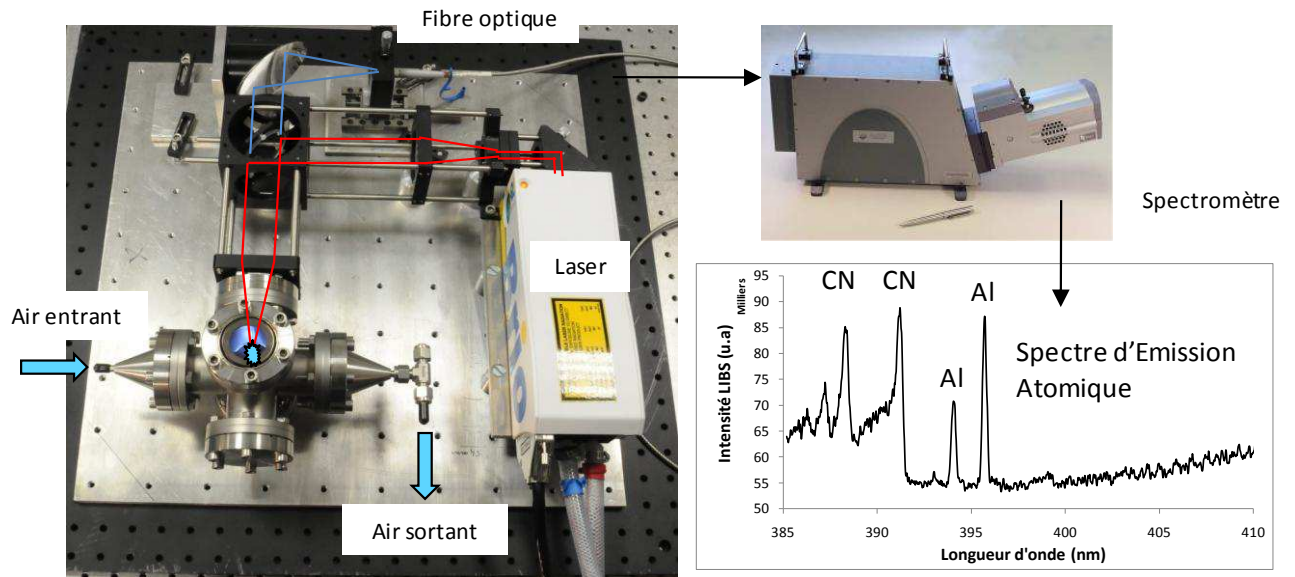


Figure 2

Dispositif expérimental LIBS pour l'analyse chimique élémentaire des gaz et des particules.

3. Quelques résultats concernant l'analyse des particules

La détection de particules dans l'air par technique LIBS à pression atmosphérique résulte d'un processus d'interaction entre le plasma et les particules. Le plasma, initialement créé dans le gaz au point focal, s'étend rapidement en englobant les particules présentes. Ces particules vont ensuite être dissociées, vaporisées puis ionisées sous l'effet des fortes températures et densités électroniques présentes dans le plasma. Ce point particulier a pour conséquence que la formation du plasma dépend plus du gaz que de la nature chimique des particules en suspension. Ainsi, l'analyse LIBS dans l'air n'est pas sujette aux effets de matrice induite par la composition des particules.

Le pouvoir de dissociation et de vaporisation du plasma est limité car ce dernier est de dimension fini et en refroidissement constant. Ainsi, il existe une taille maximale au delà de laquelle la particule n'est pas consommée entièrement. Plusieurs études ont estimé cette taille entre 2 et 7 μm [8-9]. Des études menées à l'INERIS ont montré par ailleurs qu'il n'y a pas d'influence induite par la taille lorsqu'elle s'approche de l'échelle nanométrique [5].

La connaissance de la répartition spatio-temporelle de la matière excitée dans le plasma en fonction du temps est une donnée indispensable permettant de comprendre les mécanismes amenant à l'émission des atomes. Des études allant dans ce sens ont permis notamment d'optimiser la mesure en collectant la lumière par le front du plasma et en identifiant les meilleurs réglages d'acquisitions pour chaque espèce atomique d'intérêt [5].

Concernant la technique LIBS, l'utilisation de droites d'étalonnages reste la méthode la plus fiable pour effectuer une mesure quantitative, même si d'autres techniques basées sur le calcul théorique et la modélisation du plasma semblent prometteuses. Pour les applications d'analyse de solide cette approche est limitée par le fait qu'il est nécessaire de détenir un étalon proche chimiquement de l'analyte. Concernant l'analyse dans l'air, l'étalonnage est facilité car il n'est pas nécessaire de générer les mêmes particules que celles recherchées étant donné le faible impact des effets de matrice sur la mesure. Les travaux menés à l'INERIS ont permis d'identifier le dispositif expérimental permettant l'étalonnage (Cf. Figure 3). Il est composé d'un générateur de particules, d'un dispositif LIBS et d'un moyen de contre mesure : la microbalance TEOM. Les particules sont produites par un nébuliseur (3076, TSI) conçu pour générer des particules inférieures à 1 μm à partir d'une solution saline. Ce dispositif a été choisi car le générateur est stable et reproductible et la microbalance TEOM est un outil fiable pour la mesure en temps réel de la concentration massique des particules.

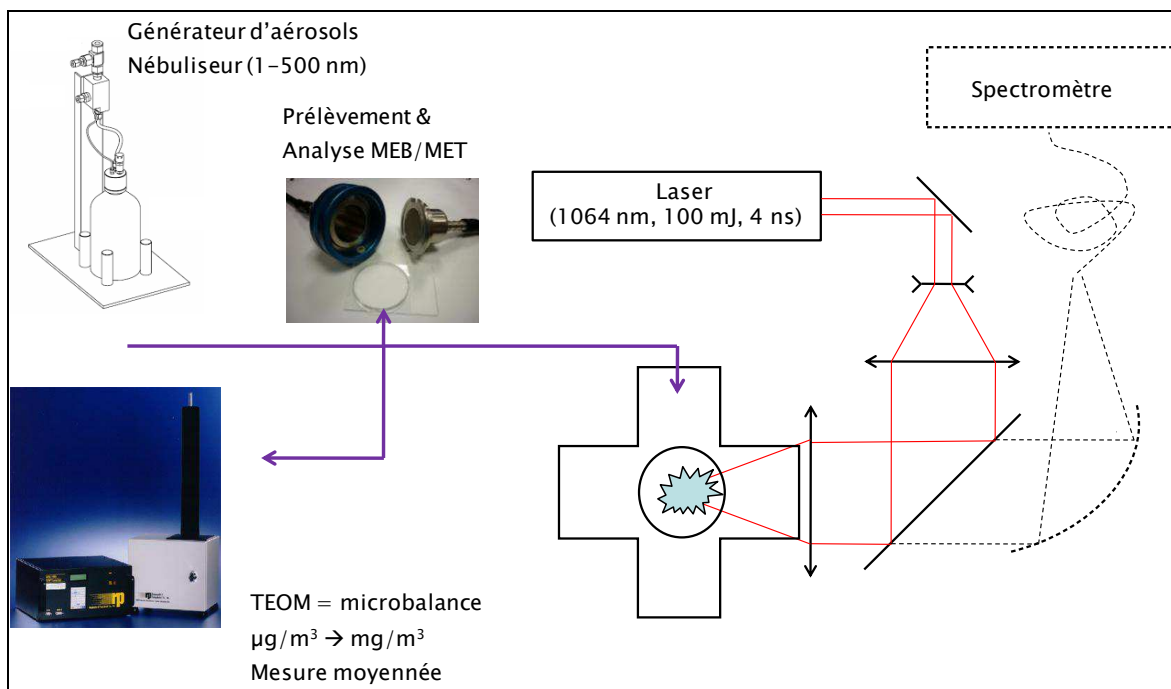


Figure 3
Montage expérimental permettant l'étalonnage de l'instrument LIBS

L'utilisation de sels métalliques permet de générer des particules métalliques nanométriques afin d'étudier l'évolution du signal LIBS en fonction de la concentration massique du métal en question. La figure ci-dessous présente les résultats d'une procédure d'étalonnage réalisée à partir de sels de sulfate de Cuivre (Cf. Figure 4). On y observe la raie d'émission atomique du Cuivre à 324.16 nm et son évolution en fonction de la concentration massique de cuivre. L'évolution de cette dernière est linéaire et ne dépend que de la concentration en métal dans les gammes de concentrations d'intérêts, c'est-à-dire inférieures à la dizaine de mg/m^3 . Enfin, la mesure est stable et reproductible. Ceci peut s'apprécier en observant les faibles barres d'incertitudes reportées sur le graphique de droite.

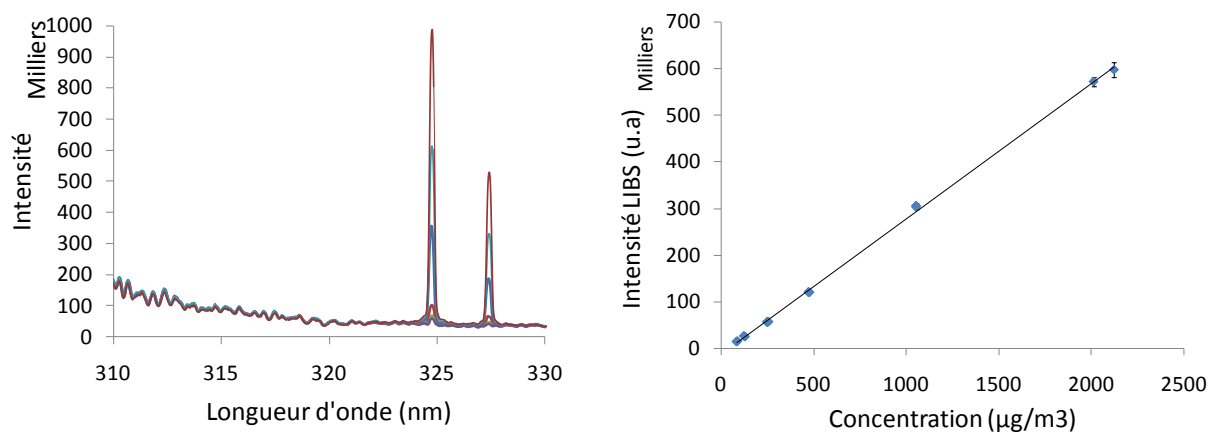


Figure 4

A gauche : Spectre obtenu pour différentes concentrations massiques de Sulfate de Cuivre. A droite : Droite d'étalonnage LIBS pour le Cuivre.

4. Performance et transfert de technologie.

Ces études, menées sur plusieurs espèces métalliques, ont permis d'obtenir les limites de détection pour l'analyse des particules nanométriques. Ces limites ont été déterminées en mesurant la

concentration la plus petite possible en utilisant le critère suivant : la limite de détection correspond à un rapport signal sur bruit supérieur à trois. Les valeurs sont affichées dans le tableau ci-dessous (Cf Tableau 1).

Materials	LIBS : Limite de détection aux nanoparticules ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Masse détectée dans le volume d'échantillonnage du plasma (pg)	Valeurs limites d'exposition ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) PM10
Al	300	0.9	4 000
Cu	50	0.15	1000
Ti	430	1.3	4 000
Ca	7	0.02	4 000
Mg	45	0.13	4 000
Ag	45	0.13	100
Fe	200	0.6	5000
Zn	300	0.9	4 000

Tableau 1 : Comparaison des limites de détection LIBS avec les valeurs limites d'exposition professionnelle (INRS) concernant les PM10.

Le tableau indique que les Limites de détection de la technique LIBS se situent en dessous des Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP) en vigueur en France (INRS). La technique LIBS est donc très bien positionnée en termes de sensibilité pour les études d'hygiène professionnelle. Néanmoins, les VLEP indiquées par la réglementation concernent toute les particules inférieures à 10 μm (PM10) or il n'est pas exclu qu'une réglementation spécifique « nano » voit le jour dans les années qui viennent. L'Organisation Européenne pour la santé et la sécurité au travail (EU-OSHA) indique que les VLEP pourraient être revue en pondérant les valeurs actuelles par un facteur 0.066, ce qui correspond au gain de réactivité surfacique des particules lorsque l'on s'approche des petites échelles.

Ces limites de détection correspondent à l'analyse de nanoparticules. Or, étant donné la capacité d'agglomération des nanoparticules manufacturées, il est probable que la taille des particules à analyser soit plus importante. Par exemple, une manipulation de poudres nanométriques à l'état brute provoquerait une mise en suspension d'agrégats micrométriques peu denses tandis qu'une fuite sur une ligne de production favoriserait l'émission de nanoparticules. C'est pourquoi la troisième colonne du tableau indique la masse de matière détectable par la technique. C'est elle qu'il faut prendre en compte dans le cas de l'analyse d'agrégats micrométriques car elle correspond à une masse de matière détectée dans le plasma. Ce sujet est abordé dans le cadre d'une autre présentation de la conférence (« Détection de particules micrométriques en suspension dans l'air par technique LIBS »).

Depuis 2010, l'INERIS collabore avec un industriel (CILAS) afin de développer une version commerciale de cet instrument. L'instrument aura pour but de détecter une présence anormale de nanoparticules manufacturées sur les ambiances de travail qu'elles soient à l'échelle nanométrique ou agrégé à l'échelle micrométrique.

5. Bibliographie

1. G.OBERDORSTER, E.OBERDORSTER, J OBERDORSTER, « Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particle », *Environmental Health Perspectives*, Vol 113, 7 ,2005
2. J.BOUILLARD, A.VIGNES, O.DUFAUD et al, « Ignition and explosion risks of nanopowders » *Journal of hazardous materials*, Vol 181, 1-3,pp 873-880, 2010
3. COMMISSION NATIONALE DU DEBAT PUBLIQUE, « Bilan du débat publique sur le développement et la régulation des nanotechnologies », 9 avril 2010.
4. M.SEIPENBUSCH, A.BINDER, G.KASPER, « Temporal Evolution of Nanoparticle Aerosols in workplace Exposure », *Ann.Occup.Hyg*, Vol52, n°8 pp707-716,2008
5. T.AMODEO, C.DUTOUQUET, O.LE BIHAN, M.ATTOUI, E.FREJAFON, « On-line determination of nanometric and sub-mircometric particle physicochemical characteristics using spectral imaging-aided LIBS coupled with a scanning mobility particle sizer », *Spec. Acta part B* 64.1141-1152,2009
6. R.NOLL et al, « Laser-induced breakdown spectrometry — applications for production control and quality assurance in the steel industry », *Spectrochimica Acta Part B*, vol 56, pp 637-649, 2001
7. T.AMODEO, C.DUTOUQUET et al, « On-line monitoring of composite nanoparticles synthesized in a pre industrial laser pyrolysis reactor using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy », *Spectrochimica Acta Part B*, vol 63, pp1183–1190, 2008
8. Jorge E. Carranza and David W. Hahn, « Assessment of the Upper Particle Size Limit for Quantitative Analysis of Aerosols Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy », *Anal. Chem.*, vol 74, pp 5450-5454, 2002
9. G.GALLOU, J.B.SIRVEN, C.DUTOUQUET, O. LE BIHAN, E.FREJAFON, « Aerosols Analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources », *Aerosol Science and Technology*, vol 45, pp 908–916, 2011