

Détection en temps réel de nanoparticules par spectroscopie de plasma induit par laser

Christophe Dutouquet, Tanguy Amodeo, Olivier Le Bihan, Emeric Frejafon

► **To cite this version:**

Christophe Dutouquet, Tanguy Amodeo, Olivier Le Bihan, Emeric Frejafon. Détection en temps réel de nanoparticules par spectroscopie de plasma induit par laser. Rapport Scientifique INERIS, 2009, 2008-2009, pp.36-39. ineris-01869243

HAL Id: ineris-01869243

<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-01869243>

Submitted on 6 Sep 2018

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 en temps réel de nanoparticules par spectroscopie de plasma induit par laser

{ C. Dutouquet, T. Amodeo, O. Le Bihan, E. Fréjafon }

RÉFÉRENCES

Hahn D.W., Lunden M.M., 2000. Detection and analysis of aerosol particles by laser induced breakdown spectroscopy. *Aerosol Science and Technology*, 33, 30-48.

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

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.

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.

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.

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.

Dutouquet C., Amodeo T., Le Bihan O., Fréjafon E. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): A possible tool for on-line monitoring and surveillance of nanoparticle production processes* NANOSAFE2 Dissemination Report, September 2009, DR-N°1312 200909-8.

Le début du XXI^e 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, etc. 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. Le projet européen Nanosafe (www.nanosafe.org) s'inscrit dans ce cadre. Il regroupe de nombreux organismes de recherche et des entreprises productrices de nanomatériaux et a pour objectif l'étude des risques liés à la production de nanoparticules. Ces risques peuvent être de nature toxicologique mais ces particules qui sont susceptibles de s'oxyder très rapidement accentuent aussi les risques d'explosion inhérents à toute poudre en suspension. Il apparaît indispensable de développer un outil capable de connaître l'évolution de la composition physico-chimique des aérosols sur les chaînes de production. Un tel dispositif doit pouvoir mesurer en temps réel la composition chimique et la taille de l'aérosol pour repérer, dans le cas d'un suivi de procédés industriels, les particules manufacturées dans un fond ambiant et d'en suivre l'évolution.

La solution retenue est basée sur le couplage de deux méthodes de mesure : l'analyse chimique par technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), et une autre qui caractérise la mobilité électrique de l'aérosol grâce à un DMA (Differential Mobility 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 (200-800 nm). Elle

permet une analyse rapide, à distance, de tous types 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 & Henken, 1997]. Cette technique peut également être quantitative [Mukherjee, Rai & Zachariah, 2005]. Le couplage du LIBS avec un analyseur de mobilité électrique permet d'obtenir, en plus d'une caractérisation 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]. Les potentialités du système LIBS ont été évaluées en termes de détection de nanoparticules au voisinage des procédés de production. Pour optimiser l'enregistrement du signal LIBS des expériences d'imagerie ont été réalisées. Puis l'évolution temporelle du signal LIBS a été étudié en fonction de divers paramètres expérimentaux, tels que la nature du gaz ambiant, la longueur d'onde et l'énergie laser afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le plasma et d'optimiser les paramètres d'enregistrement temporels du signal. Suite à ces optimisations, les premières limites de détection du système LIBS ont été évaluées et comparées aux valeurs limites d'exposition des travailleurs.

Descriptif expérimental

La génération d'aérosols

Deux systèmes de génération d'aérosols ont été utilisés : un atomiseur (tsi model 3076) ainsi qu'un générateur à décharge ou « spark generator ». Ces deux systèmes produisent des aérosols polydispersés. Le diamètre des particules générées par l'atomiseur varie en fonction de la concentration de la solution mère. Les composés de base sont dilués dans l'eau distillée, et le diamètre médian des particules produites se situe autour de 50 nm. En ce qui concerne le générateur à décharge, une haute tension initie un arc électrique entre deux électrodes conductrices. De la vapeur est créée puis se condense pour former des aérosols de taille inférieure à 300 nm. Pour les expériences avec le chlorure de sodium, un flux de particules monodispersé a pu être obtenu en plaçant Le DMA (analyseur de mobilité électrique) en aval de l'atomiseur.

Dispositif expérimental pour l'imagerie spectrale et l'analyse LIBS

Les particules générées sont introduites dans une cellule d'analyse à l'intérieur de laquelle un plasma est créé par un laser délivrant des impulsions d'énergie 150 mJ et d'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 fondue de 35mm montée sur une face de la cellule d'analyse (dite face d'entrée). La partie du faisceau laser non absorbée par le plasma traverse la cellule jusqu'au hublot de sortie avant d'être arrêtée par un dispositif stoppeur de faisceau. Un troisième hublot monté sur une face perpendiculaire aux deux autres permet de collecter la lumière émise par le plasma pour les expériences d'imagerie et l'analyse LIBS dans une direction perpendiculaire à l'axe du faisceau laser. Une caméra CCD intensifiée équipée d'un objectif Nikon (50 cm de focale) monté sur anneaux d'extension a permis d'enregistrer les images du plasma avec un grandissement de 3/2. Un filtre interférentiel centré sur la raie du doublet du sodium (588.9 nm) a été utilisé pour l'imagerie spectrale. Le signal LIBS a été collecté avec une lentille de 50 mm de focale. L'image du plasma sur l'entrée de la fibre optique a été réalisée avec un agrandissement de 1/3. La fibre est reliée à un spectromètre équipé d'une caméra identique à celle utilisée pour l'imagerie.

Résultats

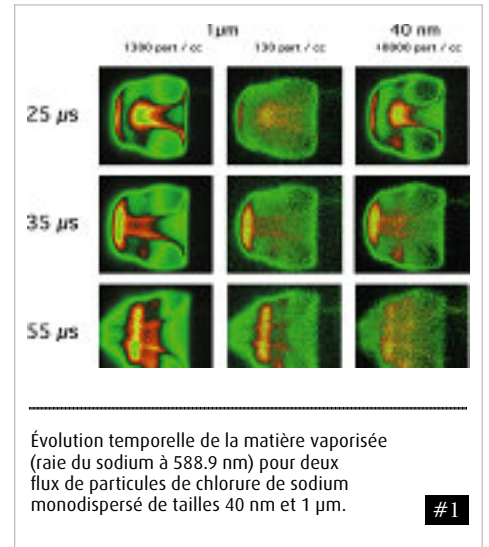
Imagerie spectrale

Des expériences d'imagerie spectrale résolue en temps ont été réalisées afin de détecter d'éventuels effets de tailles lors de la vaporisation de particules dans un plasma induit par laser.

La première série a été obtenue lors de la vaporisation de particules de 40 nm avec des concentrations en nombre et en masse de 50 000 particules/cm³ et 3,7 µg/m³ respectivement. Les deux autres séries ont été enregistrées pour des flux de particules de 1 µm de diamètre avec des concentrations en masse de 150 et 1 500 µg/m³ correspondant à des concentrations en nombre de 130 et 1300 particules/cm³ respectivement.

Afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, ces images ont été obtenues en accumulant le signal à partir de plusieurs claquages plasma soit 100 et 200 respectivement lors de la vaporisation de particules de 1 µm et 40 nm. Une série d'images supplémentaire obtenue lors des claquages lasers, sans présence de particules, a été enregistrée avec les mêmes paramètres expérimentaux.

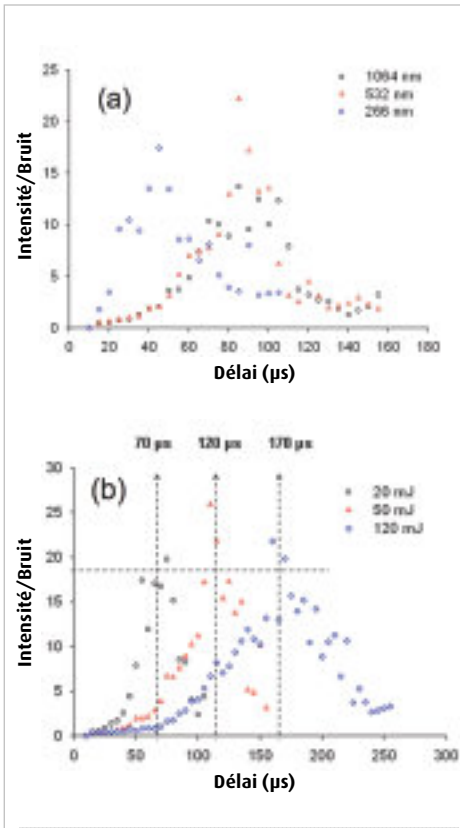
Les images spectrales représentant l'évolution de la matière vaporisée dans le plasma induit par laser en fonction du temps ont été obtenues en soustrayant les images enregistrées sans particules des images enregistrées avec particules (figure 1). Un premier examen de ces images permet de remarquer que la répartition spatio-temporelle de la matière vaporisée est quasiment identique quelles que soient les tailles des particules. Elles révèlent également que l'émergence de la matière vaporisée survient à un délai relativement long (15 µs) comparé à d'autres applications LIBS (où le signal apparaît pour des délais de 1 µs), le délai étant identique quelle que soit la taille des particules. L'analyse des images a également révélé que le plasma est très stable aux énergies utilisées, point très important pour les mesures analytiques. Enfin, ces images montrent que la matière vaporisée se répartit essentiellement le long de l'axe de symétrie du plasma. C'est sur cette zone que la fibre optique a été pointée. Une analyse plus poussée de la collection par fibre (basée sur les résultats d'imagerie) a été réalisée [Amodeo, 2008].



Évolution temporelle de la matière vaporisée (raie du sodium à 588.9 nm) pour deux flux de particules de chlorure de sodium monodispersé de tailles 40 nm et 1 µm.

Conditions expérimentales (figure 1)		
Milieu	air à pression atmosphérique	
Délais *	< 20 µs	> 20 µs
Temps d'exposition	1µs	3µs

* Délais : temps écoulé entre le début du tir laser et le déclenchement de l'enregistrement par la caméra ICCD en microsecondes.



Évolution temporelle du signal LIBS (raie du cuivre à 324 nm) (a) pour trois longueurs d'onde laser différentes, $E_{\text{laser}} = 120 \text{ mJ}$, et (b) pour trois énergies laser différentes, gaz ambiant argon et $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Chaque point correspond à un spectre enregistré à un délai donné avec un temps d'exposition de 500 ns, chaque spectre étant le résultat de l'enregistrement de 800 tirs laser.

#2

Conditions expérimentales (figure 2)	
Nature des flux de particules	aluminium
Tailles	inférieures à 200 nm
Concentrations	1,5 mg/m ³ milieu air, argon ou azote
Énergie laser	20, 50 ou 120 mJ
Longueur d'onde laser	266, 532 ou 1064 nm
Temps d'exposition	500 ns

Étude paramétrique du plasma

Des études précédentes ont montré l'indépendance du signal LIBS avec la taille, la concentration en nombre et la concentration en masse des particules analysées pour des tailles s'échelonnant de 40 à 500 nm, des concentrations en nombre et en masse jusqu'à au moins 10 000 particules/cm³ et 1,5 mg/m³ respectivement. Pour optimiser les résultats LIBS, d'autres expériences ont été réalisées afin d'étudier la réponse en fonction du gaz ambiant, de la longueur d'onde et de l'énergie du faisceau laser.

Un flux polydispersé de particules d'aluminium a été produit à l'aide du générateur à étincelles. Les courbes présentées sur la figure 2 mettent en évidence que les délais correspondant au maximum des intensités LIBS se décalent vers des valeurs plus hautes lorsque la longueur d'onde passe de 266 à 1064 nm et lorsque l'énergie laser augmente. Le même phénomène a été observé en changeant le gaz vecteur et en passant de l'air à l'argon. Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, la température du plasma correspondant aux maxima d'intensité LIBS, pour les trois différents délais a été calculée à partir des raies d'argon lorsque l'énergie laser a été augmentée. La température trouvée pour les trois différents délais s'est avérée identique, un effet déjà souligné par Carranza et Hahn. L'évolution temporelle du signal LIBS a été étudiée aussi en fonction de la nature de l'élément chimique qui compose les nanoparticules.

Les maxima d'intensité LIBS apparaissent ici encore pour des délais distincts. Une simulation de la cinétique du plasma, reposant sur une modélisation à l'équilibre Thermodynamique Local (ETL) a été réalisée pour ces mêmes éléments. Il est apparu une très bonne concordance entre les évolutions expérimentales et simulées. De plus, les courbes ont mis en évidence que chaque élément rayonne à une température préférentielle. Statistiquement, les particules sont vaporisées en majorité par le plasma et non pas directement par le laser. Ainsi, le changement de paramètres tel que le gaz ambiant, la longueur d'onde ou l'énergie du laser influencent l'évolution de la température du plasma. Par exemple, lorsque l'énergie du laser augmente, le volume du plasma augmente. La vitesse de

refroidissement du plasma est donc plus lente et la température du plasma correspondant à la température préférentielle d'émission de l'élément composant les particules vaporisées est donc plus longue à atteindre. Le délai correspondant au maximum d'intensité LIBS s'en trouve donc rallongé.

Le plasma induit par laser est un phénomène transitoire et la fenêtre temporelle d'enregistrement du signal LIBS doit être convenablement choisie. Ces évolutions sont donc très importantes à prendre en compte pour choisir les délais et temps d'exposition adéquats lors de l'analyse LIBS de particules dans un gaz. L'enregistrement se fera avec un meilleur rapport signal sur fond et les meilleures limites de détection seront obtenues.

Résultats analytiques

À partir des résultats obtenus précédemment, l'enregistrement des spectres a pu être optimisé spatialement et temporellement pour des nanoparticules de différentes natures chimiques. Les résultats présentés dans le tableau 1 ont été obtenus avec des flux de nanoparticules, en mode polydispersé, de diamètre médian d'environ 50 nm et de natures chimiques diverses. À une longueur d'onde laser de 1064 nm et une énergie de 120 mJ, le délai a été adapté en fonction de l'élément chimique, pour un temps d'exposition de 100 µs. Les valeurs limites d'exposition ont été obtenues à partir de valeurs recommandées par l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) et HSL (Health and Safety Laboratory, Grande-Bretagne). Les limites de détection obtenues sont inférieures à celles préconisées par l'INRS ou HSL.

Il n'existe pas de valeurs limites d'exposition correspondant aux nanoparticules. Bien que ces résultats soient encourageants, les limites d'exposition vont probablement être révisées à la baisse dans les années à venir. Les limites de détection du dispositif LIBS et la répétabilité (RSD) inférieure à 25 % de ces expériences pourraient encore être améliorées.

Conclusion et perspectives

Les expériences réalisées ici ont permis d'étudier les potentialités de la technique LIBS pour la surveillance des procédés de production et la dépendance du signal LIBS en fonction de paramètres tels que la nature du gaz ambiant,

la longueur d'onde et l'énergie laser. Des expériences d'imagerie spectrale ont permis d'optimiser l'analyse de la distribution de la matière vaporisée à l'intérieur du plasma induit par laser. La vitesse de refroidissement du plasma est influencée par un changement de ces paramètres. Dès lors, comme les éléments qui constituent les nanoparticules vaporisées dans le plasma ont un maximum d'émission LIBS pour une température donnée, le maximum d'intensité sera d'autant plus long à atteindre que le plasma se refroidira lentement. La cinétique du signal LIBS et donc le délai correspondant au maximum d'intensité peuvent être différents selon les paramètres étudiés. Le plasma induit par laser ayant un caractère transitoire, la détermination des paramètres d'enregistrement temporels est très important pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit. Enfin, suite à ces optimisations, les premières limites de détection ont été évaluées. Elles sont inférieures dans bien des cas aux valeurs limites d'exposition couramment trouvées (Amodeo, 2008). Cependant, le caractère ultrafin des particules n'étant pas pris en compte dans ces limites d'exposition, ces

Nature des flux de particules	Concentration minimum détectée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Limite d'exposition ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (durée de 8 h)	Substances
Al	560	4 000	poussière
Cu	80	200	vapeurs, fumées
		1 000	poussières
Ti	430	4 000	respirable, TiO_2
Ca	10	4 000	respirable
Mg	10	4 000	fumées et poussières
Na	2	-	-
Cd	500	30	poussières
Cr	50	500	-
Fe	310	5 000	fumées
Ni	250	100	-
Si	100	4 000	poussières

Tableau 1 : Limites de détection LIBS (Amodeo, 2008).

dernières seront donc probablement révisées à la baisse dans les années à venir. Les limites de détection pourraient encore être améliorées en optimisant la collection ou en affinant le traitement de données. Il pourrait également être envisagé de collecter les nanoparticules sur un substrat et de les analyser à intervalle de temps régulier. Cette méthode, semi-temps réel, adéquate dans le cadre du risque chronique pourrait permettre d'améliorer grandement les limites de détection.

ABSTRACT

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) has been employed to detect sodium chloride and metallic particles with sizes ranging from 40 nm up to 1 μm produced by two different particle generators. The LIBS technique combined with a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) was evaluated as a potential candidate for workplace surveillance in industries producing nanoparticle-based materials. Though research is still currently underway to secure nanoparticle production processes, the risk of accidental release is not to be neglected. Consequently, there is an urgent need for the manufacturers to have at their command a tool enabling leak detection *in situ* and in real time so as to protect workers from potential exposure.

In this context, experiments dedicated to laser-induced plasma particle interaction were performed. To begin with, spectral images of the laser-induced plasma vaporizing particles were recorded to visualize the spatio-temporal evolution of the atomized matter and to infer the best configuration for plasma light collection, taking into account our experimental set-up specificity. Then, on this basis, time-resolved spectroscopic measurements were performed to make a first assumption of the LIBS potentialities. The influence on the LIBS signal of parameters such as chemical nature of particles, their concentrations, laser wavelength, laser energy, kind of background gas was investigated and temporal optimization of the LIBS signal recording settings was achieved. Eventually, repeatability and limits of detection were assessed and discussed.

RÉFÉRENCES

- Rosser S., De la Mora J., 2005. Vienna-Type DMA of High Resolution and High Flow Rate. *Aerosol Science and Technology*, 39, 1191-1200.
- Carranza J.E., Hahn D.W. Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B* 57 (2002) 779-790.
- Amodeo T. Caractérisation de l'interaction d'aérosols avec un plasma induit par laser : application à la métrologie de nanoparticules manufacturées. Thèse de doctorat en physique soutenue sur invitation le 8 octobre 2008.
- Amodeo T., Dutouquet C., Tenegal F., Guizard B., Maskrot H., Le Bihan O., Fréjafon E. On-line monitoring of composite nanoparticles synthesized in a pre-industrial laser pyrolysis reactor using LIBS, *Spectrochimica Acta Part B* vol 63, N°10, p1183 (2008).
- Fréjafon E., Amodeo T., Dutouquet C., Dépôt de Brevet LIBS : N° 08 57147 *Procédé de mesure en ligne de la composition de nanoparticules* Réf. : 1H186130 0001FR BN/BED/IB.
- Amodeo T., Dutouquet C., Le Bihan O., Fréjafon E. 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, *Spectrochimica Acta Part B*, accepted 30 July 2009, available online. doi:10.1016/j.sab.2009.07.031