

## Caractérisation in situ de la surface des aérosols fins et ultrafins

Christian GEORGE<sup>1</sup>, Barbara D'ANNA<sup>1</sup>, V. MICHAUD<sup>2</sup>, Karine SELIGRI<sup>2</sup>, Paolo LAJ<sup>2</sup>, F. MICHAUD<sup>3</sup>, Alain MIFFRE<sup>3</sup> et Patrick RAIROUX<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Université de Lyon, Lyon, F-69626, France ; université Lyon 1, Lyon, F-69626, France ; CNRS, IRCELYON, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, Villeurbanne, F-69626, France

<sup>2</sup> Université Blaise Pascal, CNRS, LaMP, Laboratoire de Météorologie Physique, Clermont-Ferrand

<sup>3</sup> Université de Lyon, Lyon, F-69626, France ; université Lyon 1, Lyon, F-69626, France ; CNRS, LASIM, IRCELYON, Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, Villeurbanne, F-69626, France

Les aérosols sont au cœur de nombreux débats liés à l'impact de la pollution de l'air sur la santé humaine. En particulier, un certain nombre de travaux récents tendent à démontrer les limitations de la législation actuelle qui a pour objectif le suivi de la masse des aérosols en tant qu'indicateur du lien entre teneur et impact. Ainsi, il s'avèrera nécessaire dans un futur proche de pouvoir également être en mesure d'analyser d'autres paramètres.

La surface des aérosols est désormais reconnue comme étant potentiellement un élément crucial pouvant gouverner l'impact sanitaire des aérosols et en particulier celui des particules fines et ultrafines. Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de méthodes directes et simples d'emploi permettant de mesurer, de manière routinière, la teneur en surface particulaire par unité de volume de la phase gazeuse. Or ceci introduit et/ou va introduire de sérieuses limitations quant à notre habilité à établir un lien entre aérosols et impact sanitaire. C'est pourquoi, notre objectif était d'établir une méthodologie permettant un tel suivi routinier. Un tel développement est désormais possible du fait de récents progrès technologiques et scientifiques liés aux méthodes optiques pouvant être appliquées à de telle question.

Ainsi notre objectif était d'établir les bases scientifiques et techniques d'une méthode de mesure in situ et en temps réel de la surface exposée par des aérosols.

L'avancement de ce projet sera présenté.

## 1. Introduction

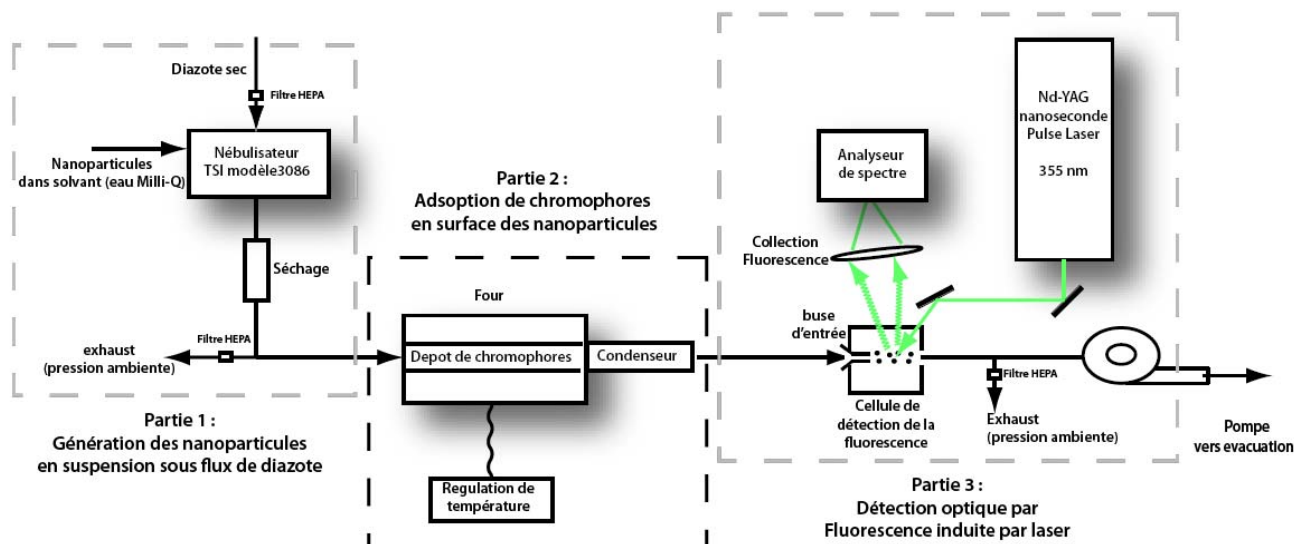
Lieu privilégié des réactions physico-chimiques se produisant dans l'atmosphère, la surface des nanoparticules est un paramètre susceptible de gouverner l'impact sanitaire des nanoparticules atmosphériques particulièrement intéressant à mesurer. L'hétérogénéité de surface des nanoparticules atmosphériques, liée notamment à la présence de nombreuses substances organiques complexes, rend la caractérisation de la section efficace d'adsorption des aérosols atmosphériques particulièrement difficile. Il existe ainsi un intérêt à développer des méthodes de mesure du paramètre surface des nanoparticules, in situ et en temps réel, dans des conditions proches des conditions atmosphériques réelles. La grandeur à estimer n'est pas la surface géométrique des nanoparticules mais leur surface effective de réaction qui dépend de leur forme, de leur structure et qui peut dépasser leur surface géométrique d'un facteur de l'ordre de deux.

On se propose dans cet article de présenter les travaux de recherche menés au laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM) portant sur le développement et la validation d'une méthode de mesure optique de la surface exposée par des nanoparticules d'intérêt atmosphérique. L'approche adoptée est analogue à la méthode développée par S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller (isotherme B.E.T, [1]) pour caractériser l'adsorption de surface multi-couche et en déduire une mesure de la surface de l'échantillon étudié. L'intérêt d'une méthode analogue à la méthode B.E.T. est de pouvoir ainsi réaliser une mesure dans des conditions thermodynamiques proches des conditions atmosphériques réelles. La méthode optique développée au LASIM dans le cadre de ce projet A.N.R. consiste à déposer un chromophore à la surface des nanoparticules étudiées, de manière à rendre le nano-objet étudié optiquement sensible, c'est-à-dire détectable par fluorescence induite par laser. Notre choix d'une méthode de détection optique résulte de son caractère non intrusif et de sa très grande sensibilité, pouvant aller jusqu'au comptage photonique. Les travaux que nous présentons ici montrent la faisabilité de cette approche où l'on considère des particules de taille déterminées.

Le papier est organisé comme suit : nous commençons par présenter le dispositif expérimental permettant la génération de nanoparticules, puis, à la suite d'un dépôt de chromophore, la détection optique de leur fluorescence induite par laser. Les résultats obtenus sont ensuite présentés et discutés de manière détaillée. Une dernière partie dresse un bilan des travaux effectués et présente les perspectives envisagées.

## 2. Dispositif expérimental

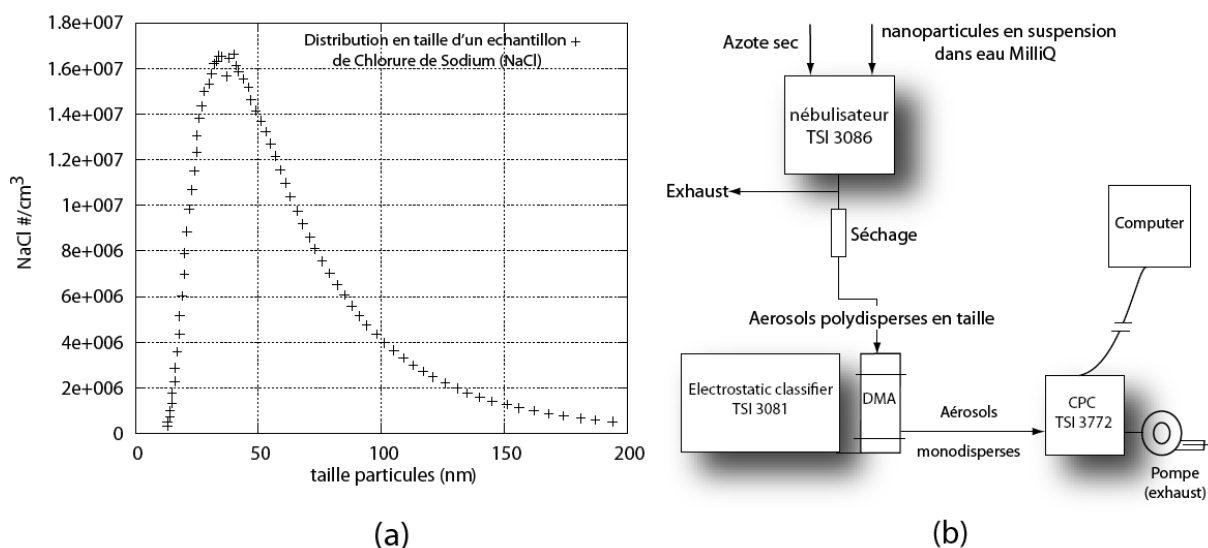
La figure 1 présente un schéma du dispositif expérimental réalisé, qui comprend trois parties essentielles : la génération des nanoparticules, l'adsorption de chromophore à la surface de ces nanoparticules et la détection optique de ces nanoparticules.



**Fig. 1** Schéma du dispositif expérimental, comprenant trois parties essentielles : la génération des nanoparticules, l'adsorption d'un chromophore à la surface de ces nanoparticules et leur détection optique par fluorescence induite par laser. Un schéma plus détaillé de la technique de détection de fluorescence est donné par la suite Fig 4.

### a. Génération de nanoparticules

Le dispositif de génération des nanoparticules comprend un pulvérisateur ou nébulisateur (TSI 3086) fonctionnant selon la théorie de l'impaction sous l'action d'un flux d'azote purifié de plusieurs psi, typiquement 20. Avant d'être disposées dans l'atomiseur, les nanoparticules sont préalablement diluées dans de l'eau milli-Q avec un rapport de dilution de 1 pour 10 000, puis placées pendant quelques dizaines de secondes dans un bain à ultra-sons pour minimiser la formation d'agrégats. En sortie de l'atomiseur, les particules, humides, sont séchées à l'aide d'une colonne desséchante de 1 mètre de long. Nous avons ainsi généré des nanoparticules de taille et de composition chimique variable : des particules de chlorure de sodium (sel), des billes de polystyrènes sphériques calibrées en taille (100 nm), rendues fluorescentes par l'adjonction interne d'un colorant (Duke Scientific), ou encore des billes de polystyrène sphériques calibrées en taille (PSL, 80, 150 ou 200 nm), et non fluorescentes (Duke Scientific). Les conduites assurant le transport de ces nanoparticules ont été choisies pour minimiser leur dépôt électrostatique ainsi que l'adsorption du gaz porteur sur les parois de la conduite. Pour des questions sanitaires, une attention particulière a été portée à la filtration des particules ambiantes et au rejet des fluides en circulation dans les pompes nécessaires à l'expérience. Les particules ainsi générées sont ensuite analysées au moyen d'un analyseur à mobilité différentielle (DMA, Société TSI 3081) muni d'un compteur optique de particules par condensation (CPC, société TSI 3772). La figure 2 présente un exemple de distribution de taille obtenu en dissolvant 1 mg de sel NaCl dans 1 litre d'eau milli-Q.



**Fig. 2 (a)** Exemple de distribution de taille des nanoparticules générées dans le cas de particules de chlorure de sodium (sel). **(b)** La distribution de taille est obtenue en plaçant l'ensemble DMA (tri en taille) et CPC (comptage de nanoparticules) dans la configuration SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) permettant le tracé de la distribution de taille des nanoparticules à analyser.

## b. Adsorption du chromophore à la surface des nanoparticules générées

L'originalité de la méthode optique proposée réside dans l'adsorption d'un chromophore à la surface des nanoparticules de manière à les rendre sensibles à la détection optique par fluorescence induite par laser. Le choix de chromophore a été effectué en respectant plusieurs critères : faible tension de vapeur sur une gamme étendue de température, propriétés de fluorescence, sécurité sanitaire. Le chromophore ainsi choisi est la coumarine acide-3-carboxylique dont le point de fusion est à 170°C.

Le dépôt du chromophore est effectué à pression ambiante en créant une vapeur de chromophore par rayonnement thermique. Notre système de chauffage est équipé d'une sonde de température, reliée à un système de régulation, capable d'assurer une précision inférieure au degré Kelvin. En sortie du système de chauffage, des extrémités refroidies assurent la condensation de la vapeur de chromophore et son dépôt à la surface des nanoparticules étudiées. La pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}$  de la coumarine en fonction de sa température  $T$  est donnée par la loi d'Antoine :

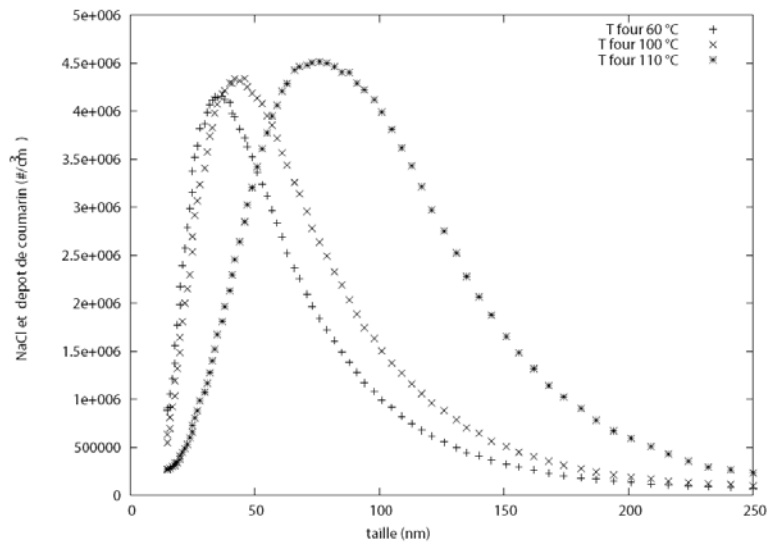
$$\text{Log}(P_{\text{sat}} \text{ (bars)}) = A - B / (T(\text{K}) + C)$$

Les coefficients  $A$ ,  $B$ ,  $C$  sont où  $A = 5,32$ ,  $B = 2\,797,23$  et  $C = -37,54$  dans le cas de la coumarine usuel et pour des températures comprises entre 379 et 564 Kelvins [2]. Ces données sont indicatives et sont utilisées pour une première évaluation de notre méthode. Des données thermochimiques spécifiques au chromophore utilisé seront nécessaires pour une évaluation quantitative des courbes BET issues de notre approche.

La faible tension de vapeur de l'ordre de  $10^2$  Pa permet à partir de quelques centaines de milligrammes de coumarine de réaliser les expériences proposées. La présence effective de chromophore à la surface des nanoparticules est contrôlée en mesurant la distribution de taille des nanoparticules générées, à l'aide du dispositif d'analyse décrit ci-dessus (DMA, CPC) fonctionnant en configuration SMPS.

La figure 3 montre l'évolution de la taille des particules pour différentes températures de vapeur des chromophores, mesurées par le système SMPS. L'étude BET sur ces particules est alors

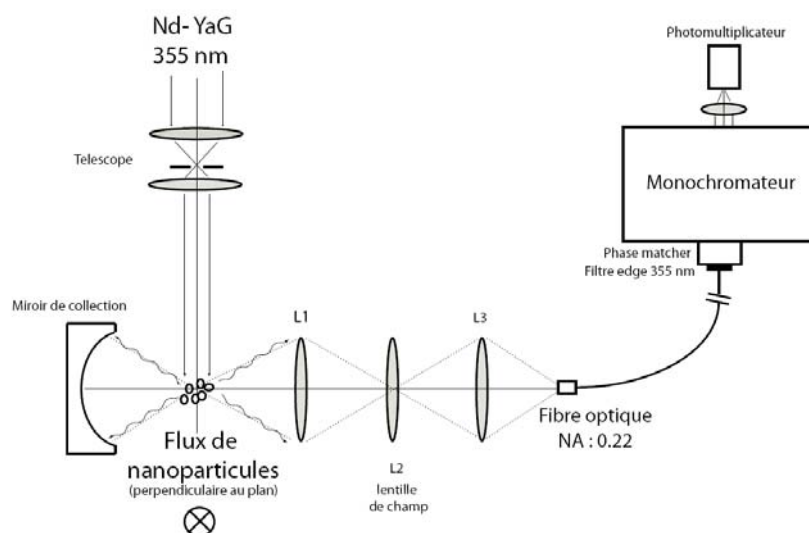
réalisée sur une taille spécifique, mono dispersée, de la distribution de particules générées. Cette sélection est réalisée au moyen du DMA monté en série à la sortie du système de génération des particules.



**Fig. 3** Variation de la distribution de taille des particules lors du processus de dépôt de chromophores à la surface de particules de NaCl en fonction de la température de vapeur de la coumarin. Température donnée par la température de four de vaporisation.

### c. Détection optique des nanoparticules par fluorescence induite par laser

Nous avons construit un détecteur capable de détecter optiquement les nanoparticules générées, basé sur la technique de fluorescence induite par laser. Schématisé sur la figure 4, ce détecteur comprend un système d'excitation laser, une optique de collection des photons de fluorescence et un système de détection optoélectronique des photons de fluorescence collectés. Chacun des éléments optiques a été optimisé puis validé. Par exemple, la collection des photons a été vérifiée numériquement par un programme de simulation sous Maple [3], et testée expérimentalement en utilisant de la coumarin en phase liquide, puis par atomisation de billes des polystyrènes sphériques et fluorescentes présentées au paragraphe 2.a. La source laser d'excitation de la fluorescence correspond à la troisième harmonique d'un laser Nd:YAG pulsé nanoseconde (Continuum, Surelite II). Le dispositif de collecte des photons comprend outre le système d'imagerie classique (montage 4f), un miroir asphérique et une lentille de champ afin d'améliorer l'efficacité de collection. Des filtres optiques passe-haut à 355 nm sont destinés à minimiser la collection des photons de pompe de longueur d'onde 355 nm. La détection optoélectronique est réalisée au moyen d'un monochromateur et d'un photomultiplicateur. Chaque signal de fluorescence est un signal moyenné sur 512 acquisitions, une acquisition consistant en la réponse optique à un pulse d'excitation laser à 355 nm.



**Fig. 4** Détecteur optique de fluorescence induite par laser. Après excitation à 355 nm, les photons de fluorescence, émis de manière isotrope, sont collectés à l'aide du miroir asphérique et du système de trois lentilles (L1), (L2), (L3), avant leur détection optoélectronique.

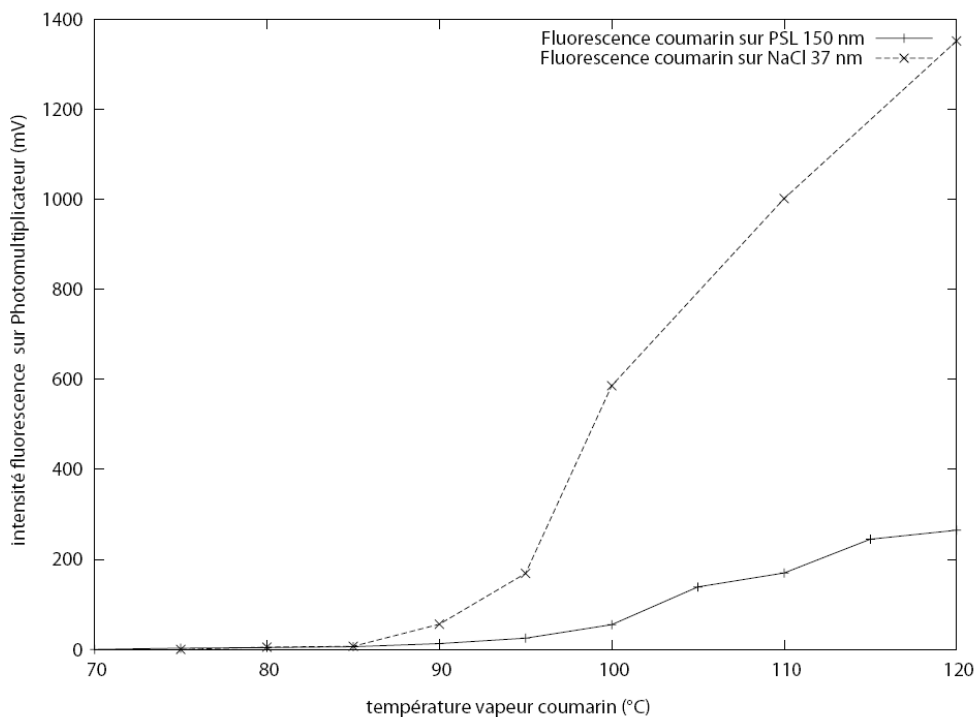
### 3. Résultats expérimentaux, discussions

Le dispositif expérimental proposé a permis d'observer la fluorescence de billes de polystyrène de taille variable rendues fluorescentes par adjonction d'un colorant interne et ce alors même que ces particules sont en suspension sous flux d'azote, dans des conditions de température et de pression proches des conditions atmosphériques réelles. Des énergies laser très faibles ont permis de détecter optiquement la fluorescence de particules de taille inférieure à 100 nm avec un rapport signal à bruit très correct, bien souvent supérieur à 10 pour 1. L'utilisation de billes sphériques, calibrées en taille, et fluorescentes, a ainsi permis de valider la réalisation du détecteur de fluorescence induite par laser dont une optimisation a ainsi pu être réalisée.

Le détecteur de fluorescence induite par laser ayant été validé expérimentalement, la seconde phase du projet a consisté à coupler l'approche physico-chimique (génération des nanoparticules, adjonction d'un dépôt de chromophores à leur surface), à l'approche optique, fondée sur la détection optique par fluorescence induite par laser. Plusieurs expériences ont été réalisées mettant en jeu différents composés chimiques : des particules de sel ou encore des billes de polystyrène sphériques et calibrées en taille. Nous présentons ici les résultats obtenus avec des particules de sel et de polystyrène calibré à 150 nm, un tri en taille est alors réalisé à l'aide du D.M.A. dans le but d'obtenir un flux de particules mono-disperse.

La figure 5 présente l'évolution du signal de fluorescence obtenu en fonction de la température de la vapeur de coumarin. Une mesure systématique du « zéro » ; consistant en une réalisation expérimentale dans les mêmes conditions thermodynamique mais en absence de centre de croissance ne permet pas de déceler des signaux optiques au dessus du bruit de détection. Cette procédure montre que le processus de condensation permet d'éliminer la phase vapeur résiduelle de chromophores. Ainsi les courbes présentées dans la figure 5 suivent manifestement un phénomène de croissance des particules par condensation. La mesure optique de la croissance de la taille est actuellement accessible qu'à partir d'une température de vaporisation de 70°. A cette température la mesure par SMPS ne montre pas une augmentation sensible de taille des particules par rapport à la taille mesurée à la température ambiante. Cela ne permet pas de déduire que l'on est sensible au processus d'adsorption monocouche. La morphologie d'adsorption des chromophores sur les particules est un aspect qui limite une telle déduction. D'autre part, on peut remarquer plusieurs phases de croissance délimitées par la variation du gradient de l'intensité de

la fluorescence. On remarque que ce changement se produit lorsque la température de vaporisation des chromophores dépasse la valeur de 100°C. L'interprétation de changement de processus de croissance n'est pas aisée dans l'état actuel de nos investigations : plusieurs phénomènes congruents peuvent être possibles : un changement d'état de la coumarine à l'intérieur du four (présence d'une phase liquide), changement du processus d'adsorption des molécules de coumarine à la surface des particules. Processus de quenching de la fluorescence de la coumarine (auto-quenching) dû à l'apparition d'une phase condensée de type solide.



**Fig. 5** Fluorescence induite par laser en fonction de la température de la vapeur de coumarine sur un échantillon de Chlorure de Sodium trié en taille à 37 nm, et de billes de polystyrène (PSL) triées en taille à 150 nm, au moyen du D.M.A. A la sortie du D.M.A des concentrations typiquement de l'ordre de  $10^7$  particules/cc de NaCl, et de l'ordre de  $10^5$  particules/cc de PSL, ce qui explique la différence de l'amplitude de fluorescence observée entre des 2 courbes.

En présence de billes de polystyrène (PSL), l'analyse précédente a été plus délicate à développer. En effet, la présence de surfactant, destinée à stabiliser les particules de faible taille et à prévenir leur agrégation, influence de manière non négligeable le processus de nébulisation à la base de l'atomisation des billes de PSL [4]. Nous envisageons de minimiser le rôle du surfactant en développant des méthodes de type ion – échange comme proposé dans l'article [4].

#### 4. Conclusion et perspectives

L'expérience CASISURF a connu au cours de ces deux dernières années un fort développement expérimental tant sur le plan de la génération des nanoparticules, de l'utilisation de dispositifs d'analyse de leur taille (SMPS) que de l'adsorption du chromophore. La construction puis la validation expérimentale d'un détecteur de fluorescence induite par laser a été un point majeur des travaux d'optique menés au LASIM. La combinaison de l'approche chimique et de l'approche optique est en cours de finalisation. Les premiers signaux de fluorescence induite par laser obtenus après adsorption de chromophores à la surface du nano-objet étudié sont très prometteurs. Ce travail demande ainsi à être poursuivi dans le but d'en déduire la surface spécifique des nanoparticules étudiées. A cette fin la limite de détection optique devra être affinée

pour permettre une mesure de fluorescence à de plus faible températures du gaz de chromophores et donc à de très faible pression partielle. Ceci devrait permettre d'approcher le phénomène d'adsorption sur une monocouche. D'autre part, l'accès aux constantes thermochimiques (paramètres de la relation d'Antoine) est nécessaire pour accéder à une évaluation quantitative de la surface effective. De telles données ne sont pas accessibles et leur mesure selon une approche optique basée sur le schéma actuelle est envisagée.

Pour conclure, le schéma proposé basé sur un approche optique et de spectroscopie de masse montre que l'accès à la mesure de la surface effective des particules de tailles nanométriques est rendue possible et ceci en exploitant d'une part la théorie BET et surtout en réalisant cette mesure dans des conditions thermodynamiques proches des conditions atmosphériques.

### Références bibliographiques

[1] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, J.Am. Soc., **60**, 309, (1938).

[2] D.R. Stull, Vapor pressure of pure substances organic compounds, Ind. Eng. Chem., **39**, 517-540, 1947.

Sabbah, R.; El Watik, L., Thermodynamic study of anthrone, coumarin and phenazine, J. Therm. Anal., **38**, 803-809,1992.

[3] Fluorescence induite par laser de nanoparticules diélectriques, E. Pertreux, A. Miffre et P. Rairoux, stage de Licence de Physique, L3 ENS Lyon, 2009.

[

[4] J. Vasiliou, An evaluation of a scanning mobility particle sizer with NIST traceable particle size standards, Duke Scientific Corporation, Technical Note-012A, october 2004.