

Caractérisation physique et chimique des nanoparticules



J. Yon

*CORIA (CNRS UMR 6614 – Université et INSA de Rouen),
76801 BP-12, Saint Etienne du Rouvray, France*

IRSN

F.-X. Ouf

*Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire,
B.P. 68 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

Objectifs du cours

Décrire le comportement physicochimique des **nanoparticules à l'émission**, en amont de tout procédé de réactivité, de vieillissement et de transport atmosphérique.

Etant donné les phénomènes d'agitation thermique existants, une partie importante concernera la caractérisation des **agrégats** de nanoparticules.

Partie 1 : Métrologie des nanoparticules

Partie 2 : Caractérisation des particules de suie

Première partie du cours : Métrologie des nanoparticules

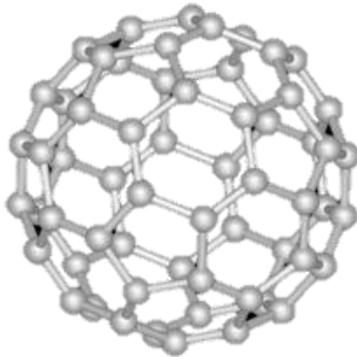
Définition d'un aérosol de nanoparticules

AEROSOL (1920, SCHMAUSS) :

“SOLIDS OR LIQUIDS PARTICLES (OR TOGETHER) IN SUSPENSION IN A GAS WITH A NEGLIGIBLE SETTLING VELOCITY”

Nanoparticule (norme ISO TS/27687 - 2008) :

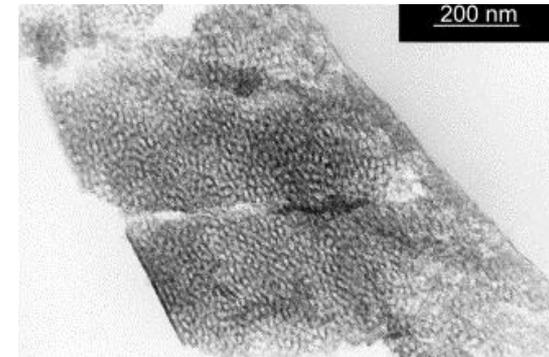
“un assemblage d'atomes dont au moins une des dimensions se situe à l'échelle nanométrique” c'est à dire $< 100 \text{ nm}$



Fullerènes :
 $3D < 100 \text{ nm}$



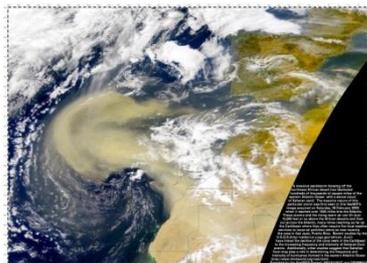
Nanotubes :
 $2D < 100 \text{ nm}$



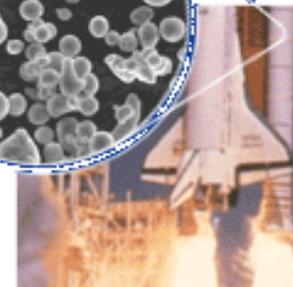
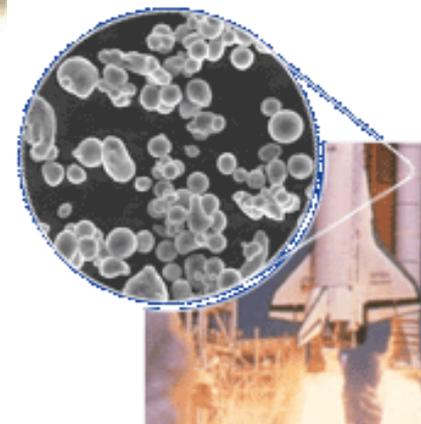
Films minces :
 $1D < 100 \text{ nm}$

Origine des aérosols de nanoparticules

Naturelle

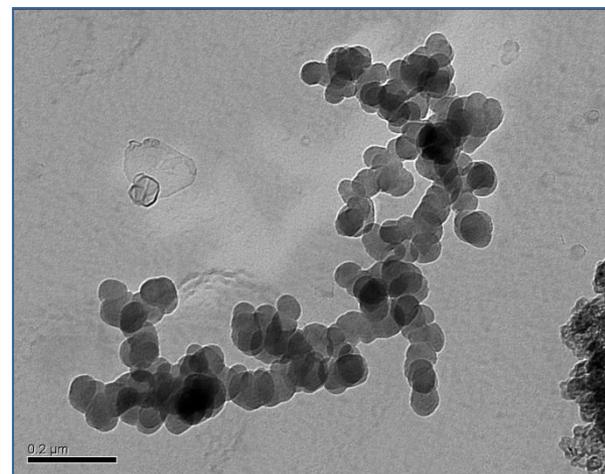


Anthropique

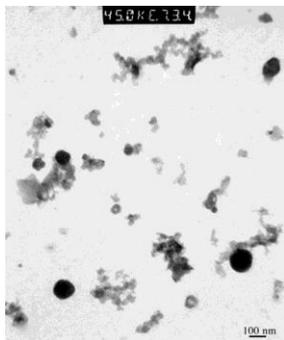


Origine des aérosols de nanoparticules

Nano-aérosols de combustion

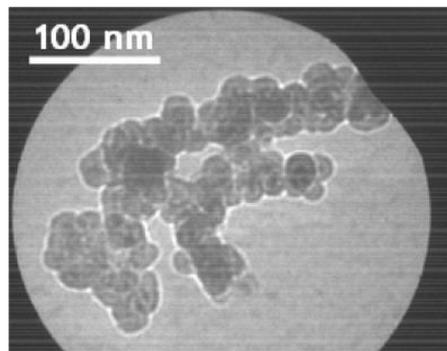


Exemples d'aérosols de nanoparticules

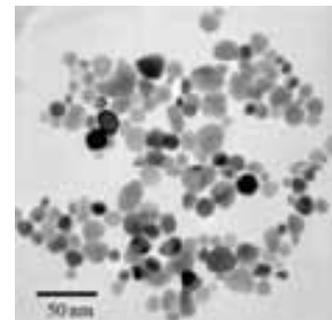


Miller, NIOSH, 2006

transport (D. Delhaye)

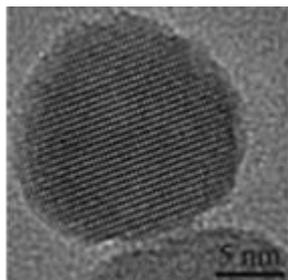


combustion, ablation (P. Dewalle)

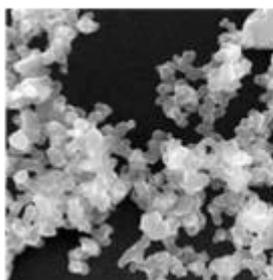


<http://www.advancednanotechnology.com/>

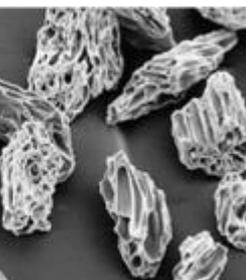
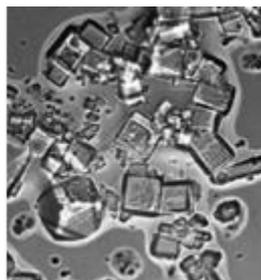
nano-matériaux (S. Bau)



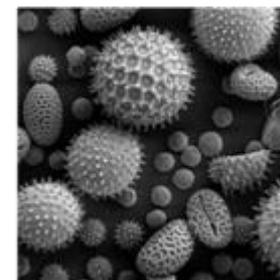
Fe3O4,



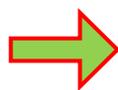
Suies, NaCl marin,



Volcan,



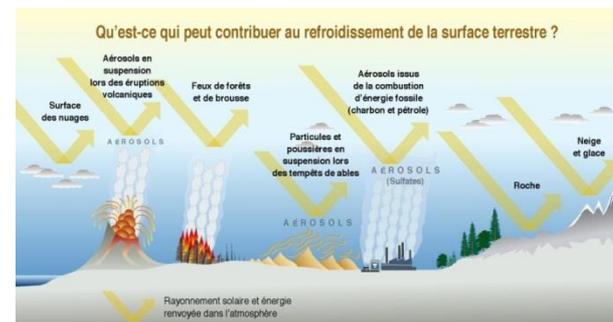
Pollen



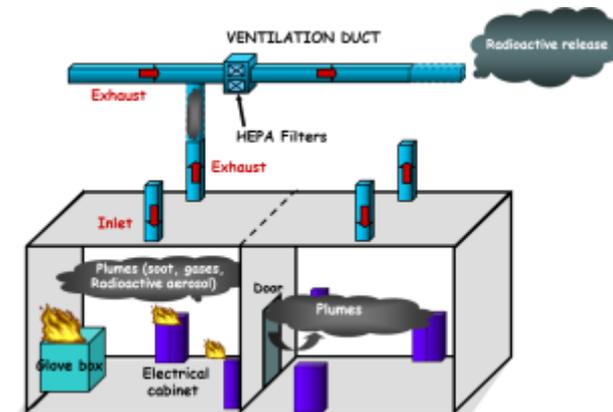
Morphologie rarement sphérique, souvent agglomérée

Impacts / Enjeux

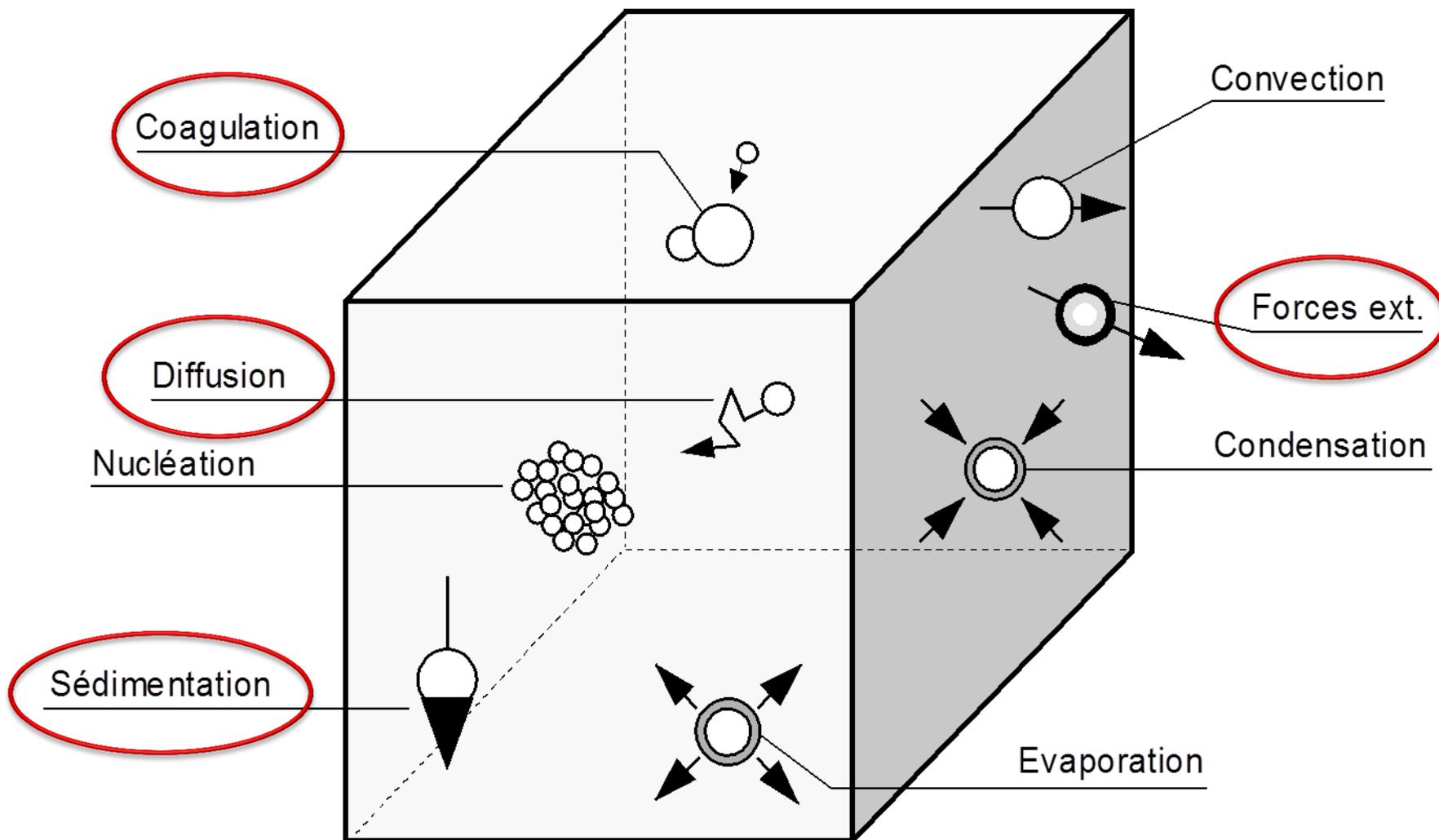
- **Climatique** ; Forçage radiatif, formation de cirrus, fonte des glaciers...
- **Sanitaire** : ingestion respiratoire (particules fines, amiante...), cutanée (TIO2 dans les cosmétiques et crèmes solaires ...).
Quel impact sur la santé ?
Nano-traceurs (lute contre le cancer...)
- **Fabrication de nanomatériaux** (production de poudres, revêtements, panneaux solaires...)
- **Rejets industriels / Risque incendie** :
Contrôle des émissions particulaire à la production (abrasion, synthèse), au feu, risque de pollution (dispersion des contaminant nucléaire...)



Sources: Radiative forcing of climate change: the 1994 report of the scientific assessment working group of IPCC, summary for policymakers, WMO, UNEP, L.D. Danny Harvey, Climate and global environmental change, Prentice Hall, Pearson Education, Harlow, United Kingdom, 2000.



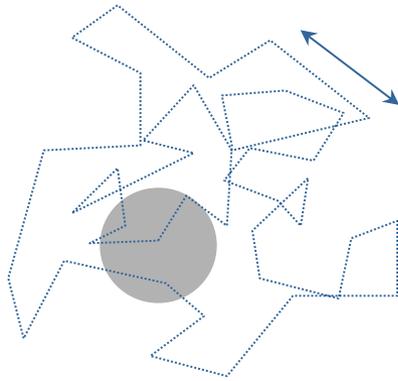
Mécanismes physiques propres aux aérosols nanométriques



D. Boulaud, IRSN

Diffusion / Mouvement Brownien

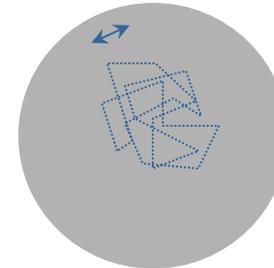
Sous l'effet de l'agitation thermique du fluide porteur, une particule se déplace en ligne brisée, c'est le mouvement brownien ou agitation thermique



$$\lambda_p = 8D / (\pi \bar{v})$$

$$D = \frac{k_B T C_c(D_m)}{3\pi\eta D_m}$$

$$\bar{v} = \sqrt{8k_B T / (\pi m_p)}$$



2 régimes d'écoulement définis par le nombre de Knudsen :

moléculaire libre : $K_n = \lambda_g / R_m \gg 1$

transitoire

Continu : $K_n = \lambda_g / R_m \ll 1$

Mécanismes physiques propres aux aérosols nanométriques

Forces extérieures : ex de la force de trainée aérodynamique

$$\vec{F}_{aero} = \frac{3\pi\eta D_m \vec{V}_{rel}}{C_c(D_m)} \quad \text{Avec } C_c(D_m) = 1 + K_n \left(A + B e^{-\frac{C}{K_n}} \right)$$

Facteur correctif de Cunningham

Forces extérieures : ex de la pesanteur (sédimentation)

$$\vec{P} = m\vec{g}$$

Vitesse terminale de chute (correspondant à $\sum \vec{F} = \vec{0}$)

$$V_{tg} = \frac{mgC_c(D_m)}{3\pi\eta D_m}$$

On définit la mobilité de la particule dans le champ de pesanteur:

$$Z_B = \frac{V_{tg}}{g} = m \frac{C_c(D_m)}{3\pi\eta D_m} = mB \quad \text{avec } B = \frac{C_c(D_m)}{3\pi\eta D_m}, \text{ la mobilité dynamique}$$

Mécanismes physiques propres aux aérosols nanométriques

Force électrique:

$$\vec{F}_e = ne\vec{E}$$

Vitesse terminale de chute (correspondant à $\vec{F}_e + \vec{F}_{aero} = \vec{0}$)

$$V_{te} = \frac{neEC_c(D_m)}{3\pi\eta D_m}$$

On définit la mobilité électrique par:

$$Z_e = \frac{V_{te}}{E} = ne \frac{C_c(D_m)}{3\pi\eta D_m} = neB \text{ avec } B = \frac{C_c(D_m)}{3\pi\eta D_m}, \text{ la mobilité dynamique}$$

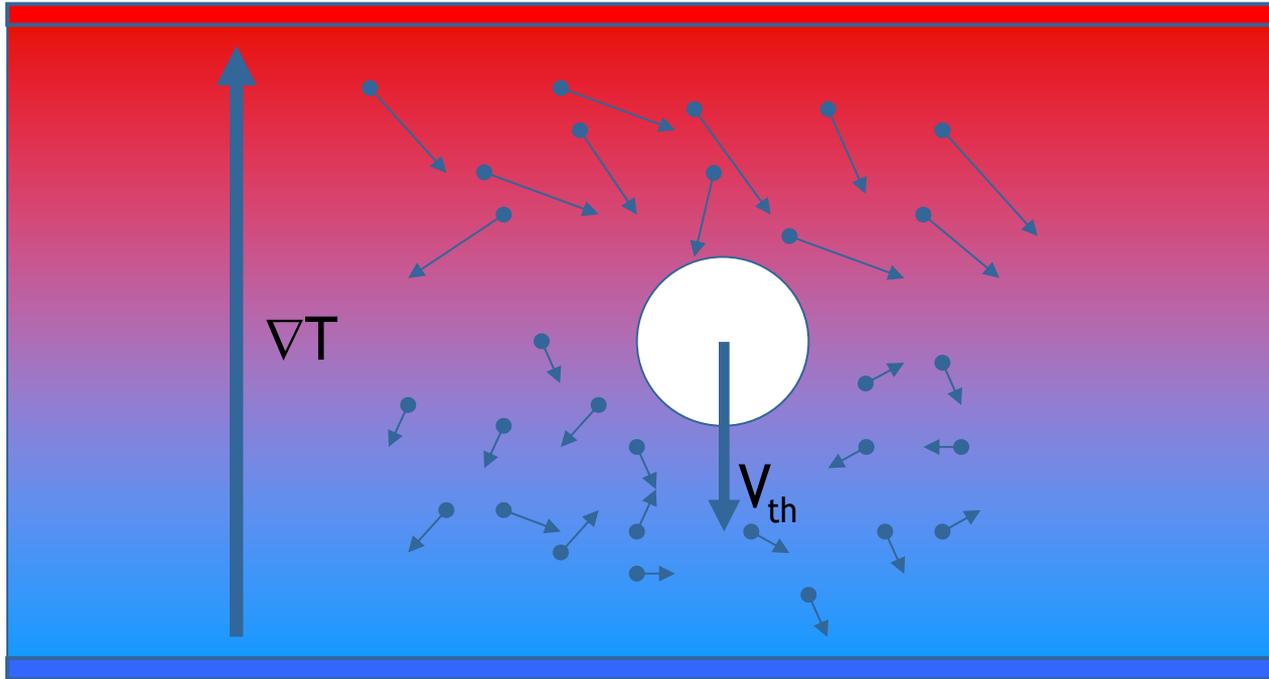
On note que le coefficient de diffusion dynamique s'écrit

$$D = \frac{k_B T C_c(D_m)}{3\pi\eta D_m} = k_B T B$$

Mécanismes physiques propres aux aérosols nanométriques

Forces extérieures : ex de la thermophorèse

Plaque « chaude »



$$\vec{V}_{th} = -K_{th} \frac{\eta_g}{\rho_g T_g} \vec{\nabla}T$$

K_{th} Thermophoretic coefficient

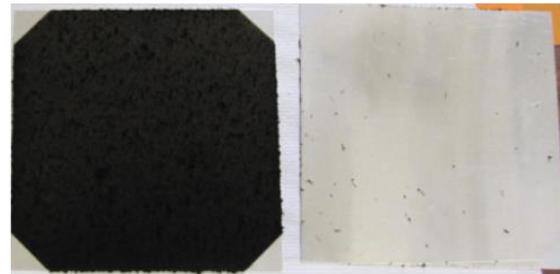
$\vec{\nabla}T$ Temperature gradient
K/m

η_g Air dynamic viscosity
Pa.s

ρ_g Gas density kg/m³

Plaque « froide »

Exemple of soot deposition by thermophoresis



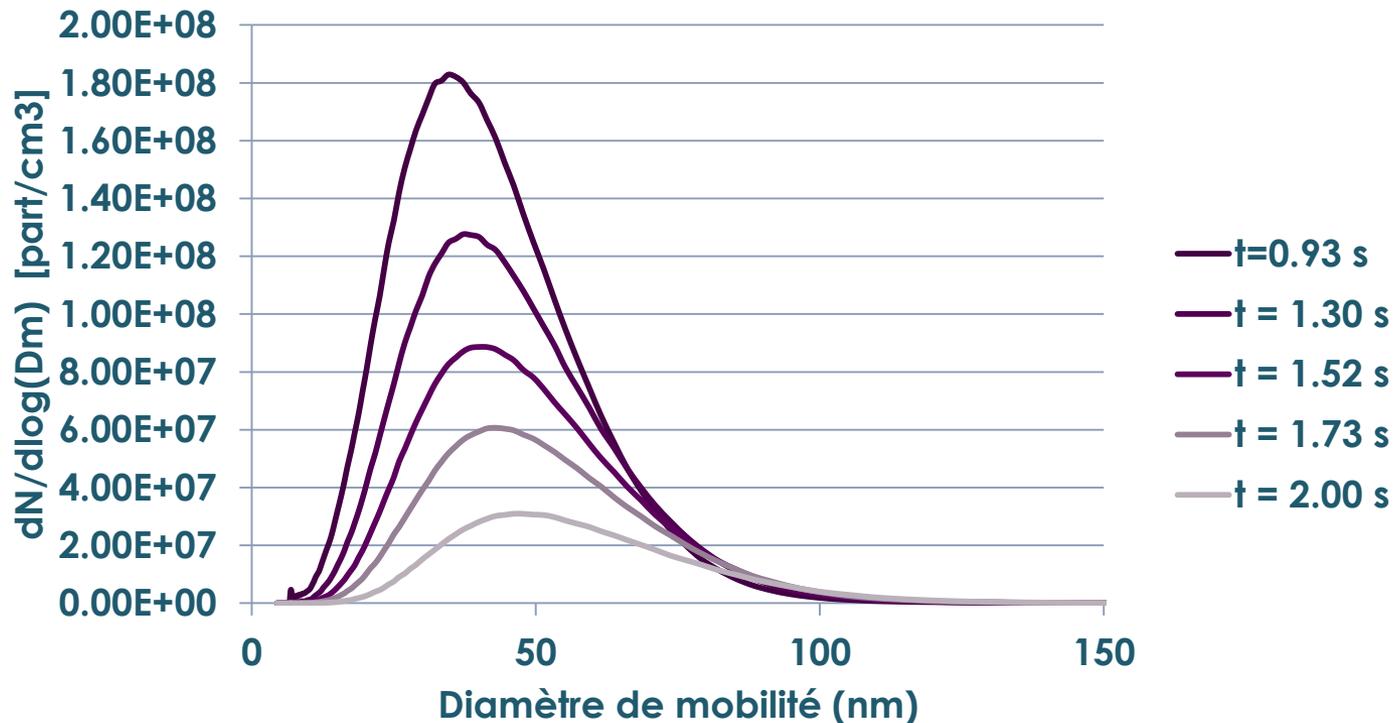
Ambiant temperature Hot plate

Ecole thématique CNRS sur les poussières, 2014

Coagulation / Coalescence / Aggregation

La fonction de collision de Smoluchowki modélise la dynamique d'agglomération :

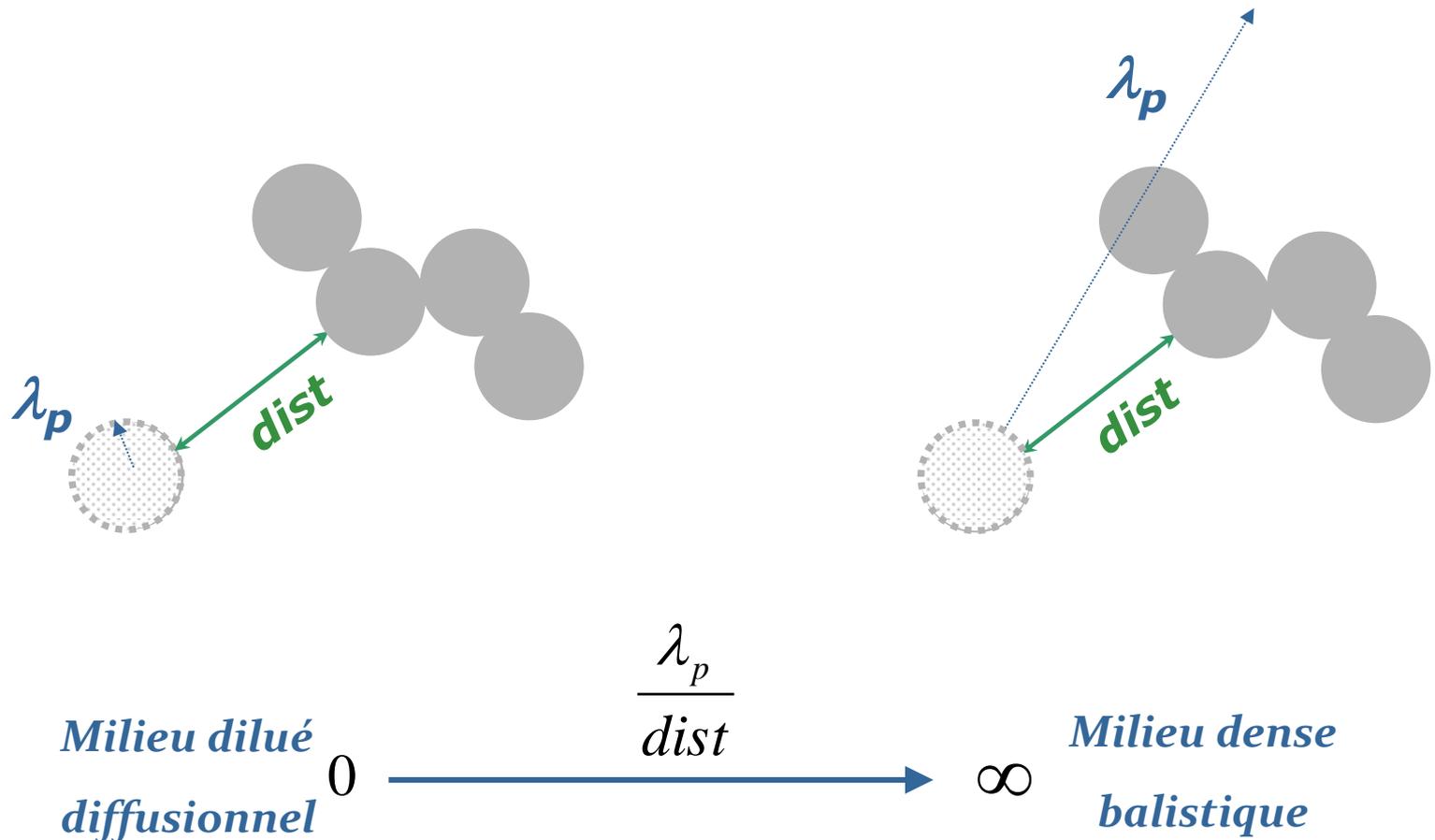
$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K(i, j)n_i n_j - n_k \sum_i K(i, k)n_i$$



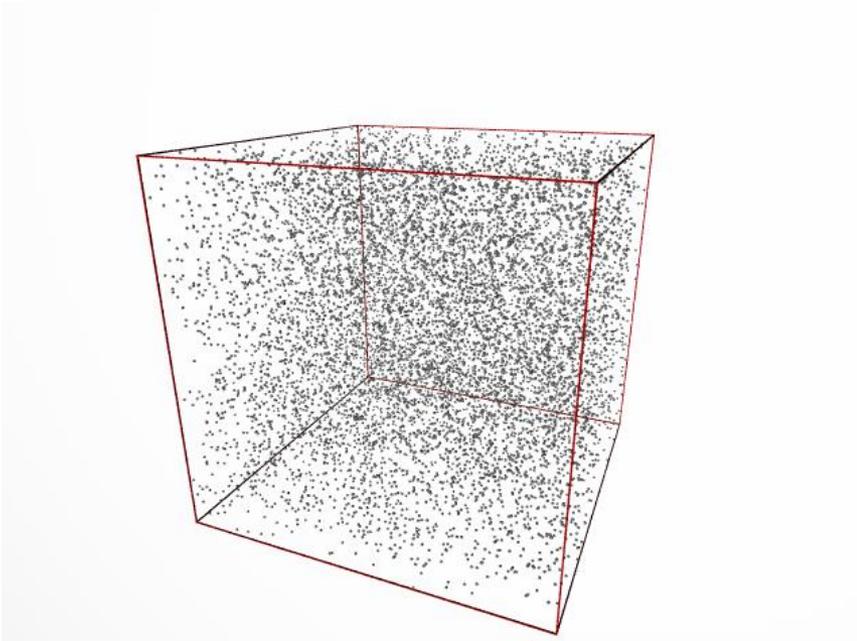
*Mesure de l'agrégation de particules générées par le
PALAS GFG 1000 (CORIA)*

Agrégation Balistique / Diffusionnelle

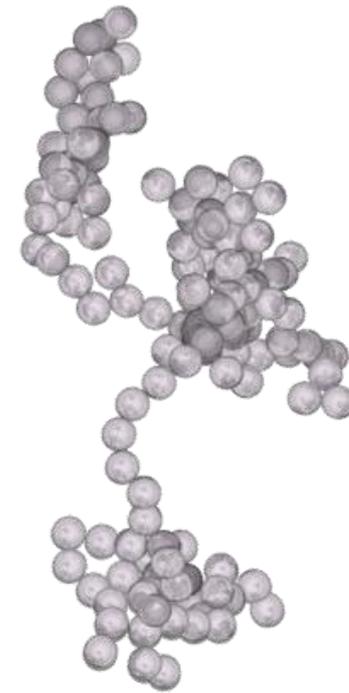
L'agrégation est balistique si le libre parcours moyen de la particule est grand devant la distance inter-particulaire :



Modélisation de l'agrégation : Code DLCA / RLCA



(Diffusion Limited Cluster Aggregation, Yon et al., 2010)

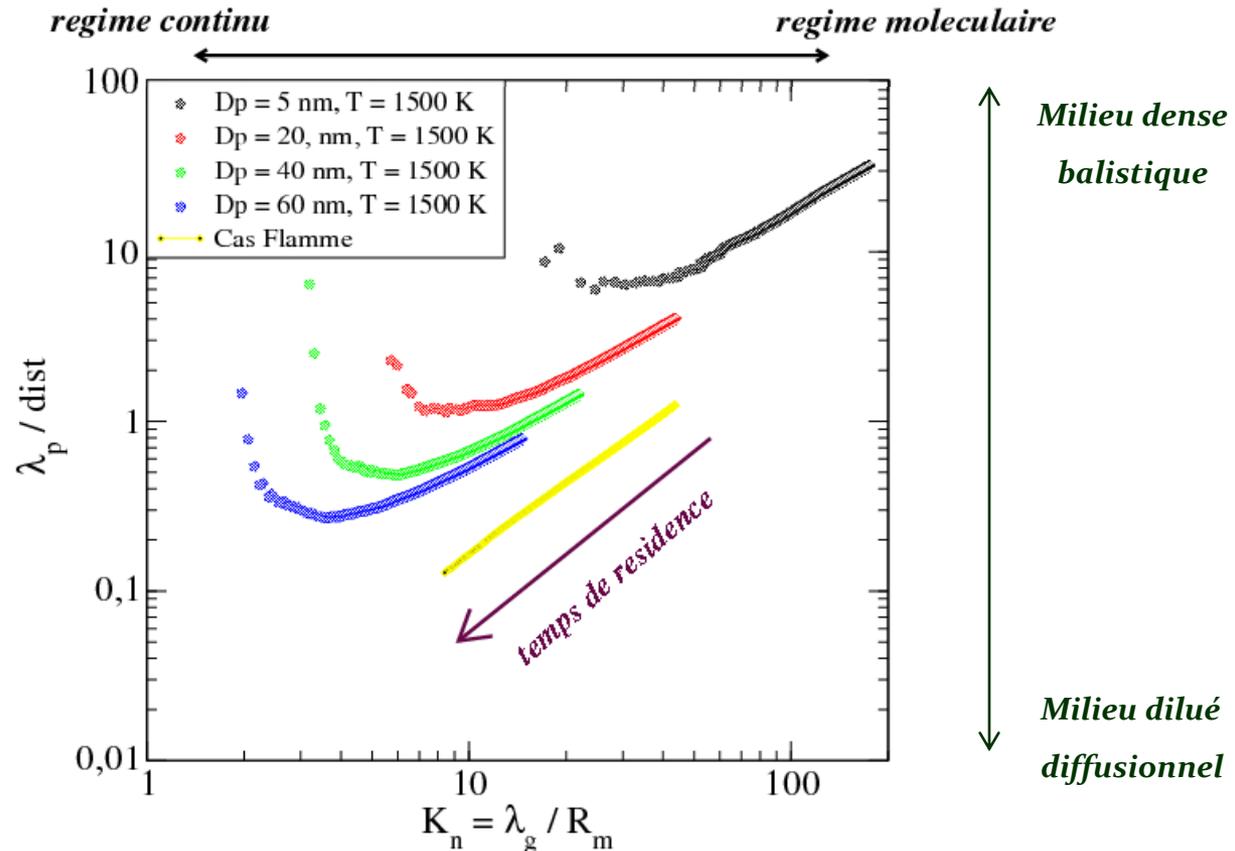


Exemple d'agrégat généré

Cas d'une flamme ($T = 1500\text{ K}$ et $P = 1\text{ atm}$) constituée de 10 000 sphérules de 20 nm dans un volume virtuel cubique de $27\ \mu\text{m}^3$ ($f_v = 0.0016$).

Mécanismes physiques propres aux aérosols nanométriques

Modélisation de l'agrégation : Code DLCA / RLCA



*Cas d'une flamme ($T = 1500 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$)
constituée de 5 000 sphérules de D_p variable
dans un volume virtuel adapté pour avoir $f_v = 0.02$*

Métriques pertinentes pour caractériser ces particules

Caractérisation physique

Diamètre (représentatif de la particule)

Forme

Masse

Concentration numérique

Fraction massique ou volumique

Surface / Surface active

Caractérisation chimique

État (solide, liquide...)

Composition

Liaison chimiques

Réactivité / vieillissement / toxicité

Caractérisation optique

Propriétés radiatives

Propriétés optiques (indice complexe de réfraction)

Métrologie : les 3 approches

In-situ

La mesure est effectuée directement dans le milieu
Pas de prélèvement des particules à effectuer.

Mesures optiques (SAXS, LII, Extinction, diffusion, Raman...)

En ligne

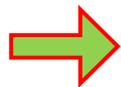
Les particules sont prélevées de leur milieu naturel
mais la mesure se fait en temps réel.
Ces analyses se font majoritairement en phase gaz
(pas de dépôt sur substrat).

Granulométrie SMPS, CPMA, masse par microbalance...

Ex-situ

Les particules extraites de leur milieu sont déposées sur
Substrat pour une analyse ultérieure.

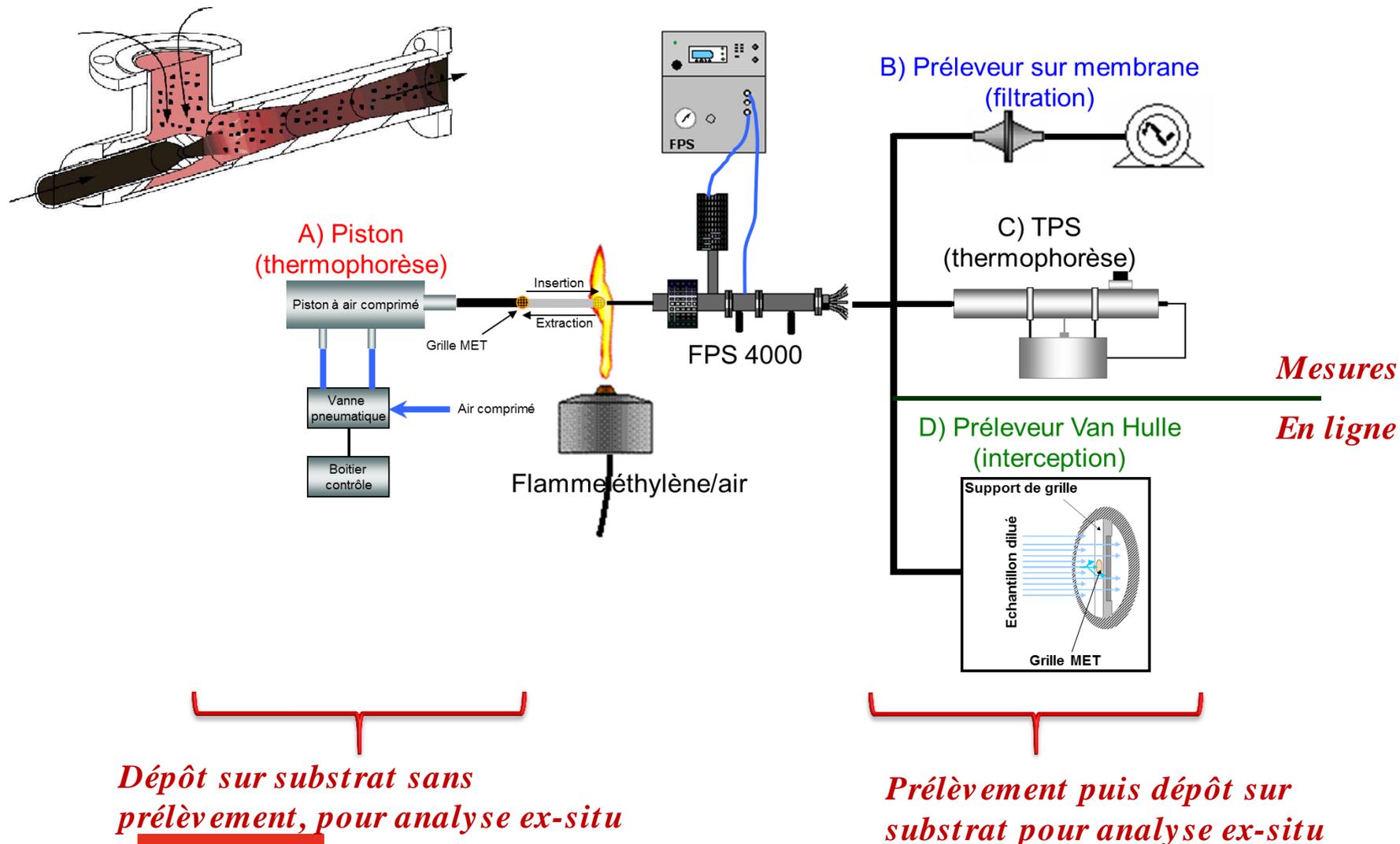
Pesée gravimétrique, Composition chimique, fraction EC/OC, microscopie électronique...



Il faut distinguer les méthodes intrusives (qui modifient l'état des particules pendant la mesure) de celles non intrusives.

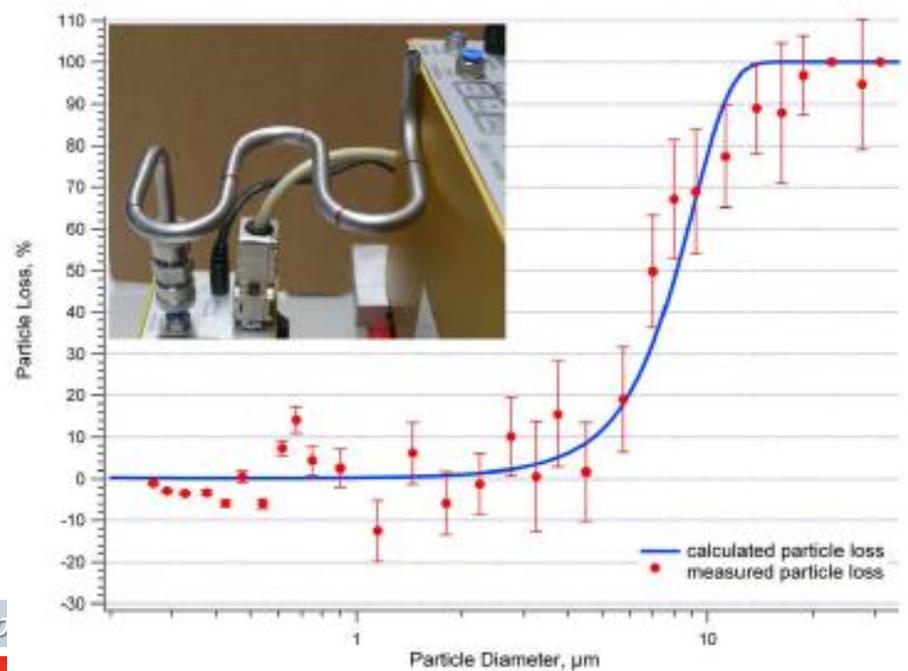
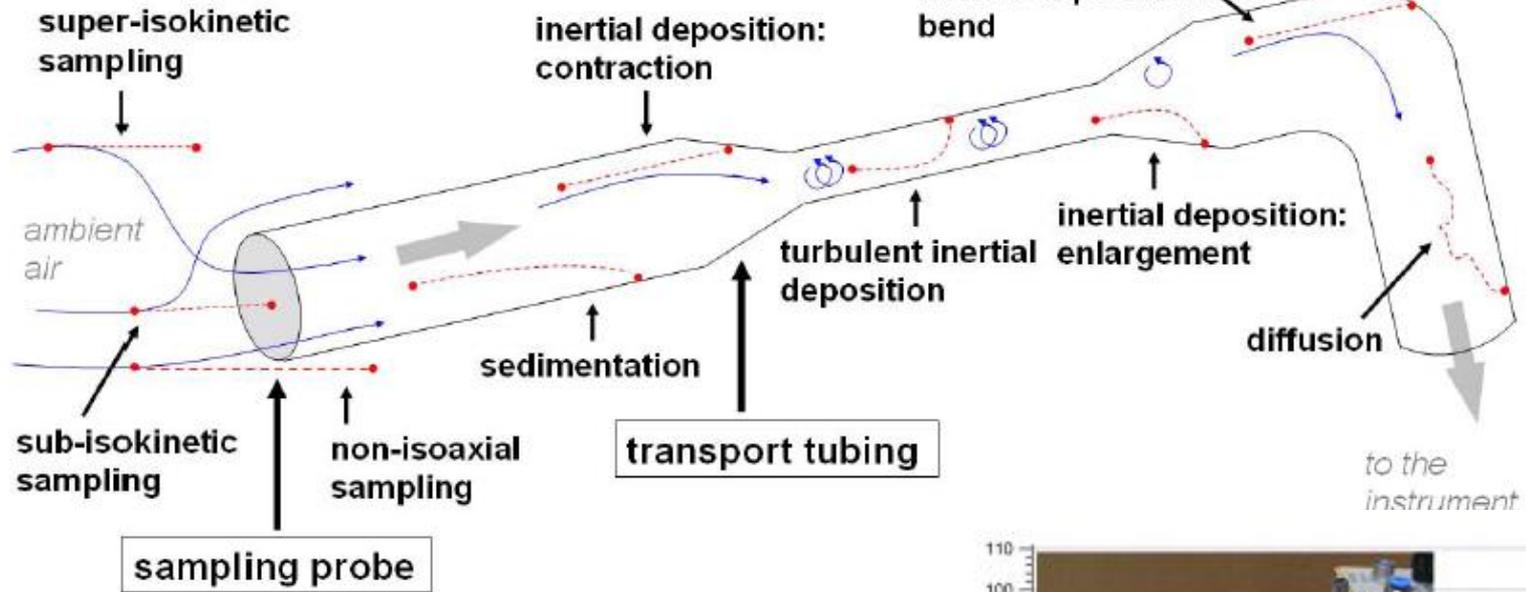
Méthodes de prélèvement (→ En ligne ou Ex situ)

Principe de l'éjecteur



Méthodes de prélèvement (→ En ligne ou Ex situ)

Efficacité de transport

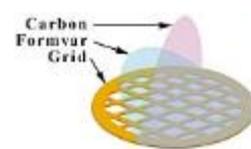


Von Deer Weiden et al., 2009

Méthodes de dépôt (→ En ligne ou Ex situ)

Pour analyse au microscope électronique

Grilles de microscope, membranes (MET, MEB);
Low roughness substrates (AFM)



Sur surfaces diverses

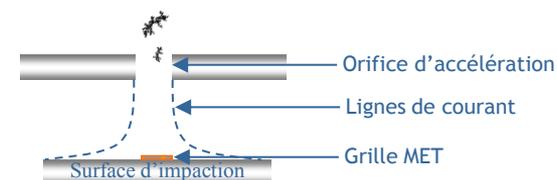
Thermophorèse

- ☺ Indépendant de la taille pour $D < 1 \mu\text{m}$
- ☹ Faible taux de prélèvement, conditions de températures particulières.



Impaction

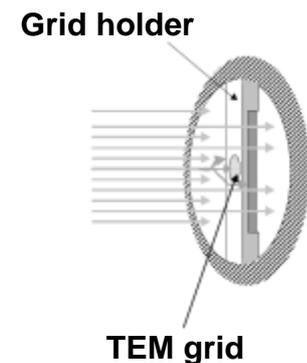
- ☺ Adapté pour $D > 300 \text{ nm}$ à Pa ambiante.
- ☹ Peut conduire à la formation de couches



Méthodes de dépôt (→ En ligne ou Ex situ)

Diffusion

- ☺ Adapté pour $D < 100$ nm, à l'ambient.
- ☹ Implique de faibles débits de prélèvement.



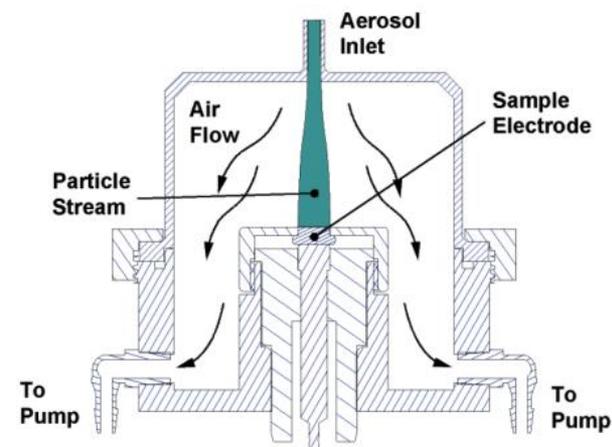
Filtration

- ☺ indépendant de la taille, très haute efficacité de collection.
- ☹ Nécessite un post traitement (à l'or ou au carbone).



Electrophorèse

- ☺ Adapté pour $D < 100$ nm, à l'ambient.
- ☹ Les lois de charge électriques doivent être connues.



Techniques de classification en taille

Differential Mobility Analyser (DMA)

En ligne, non intrusif

Les particules sont sélectionnées par leur mobilité électrique
(champ électrique + force aérodynamique)

$$Z_e = \frac{V_{te}}{E} = ne \frac{C_c(D_m)}{3\pi\eta D_m} = neB$$

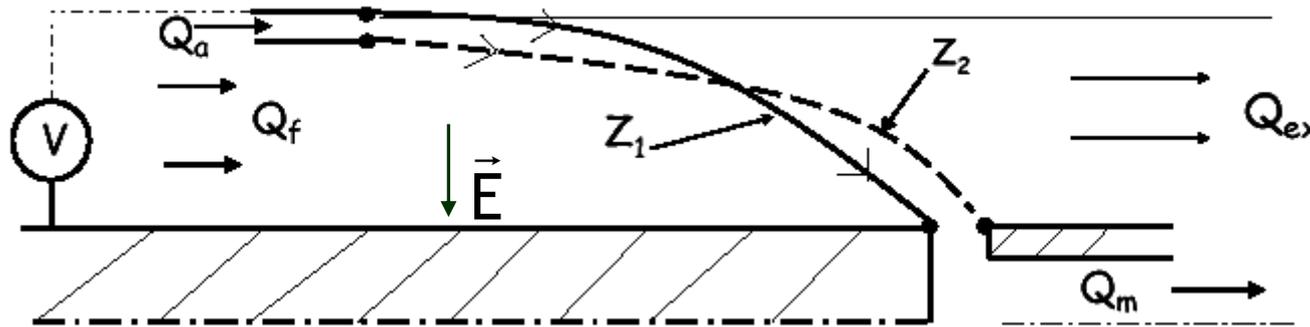
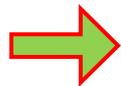


Schéma de principe d'un analyseur différentiel de mobilité électrique (DMA)

☺ Excellente résolution, adapté pour $2 \text{ nm} < D_m < 1 \text{ }\mu\text{m}$.

⊗ Nécessite le contrôle et la connaissance des lois de charge des particules



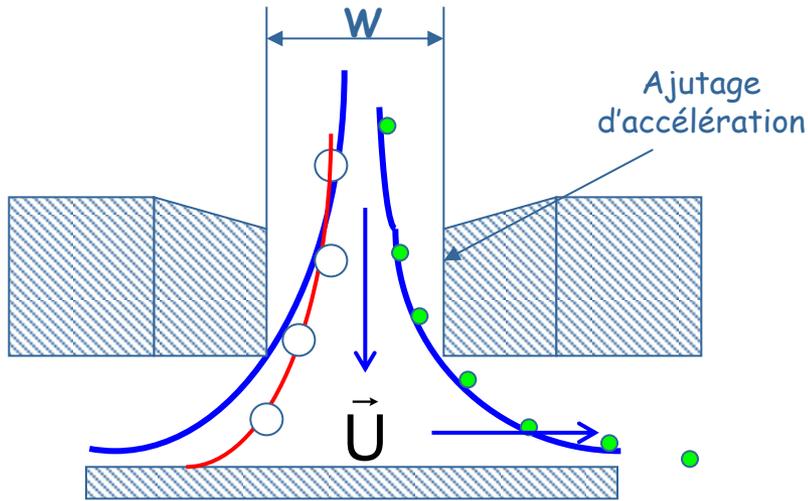
On appelle diamètre de mobilité électrique le diamètre de la particule ayant la même mobilité électrique et une seule charge :

$$\frac{C_c(D_{me})}{3\pi\eta D_{me}} = n \frac{C_c(D_m)}{3\pi\eta D_m}$$

Ecole thématique CNRS sur les poussières, 2014

Technique de classification en taille

Classification inertielle / impacteurs



Séparation inertielle

Si $\tau_g \gg \tau_e$ Les particules quittent la ligne de courant et s'impactent sur le plateau.

On définit ainsi le nombre de Stokes (impaction si $Stk_{50} = 0,24$ pour une géométrie circulaire).

En ligne, intrusif

$$\tau_g = \frac{V_{tg}}{g} = \frac{m C_c (D_m)}{3\pi\eta D_m}$$

Représentatif du temps nécessaire pour que la particule atteigne sa vitesse terminale en équilibre avec l'écoulement imposé par le gaz porteur.

$$\tau_e = \frac{W}{2U}$$

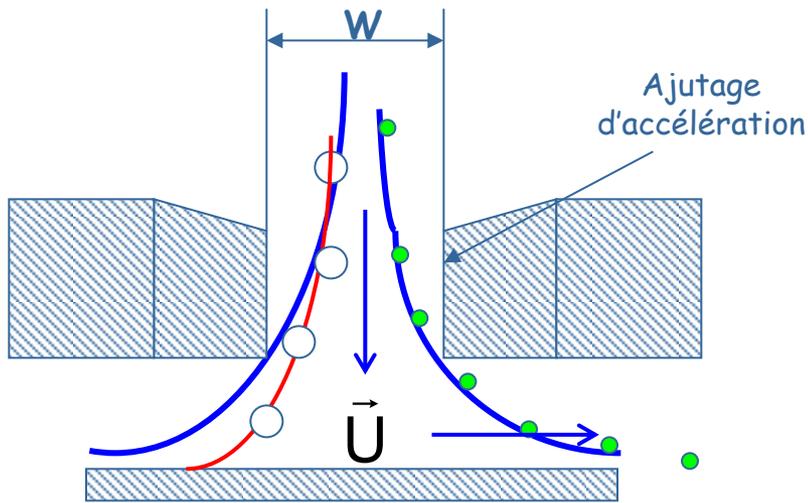
Représentatif du temps nécessaire pour que l'écoulement change de direction.

$$S_{tk} = \frac{\tau_g}{\tau_e}$$

Technique de classification en taille

Classification inertielle / impacteurs

En ligne, intrusif



Séparation inertielle

L'impaction est donc pilotée par le temps de relaxation, lui-même dépendant du diamètre de mobilité:

$$\tau_g = \frac{m C_c(D_m)}{3\pi\eta D_m}$$

Si la particule est considérée sphérique et de masse volumique connue, on introduit le diamètre de Stokes :

$$\tau_g = \rho \frac{D_{st}^2 C_c(D_{st})}{18\eta}$$

Si la masse volumique est inconnue, on la fixe arbitrairement à $\rho_0 = 1g/cm^3$, on définit alors le diamètre aérodynamique :

$$\tau_g = \rho_0 \frac{D_a^2 C_c(D_a)}{18\eta}$$

Technique de classification en taille

Impacteur

ANDERSEN

- Méthode éprouvée
- Pression atmosphérique.
- 8 étages : 0,4 – 10 μm .
- Détection par pesée
- Analyse chimique.
- Mesure séquentielle.



Impacteur

μ -orifice MOUDI

- Marple et al. (1994)
- Micro orifices $W \approx 50 \mu\text{m}$.
- 10 nm – 20 μm
- Détection pesée
- Analyse chimique.
- Mesure séquentielle.



Impacteur

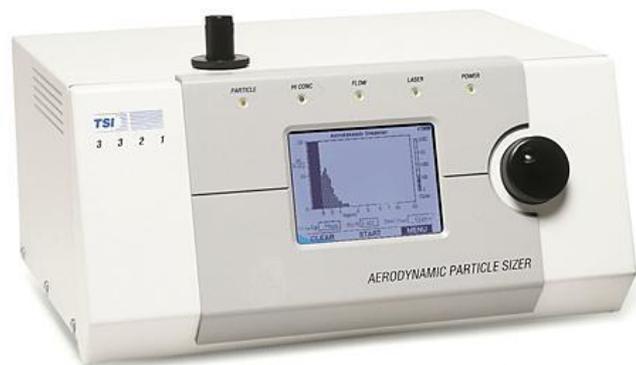
basse pression

- Berner et al. (1979)
- Basse pression 10 kPa.
- 30 nm – 10 μm
- Détection pesée
- Analyse chimique.
- Mesure séquentielle.



Technique de classification en taille

Classification à temps de vol



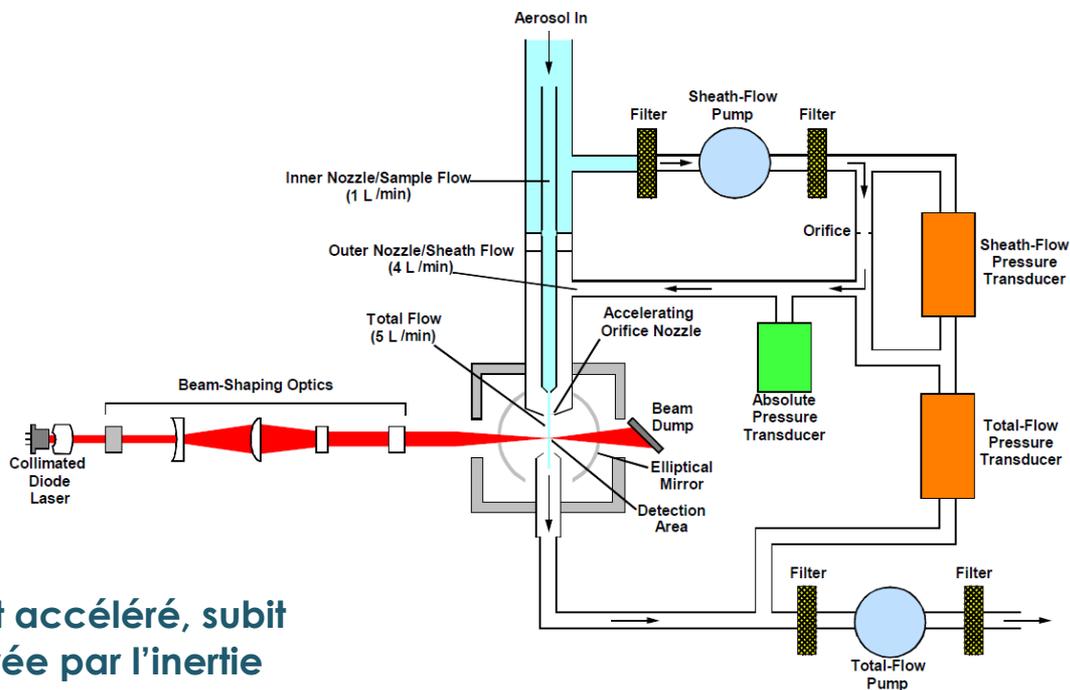
APS TSI

- La particule transportée par l'écoulement accéléré, subit elle-même une accélération qui est modérée par l'inertie de la particule :

$$\tau_g = \rho_0 \frac{D_a^2 C_c(D_a)}{18\eta}$$

- La mesure du temps de vol d'une particule lors du passage de celle-ci entre deux faisceaux laser permet d'évaluer le diamètre aérodynamique.

En ligne, non intrusive



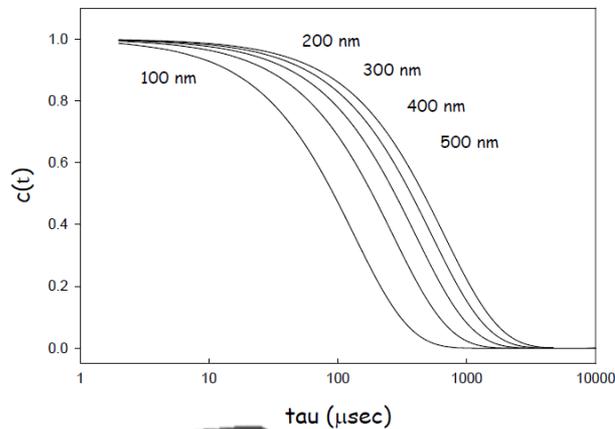
- ☺ Mesure en temps réel
- ☺ Appareil robuste et simple
- ☺ adapté sur la gamme $0.5 \mu\text{m} < D < 20 \mu\text{m}$
- ☹ Limité en concentration ($C < 1000 \text{ p/cm}^3$)

Technique de mesure de taille

Dynamic Light Scattering (DLS)

Une source laser est diffusée par les particules qui, sous l'effet de leur agitation brownienne, entrent et sortent du volume de mesure.

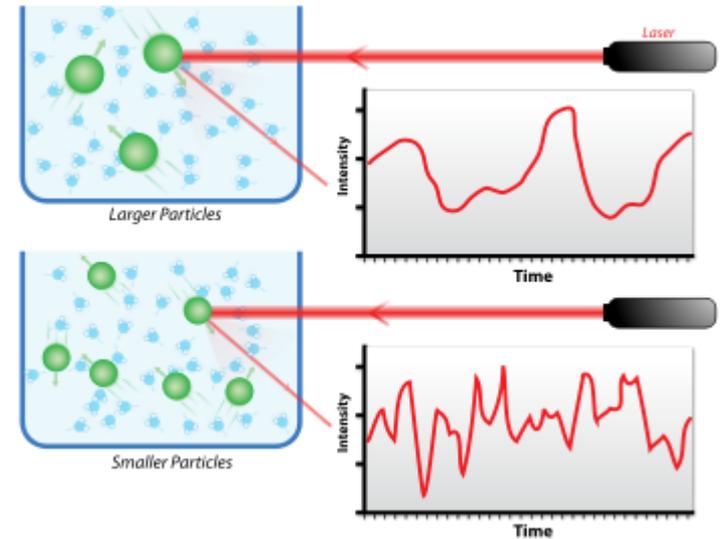
Un calcul d'autocorrelation du signal temporel conduit à un temps caractéristique lié au coefficient de diffusion de la particule et donc à son diamètre de mobilité :



Nano DS
Cilas



In situ, non-intrusive



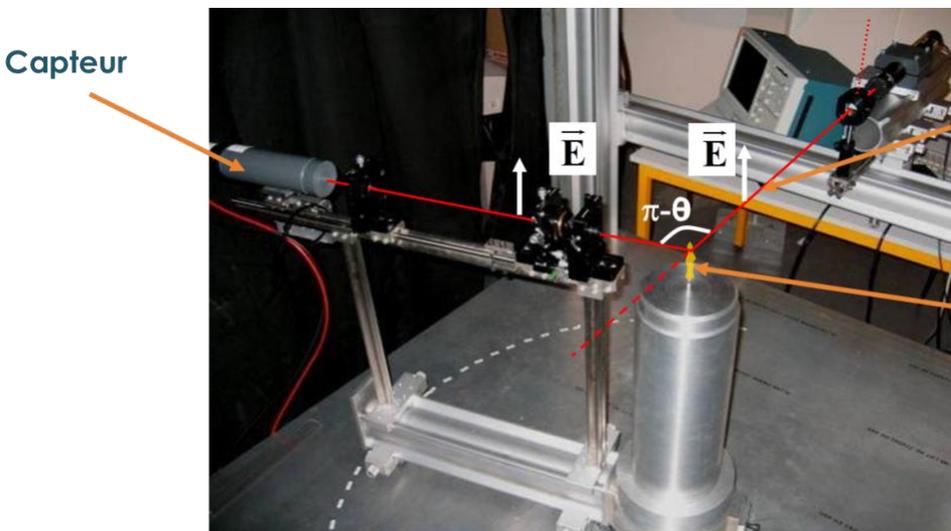
$$\tau \propto \frac{\eta D_m}{k_B T q^2} \text{ avec } q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

- ☺ **In situ**
- ☺ **Adapté aux suspensions colloïdales $0.3 \text{ nm} < D < 10 \mu\text{m}$**
- ☹ **Nécessité de connaître T et les caractéristiques du milieu porteur**
- ☹ **Difficilement interprétable si aérosol polydispersé en taille**

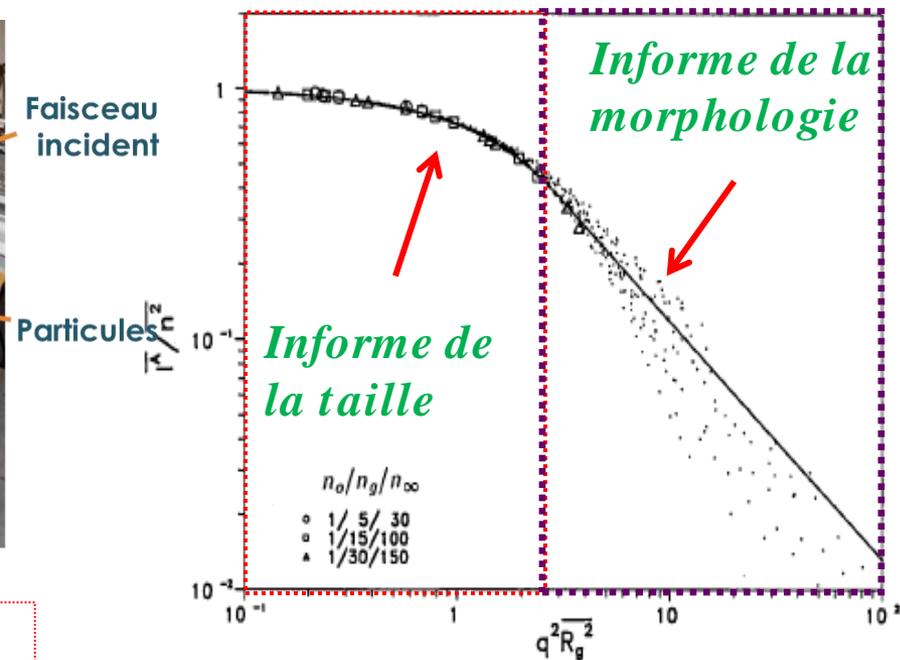
Technique de mesure de la taille et de la forme

Static Light Scattering (SLS)

In situ, non-intrusive



Photographie de l'installation expérimentale CORIA, juin 2007



$$f_D(q) = \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right) \quad \text{si } q^2 R_g^2 < 1.5 D_f$$

Régime de Guinier

$$f_D(q) = \left(\frac{3 D_f}{2 e^1} \frac{1}{q^2 R_g^2}\right)^{D_f/2} \quad \text{si } q^2 R_g^2 \geq 1.5 D_f$$

Régime de Puissance

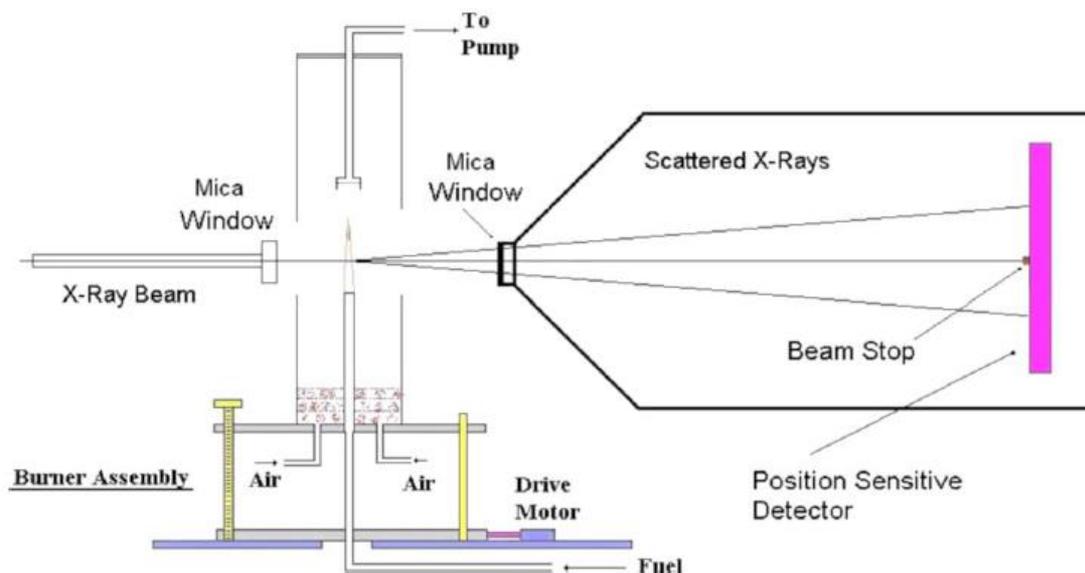
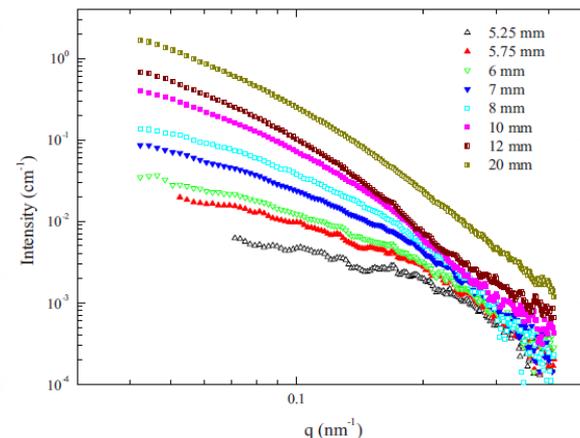
- ☺ In situ, adapté à $50 \text{ nm} < D < 300 \text{ nm}$
- ☺ Indépendant de T
- ☹ Adapté aux aérosols stationnaires

Technique de mesure de la taille et de la forme

Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

In situ, non-intrusive

European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble)



- ☺ In situ, adapté à $2 \text{ nm} < D < 100 \text{ nm}$
- ☺ Indépendant de T et des propriétés optiques
- ☺ Mesure rapide
- ☹ Nécessite un synchrotron !!!

Small angle x-ray scattering study of flame soot nanoparticle aggregation and restructuring

J. B. A. Mitchell, S. di Stasio, J. L. LeGarrec, A. I. Florescu-Mitchell, T. Narayanan et al.

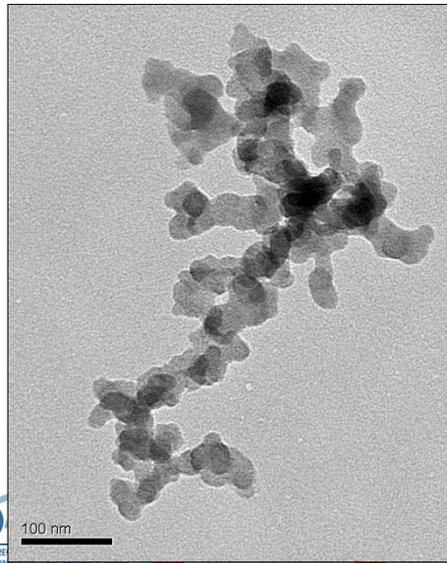
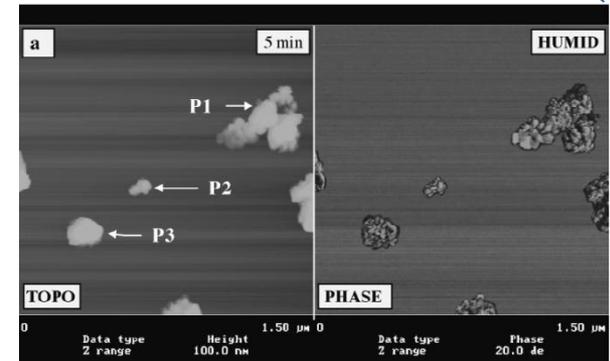
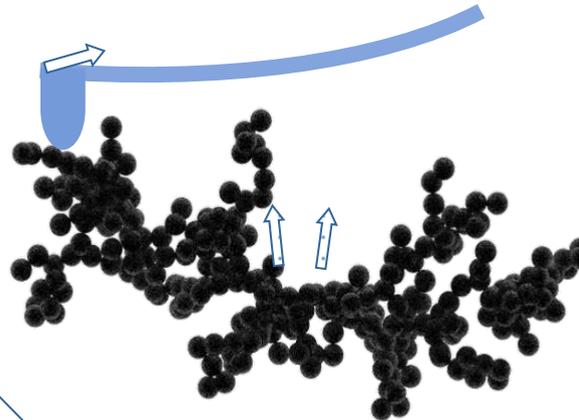
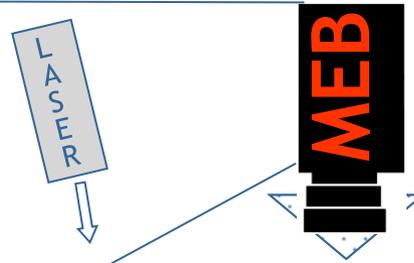
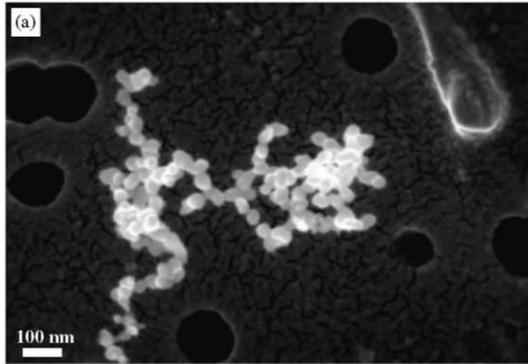
Citation: *J. Appl. Phys.* 105, 124904 (2009); doi: 10.1063/1.3147902

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3147902>

Technique de mesure de la taille et de la forme

Microscopie

Ex-situ, [intrusif]

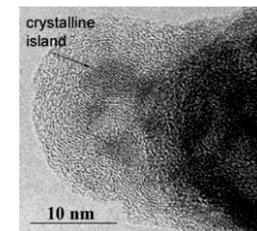
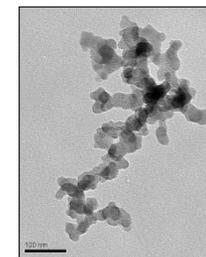


Technique de mesure de la taille et de la forme

MET – HRTEM

☺ Mesure de taille, de microstructure, composition (EDS, EELS), excellente résolution (< 0,1 nm HRTEM).

☹ Mesure sous vide, stabilité de l'échantillon sous le faisceau d'électrons, perte de l'info 3D → 2D.

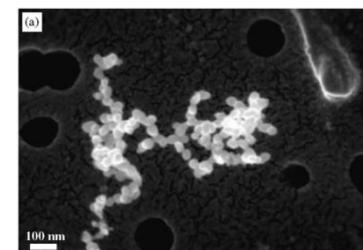


Posfai et al., JGR, 2003

MEB

☺ Mesure automatique, info 3D (quoique difficilement interprétable), composition (EDS).

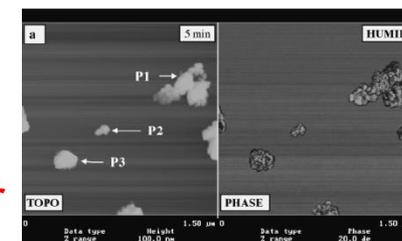
☹ Résolution < MET, pas d'info sur la microstructure.



AFM

☺ Mesure en condition ambiante, analyse 3D, analyse de surface.

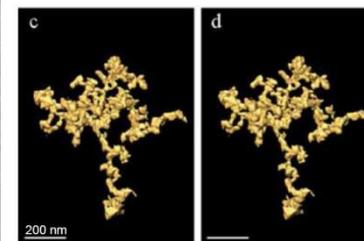
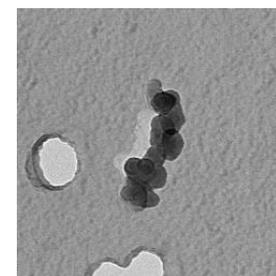
☹ Pas d'information sur la composition, images à déconvoluer (effets de pointe).



Tomographie Electronique

☺ Reconstruction 3D et avantages du MET.

☹ Nécessite de nombreuses images, reconstruction compliquée.



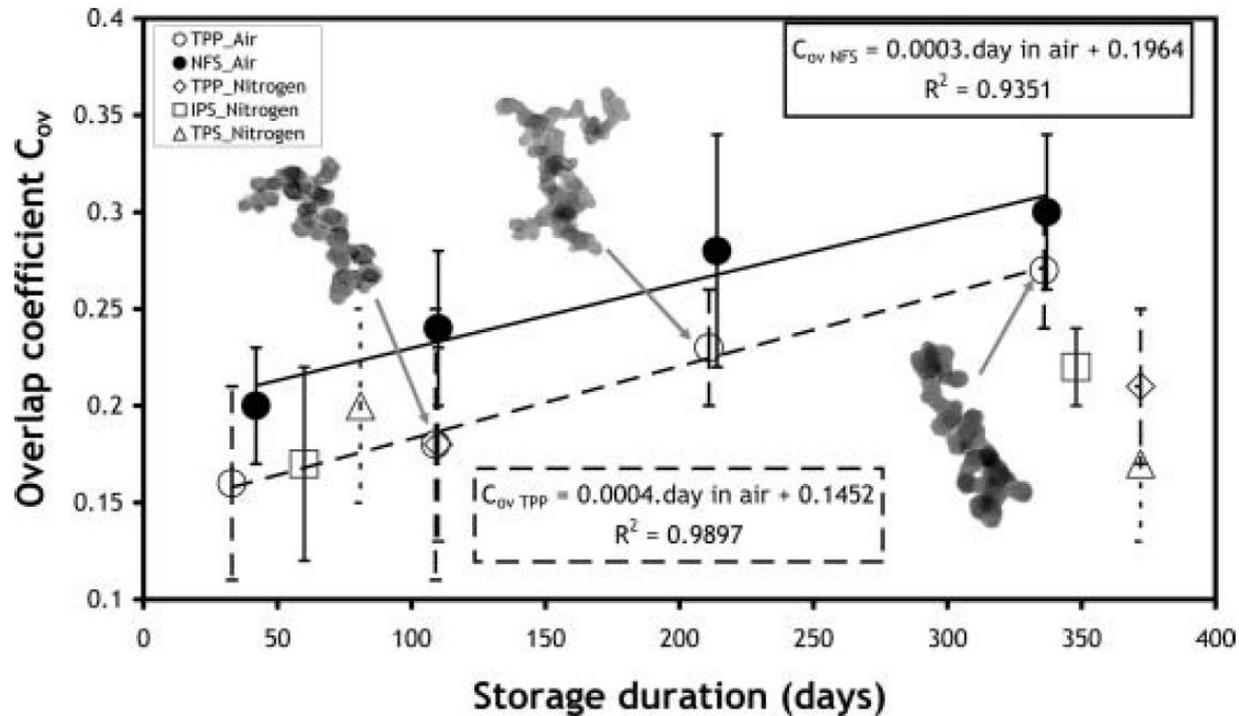
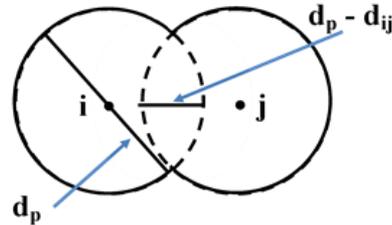
Van Poppel et al., GRL, 2005

Technique de mesure de la taille et de la forme



Mise en évidence du vieillissement des suies

$$C_{ov,P} = \frac{\overline{d_{pp}} - d_{ij}}{d_{pp}}$$

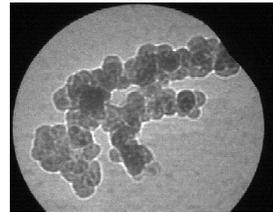
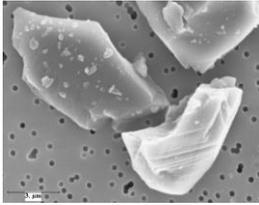


Ouf, F.-X., Yon, J., Ausset, P., Coppalle, A., & Maillé, M. (2010).
AST (Aerosol Science and Technology), 44, 1005 - 1017

Ecole thématique CNRS sur les poussières, 2014

Appréciation des diamètres obtenus

Les particules sont rarement sphériques \Rightarrow on utilise le diamètre de la sphère ayant une propriété équivalente à la particule.



Coefficient de diffusion D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Temps de relaxation τ (s)

Mobilité électrique Z ($\text{V} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)



- Diamètre de mobilité D_m : sphère ayant la même mobilité électrique (Z_e) que la particule (i.e. même vitesse de dérive dans un champ électrique) :

$$Z_e = neB = ne \frac{C_c(D_m)}{3\pi\eta D_m}$$

- Diamètre aérodynamique D_a : sphère ayant une masse volumique $\rho_0 = 1$ g/cm³ et la même vitesse de sédimentation (V_s) que la particule.

$$\tau_g = \rho_0 \frac{D_a^2 C_c(D_a)}{18\eta} = mB = m \frac{C_c(D_m)}{3\pi\eta D_m}$$

Dépendant des conditions thermodynamiques

- Rayon de giration R_g : relatif au moment d'inertie de la particule

$$R_g^2 = \frac{\iiint r^2 \rho(r) d^3r}{\iiint \rho(r) d^3r}$$

Purement géométrique

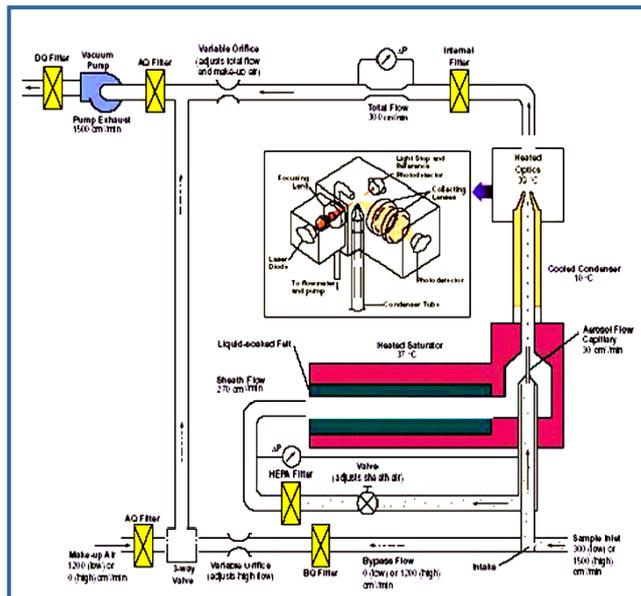
Technique de comptage

Condensation Particle Counter

En ligne, intrusive

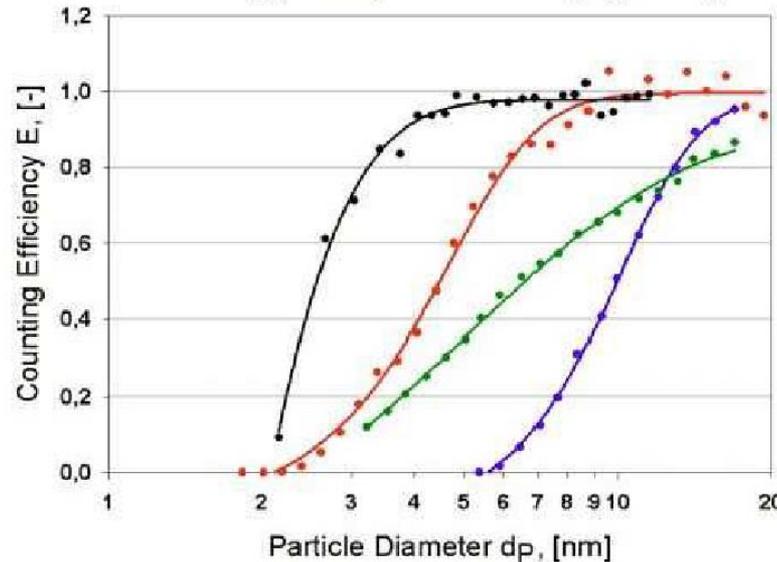
Le comptage des particules par les Compteurs de Noyaux de Condensation CNC à flux continu (développés depuis les années 1970, principe depuis Coulier, 1875) :

- ☞ le principe consiste à faire grossir les particules jusqu'à une taille permettant leur détection par un système optique classique.
- ☞ sursaturation d'un flux d'aérosol avec de la vapeur de butanol ou d'eau pour provoquer la condensation sur les particules.



Doc. TSI – CNC 3025

Nonhygroscopic Aerosols (Ag, WOx)



- ⌚ TSI 3025 (Kesten 1991)
 $d_{50} = 2.6 \text{ nm}$
- ⌚ Grimm 5.403
 $d_{50} = 4.5 \text{ nm}$
- ⌚ TSI 3022 (Ankilov 2002)
 $d_{50} = 6.6 \text{ nm}$
- ⌚ TSI 3010 (Ankilov 2002)
 $d_{50} = 10.0 \text{ nm}$

☺ **Comptage fiable pour $D > 3 \text{ nm}$.**

☹ **Débit faible, limité en en concentration ($< 10^4 \text{ p/cm}^3$ en comptage individuel)**

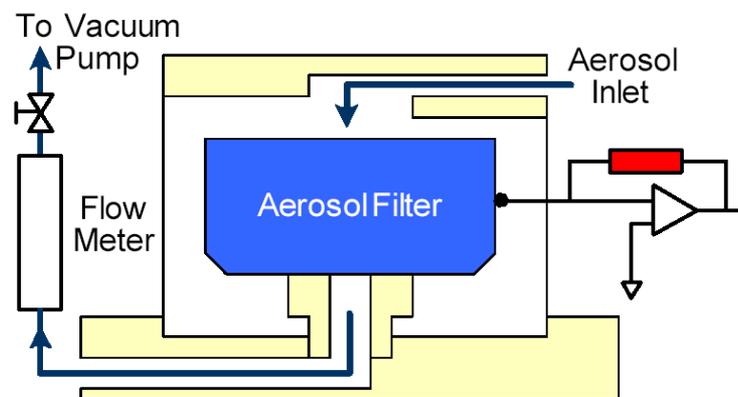
Ecole thématique CNRS sur les poussières, 2014

Technique de comptage

Comptage de charge : Electromètres

En ligne, intrusive

- Le principe consiste à mesurer la charge électrique d'un ensemble de particules.
 - ⇒ Mesure de la concentration numérique d'aérosols monodispersés si la charge individuelle des particules est unipolaire et connue.



$$I = C \cdot q \cdot e \cdot Q$$

concentration charges portées débit dans l'électromètre

- ☺ Réponse rapide
- ☹ Ne permet pas la détection individuelle (>100 p/cm³)
- ☹ Problèmes de corrections de charges multiples

Couplage de techniques : granulométrie *En ligne, intrusive*

CPC + DMA → SMPS

□ Nano-DMA (Cheng et al. 1998) ; Vienna type DMA (Winklmayr et al. 1991, Reischl et al. 1997)

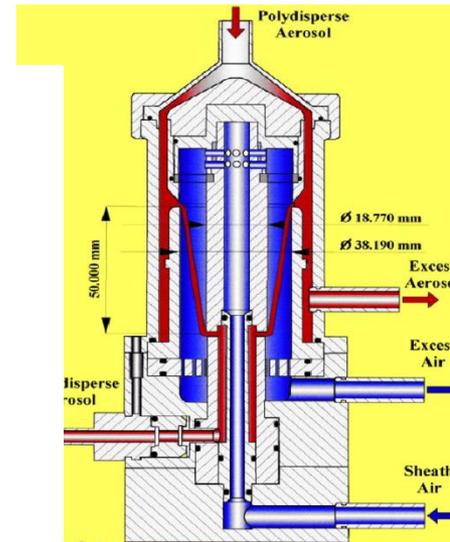
- Sélection 2 nm à 150 nm.
- Spécialement adapté pour la mesure des particules inférieures à 20 nm :
 - Section d'entrée courte,
 - Longueur de classification réduite (5 cm),
 - Optimisation des débits.

□ SMPS (TSI – Grimm)

- ✓ DMA + CNC.
- ✓ Limite de détection : 3 nm.
- ✓ Gamme 3 à 150 nm, $Q\alpha = 0,2$ à 2 l/min.
- ✓ Temps de mesure 30 s à 300 s.
- ✓ Charge bipolaire avec des sources radioactives {85Kr (β) ou 241Am (α)}.
- ✓ Nécessite des fortes concentrations (loi de charge, débit d'analyse des CNC).

😊 **excellente résolution.**

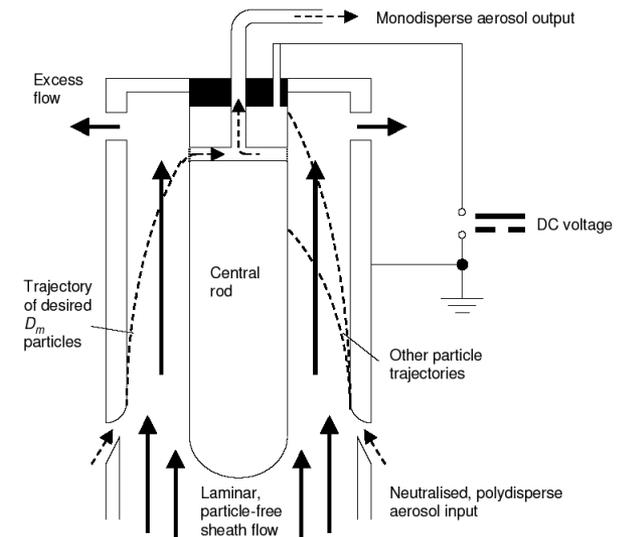
⊗ **Mesure longue, aérosol stationnaire**



Nano-DMA - TSI



Nanoranger



Vienna-DMA - Grimm

Couplage de techniques : granulométrie *En ligne, intrusive*

Analyse en temps réel :

EEPS (TSI, Mirme et al., 1981) – DMS (Cambustion, Reavell et al., 2002)

- EEPS : Gamme 6 à 560 nm, $Q_a = 10$ l/min.
- DMS : 6 à 1000 nm, $Q_a = 9$ l/min
- Charge unipolaire par effet couronne.
- Spécialement adapté pour les mesures en temps réel (temps de réponse : 0,1 s ou 1 s).
- Inversion des données complexe.

😊 Réponse rapide.

☹ Nécessite un étalonnage (réponse des électromètres, inversion de données)

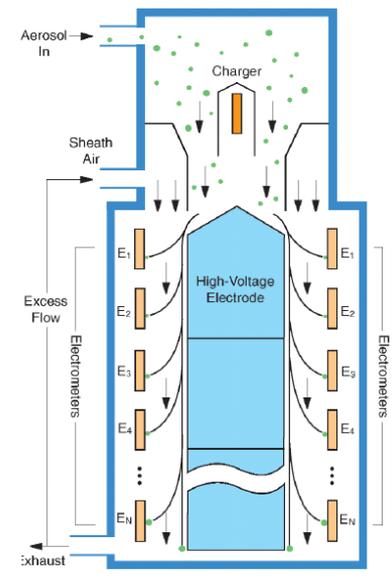


Figure 3. FMPS schematic

EEPS, Doc. TSI

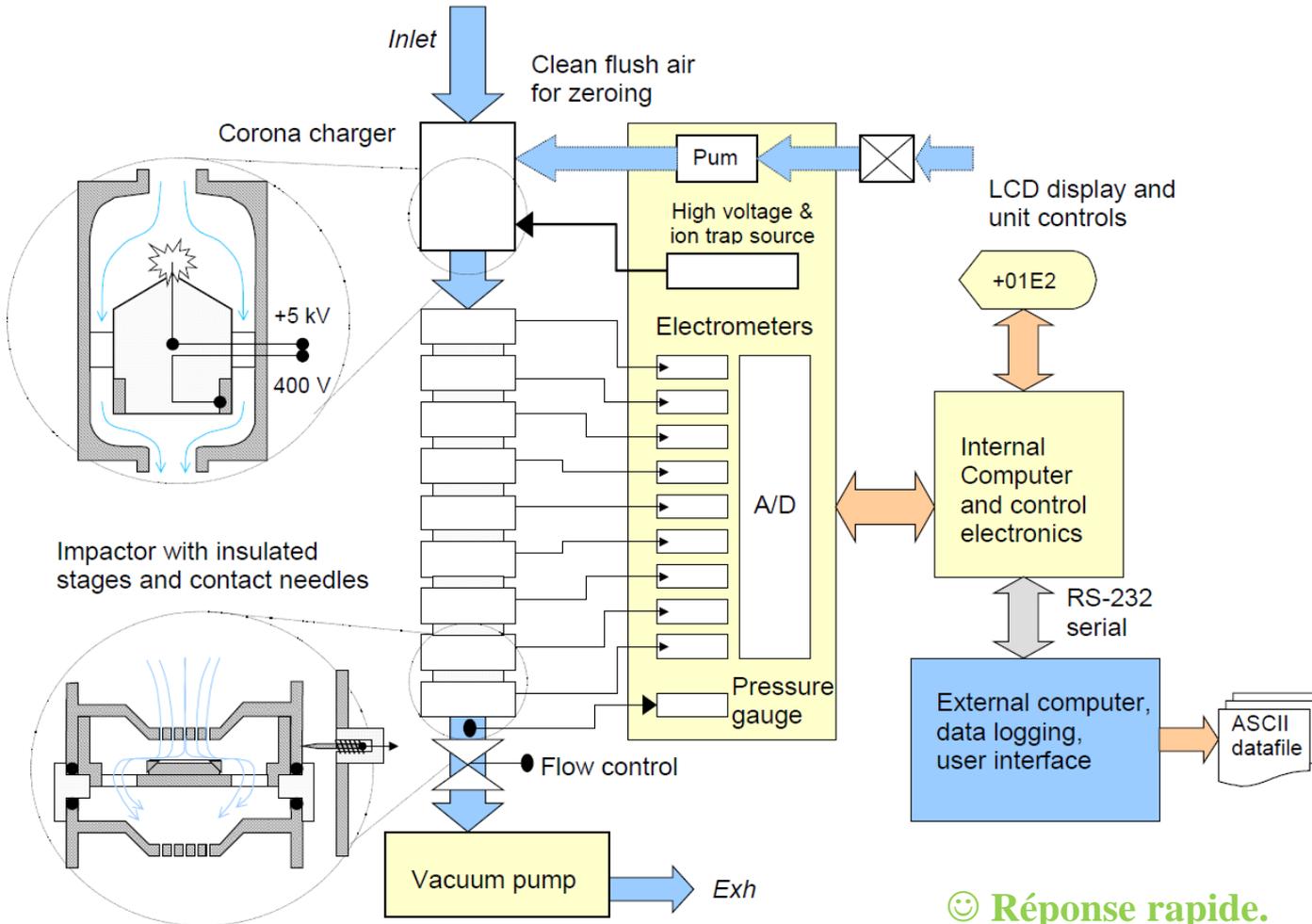


DMS 500

Doc. TSI

Couplage de techniques : granulométrie *En ligne, intrusive*

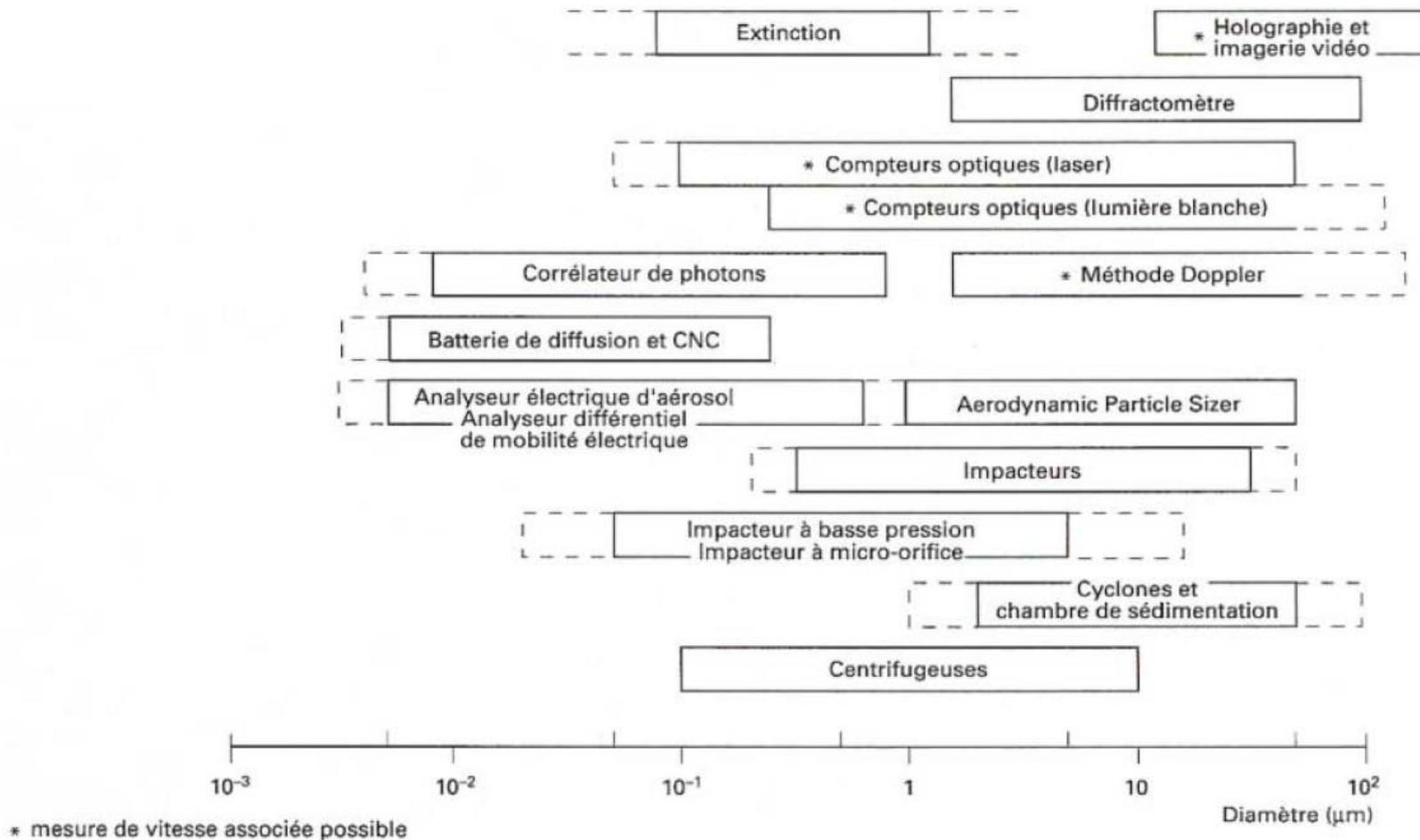
Selection inertielle + mesure de charge : Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)



😊 Réponse rapide.

☹️ Distribution de taille faiblement résolue

Bilan sur les techniques granulométriques



Boulaud, D. and Kleitz, A. (1995) *Techniques de l'ingénieur Caractérisation des fluides, base documentaire : TIB540DUO*

Ecole thématique CNRS sur les poussières, 2014

Technique de mesure de la concentration en surface

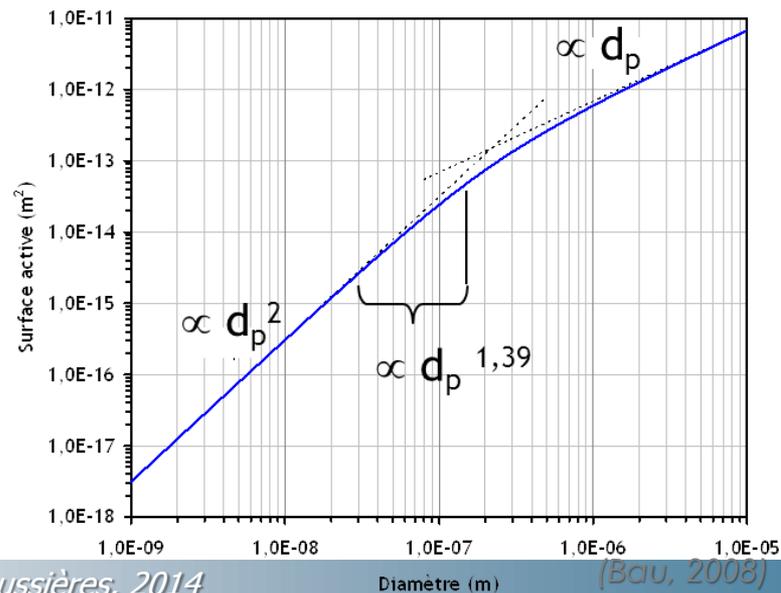
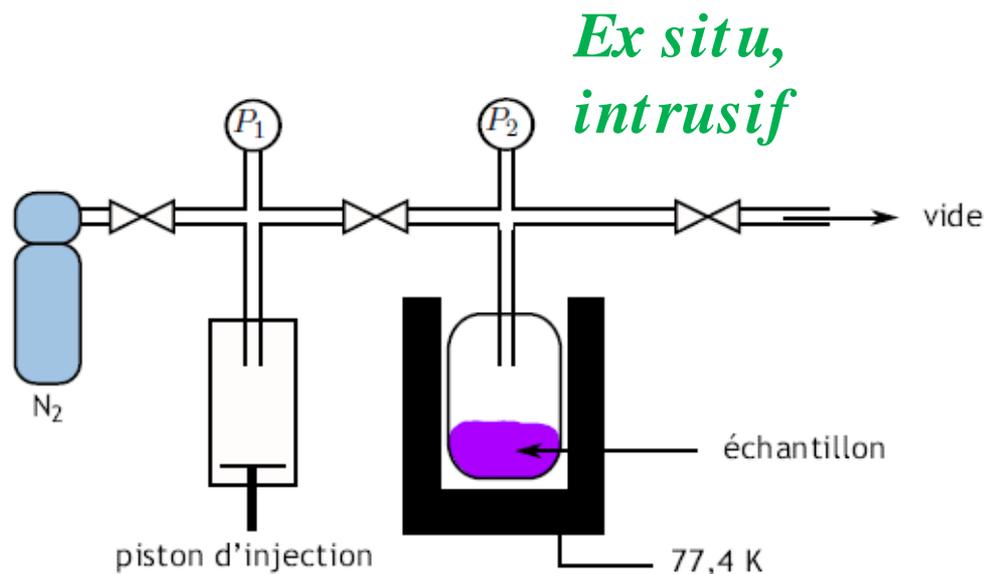
BET : mesure de la surface spécifique

Méthode développée en 1938 reposant sur l'adsorption de molécules de gaz à la surface d'un solide. Etudes importantes pour caractériser la toxicologie des poudres...

On injecte dans l'échantillon un volume de gaz de température et de pression connues. On observe la variation de pression jusqu'à l'obtention d'un équilibre.

Le volume de gaz adsorbé est calculé à partir de la différence de pression mesurée avant et après la mise à l'équilibre. (isotherme d'adsorption).

Sous l'hypothèse d'une adsorption monocouche, on en déduit la surface spécifique par unité de masse d'aérosol.



Technique de mesure de la concentration en surface

Mesure de la concentration en surface ($\mu\text{m}^2.\text{cm}^{-3}$)

Ex situ, intrusif

Une méthode de référence consiste à mesurer le taux de fixation d'atomes radioactifs ou d'ions à la surface des particules.

L'épiphaniomètre Gäggeler et al. (1989)

⇒ Fixation d'atome de plomb 211,
mesure de la radioactivité portée par
les particules.

- ☺ **Mesure sensible ($0,2 \mu\text{m}^2.\text{cm}^{-3}$).**
- ☹ **Mesure longue (≈ 30 min)**
- ☹ **Nécessite une source radioactive**
- ☹ **Nécessite une phase de remise en suspension**
- ☹ **La surface active \neq surface spécifique**

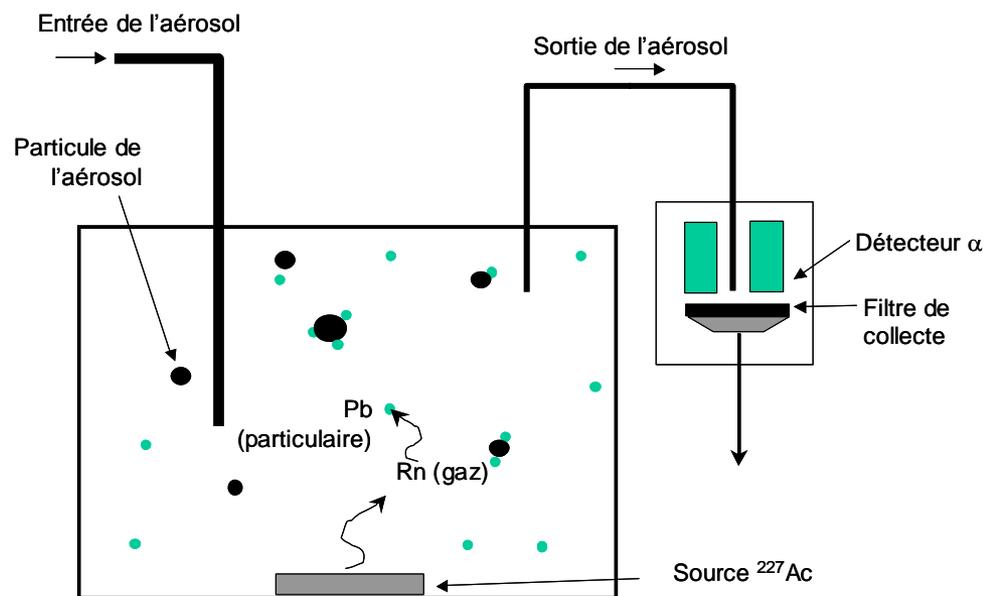


Schéma de principe de l'épiphaniomètre

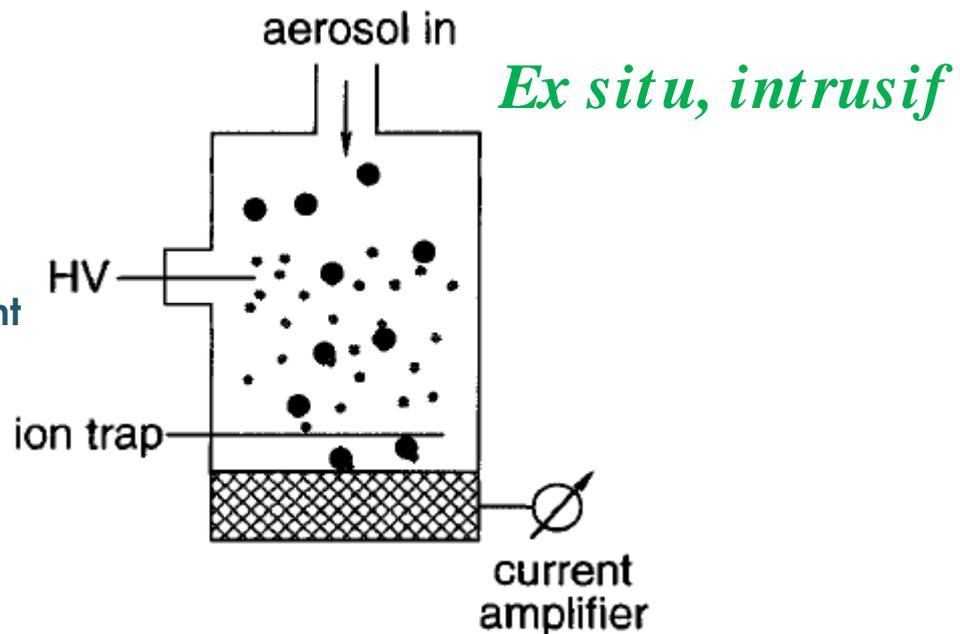
Technique de mesure de la concentration en surface

Surface active : Diffusion Charging

Il existe différents instruments commerciaux reposant sur la mesure de charge électrique portée par un ensemble de particules, qui n'ont pas la même réponse (LD1DC, NSAM, miniDISC...).

- ☺ sensibilité de $2 \mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$.
- ☹ Concentration maximum $2000 \mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$
- ☹ Limite de détection $\approx 10 \text{ nm}$
- ☹ La surface active \neq surface spécifique

Attention : il faut prendre en compte la morphologie des particules lors de l'interprétation.



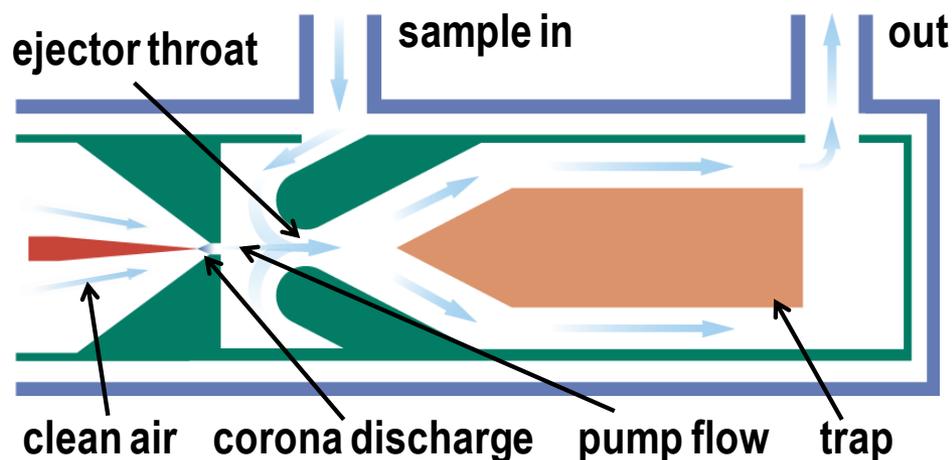
NSAM TSI, Shin et al., 2007

Technique de mesure de fraction massique

Pegasor Particle Sensor (PPS)

En ligne, non intrusif

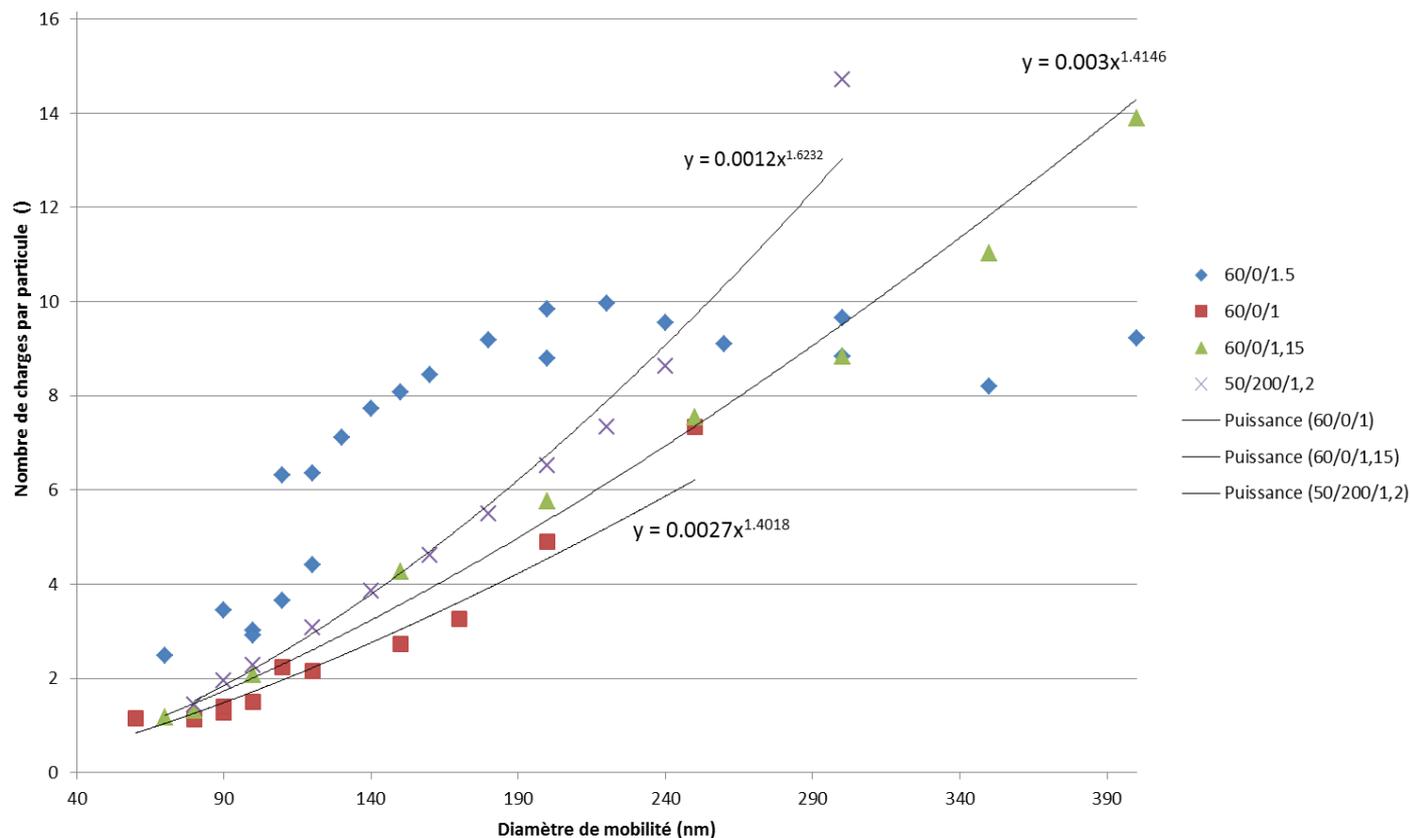
Pour un aérosol d'une morphologie et pour une gamme de taille données, le courant électrique transporté par l'aérosol est corrélé à la fraction massique de cet aérosol. Le PPS charge les particules par effet couronne et mesure le courant électrique.



- ☺ Gamme de concentration très élevée, ne nécessite pas de dilution
- ☺ très bonne réponse temporelle : adapté aux systèmes instationnaires
- ☺ Adapté aux milieux à températures et pressions élevées
- ☹ Nécessite un étalonnage pour l'aérosol considéré.

Technique de mesure de fraction massique

Nécessite un étalonnage pour les appareils exploitant la charge électrique des aérosols...



Mesures effectuées sur générateur CAST
(CORIA/LCPP/IRSN)

Ecole thématique CNRS sur les poussières, 2014

Technique de mesure de la masse

Pesée gravimétrique

$$C_{aero} = \frac{m_{ap} - m_{av}}{V_p}$$

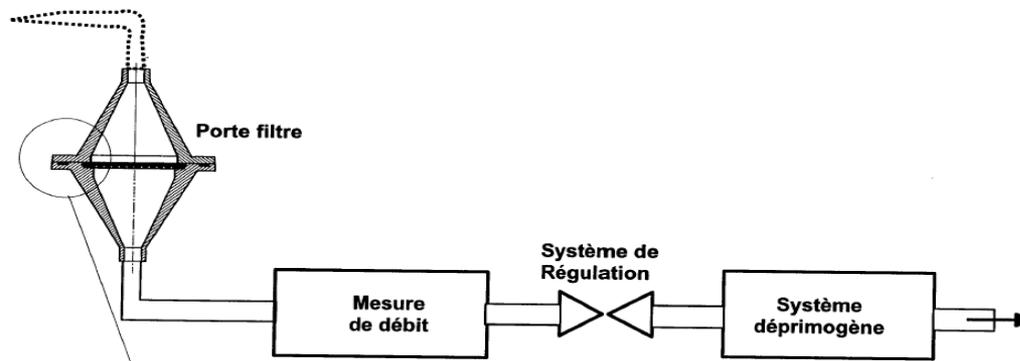
C_{aero} : concentration massique (kg/m³)

m_{av} : masse filtre avant mesure (kg)

m_{ap} : masse filtre après mesure (kg)

V_p : volume prélevé (m³)

Ex-situe, intrusive



- ☺ Sensibilité pesée : 1 voir 0,1 µg
- ☺ Mesure directe : 1 µg /m³ – 10 g/m
- ☺ Peu couteuse
- ☺ Mesure séquentielle
- ☺ Longue et fastidieuse
- ☺ Grands débits de prélèvement
- ☺ Choix du substrat crucial (hygroscopicité)



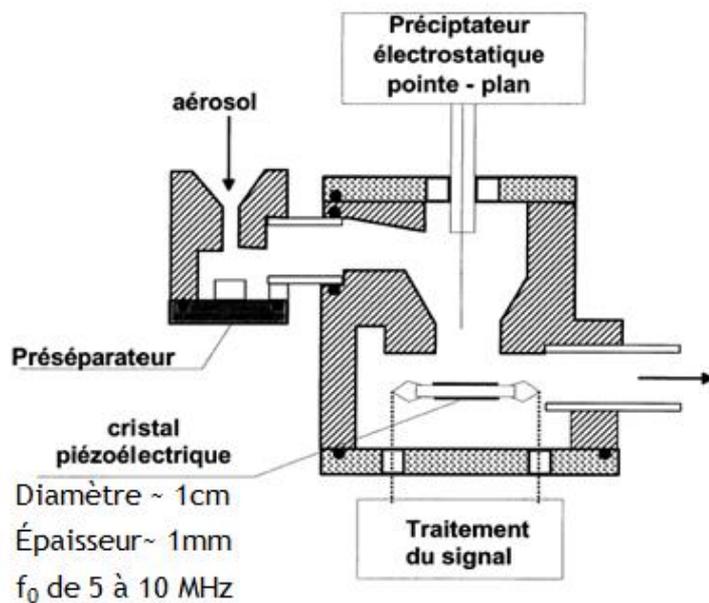
Technique de mesure de la masse

Cristal piézoélectrique

En ligne, intrusive
µbalance TEOM

Dépôt de particules sur cristal piézoélectrique dont la fréquence de résonance dépend de la masse (5 – 10 MHz)

Le substrat de collecte vibre et la masse déposée par filtration provoque une variation de fréquence (150-200 Hz) (Patashnick and Rupprecht, 1991)

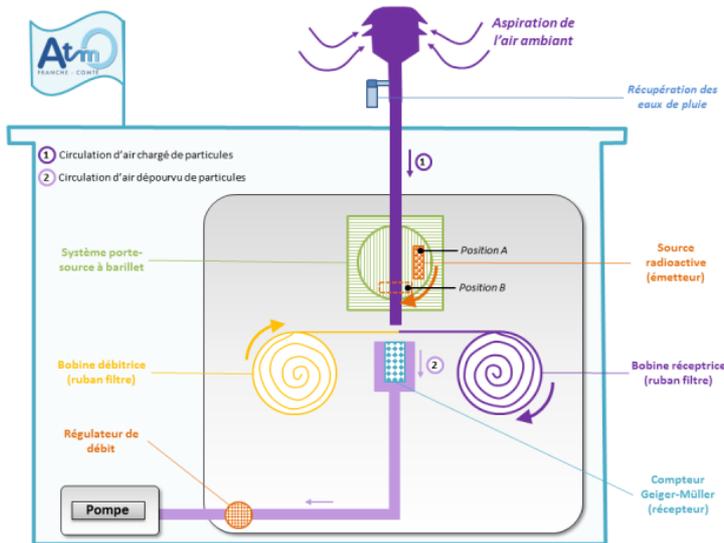


$$\Delta m = K_0 \left(\frac{1}{f^2} - \frac{1}{f_0^2} \right)$$

- ☺ Mesure directe et temps réel
- ☺ $2 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 5 \text{g}/\text{m}^3$
- ☹ Colmatage des filtres, surcharge
- ☹ Calibration par utilisateur (K_0)
- ☹ Thermodésorption (filtre chauffé)

Jauge β

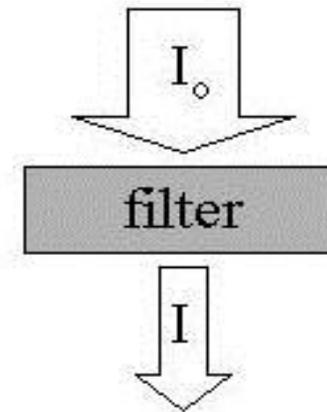
Le nombre de particules bêta transmis au travers d'un échantillon décroît lorsque la densité surfacique de l'échantillon augmente



- 😊 Appareil robuste et de routine
- 😊 Large gamme : $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – $10 \text{g}/\text{m}^3$
- ☹ Source radioactive
- ☹ Homogénéité du dépôt et du filtre
- ☹ Dépendance Z (calibration)
- ☹ Mesure relative : étalonnage.

Absorption lumière

Le nombre de photos transmis au travers d'un échantillon décroît lorsque la densité surfacique de l'échantillon augmente (Aethalometer, MAAP, opacimètre, PSAP)



- 😊 Appareil robuste et de routine
- 😊 Large gamme : $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – $10 \text{g}/\text{m}^3$
- 😊 Source laser
- 😊 Homogénéité du dépôt et du filtre
- 😊 Mesure relative : étalonnage.

Technique de mesure de la masse

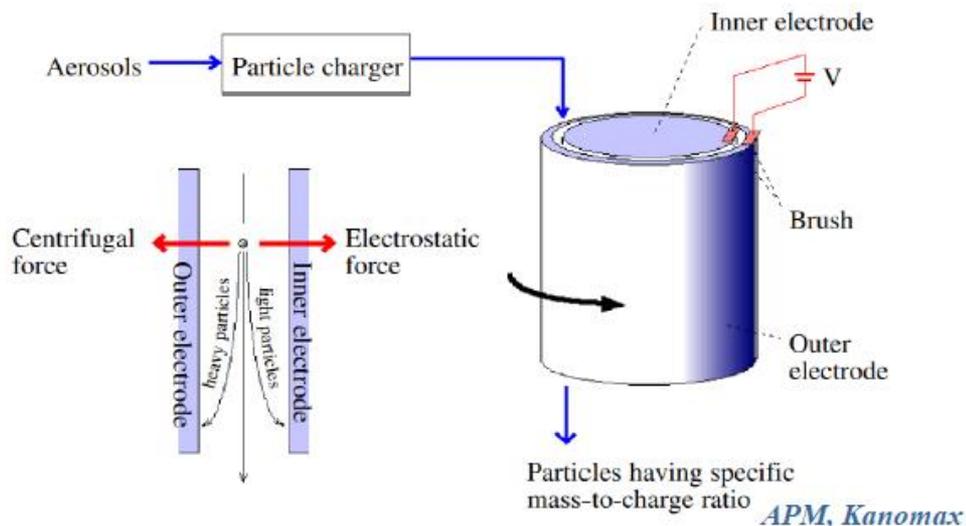
Centrifugal Particule Mass Analyser (CPMA)

Dispositif de sélection des particule par couplage d'une force électrique et d'inertie.

En ligne, non-intrusive



CPMA, Cambustion



- ☺ Permet la sélection des nanoparticule, jusqu'à 0.5 fg.
- ☺ Non intrusive, d'autres mesures peuvent être appliquées en aval
- ☺ Nécessite la connaissance de l'état de charge
- ☺ Mesure durant plusieurs minutes, nécessite une source stable et continue

Technique de mesure de fraction volumique

Photo acoustic sensor

Ex-situ, non intrusive

Les particules sont éclairées par un faisceau laser modulé, les phases modulées d'augmentation et diminution de la température des particules engendrent une onde enregistrée par un microphone

$$B_{abs} \propto \frac{P_m}{P_L}$$



B_{abs} : coefficient d'absorption (m-1)

P_m : intensité du son

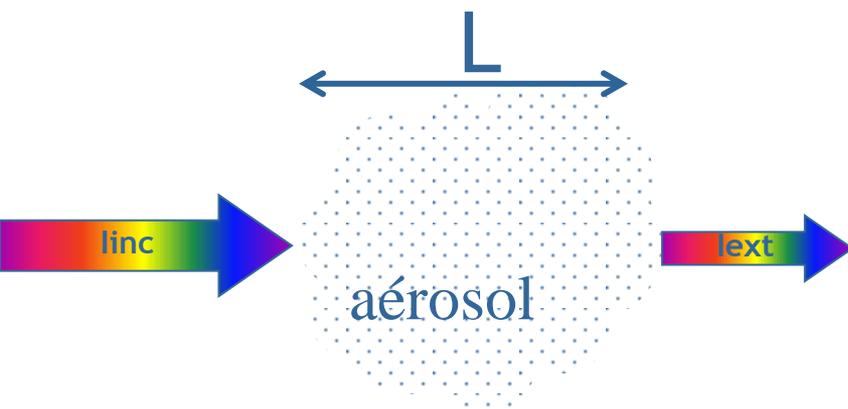
P_L : intensité du laser

- ☺ Appareil robuste et de routine.
- ☺ large gamme : 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ – 1 g/m
- ☺ quelques L/min
- ☹ Particules fortement absorbantes (suies)
- ☹ Mesure relative : étalonnage

Technique de mesure de fraction volumique

Mesure par extinction lumineuse

L'aérosol absorbe une partie du flux de photons incident



[In situ], non intrusive

$$I_{ext} = I_{inc} \cdot \exp(-K_{ext} \cdot L)$$

avec :

I_{ext} : intensité du signal éteint (V)

I_{inc} : intensité du signal incident (V)

K_{ext} : coefficient d'extinction (m^{-1})

L_{opt} : longueur du trajet optique (m)



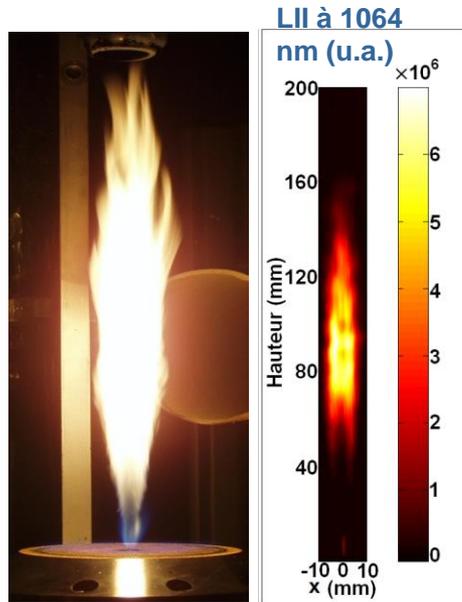
- ☺ In-situ ou en ligne
- ☺ Mesure de K_{ext} absolue ne nécessitant pas de calibrage
- ☺ Conversion en fv nécessite la connaissance des propriétés optiques
- ☺ Limité par la multidiffusion en cas de fortes concentrations
- ☺ Adapté aux particules absorbantes, sinon des corrections sont à apporter.

Technique de mesure de fraction volumique

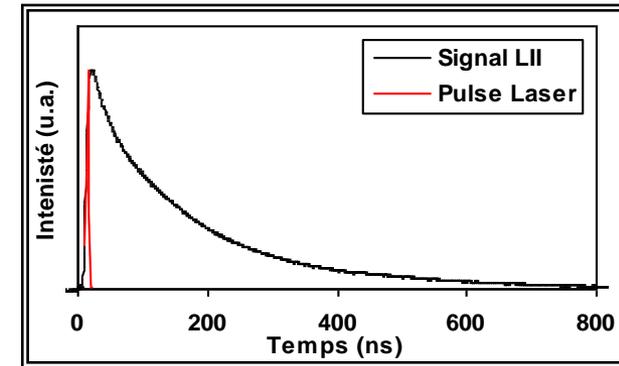
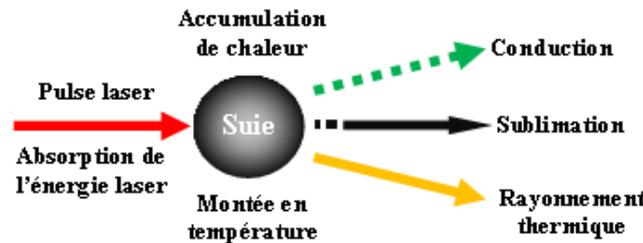
Laser Induced Incandescence (LII)

In situ, intrusive

Méthode optique permettant de cartographier la fraction volumique directement dans les flammes : LII (Laser Induced Incandescence)



Flamme de gazole

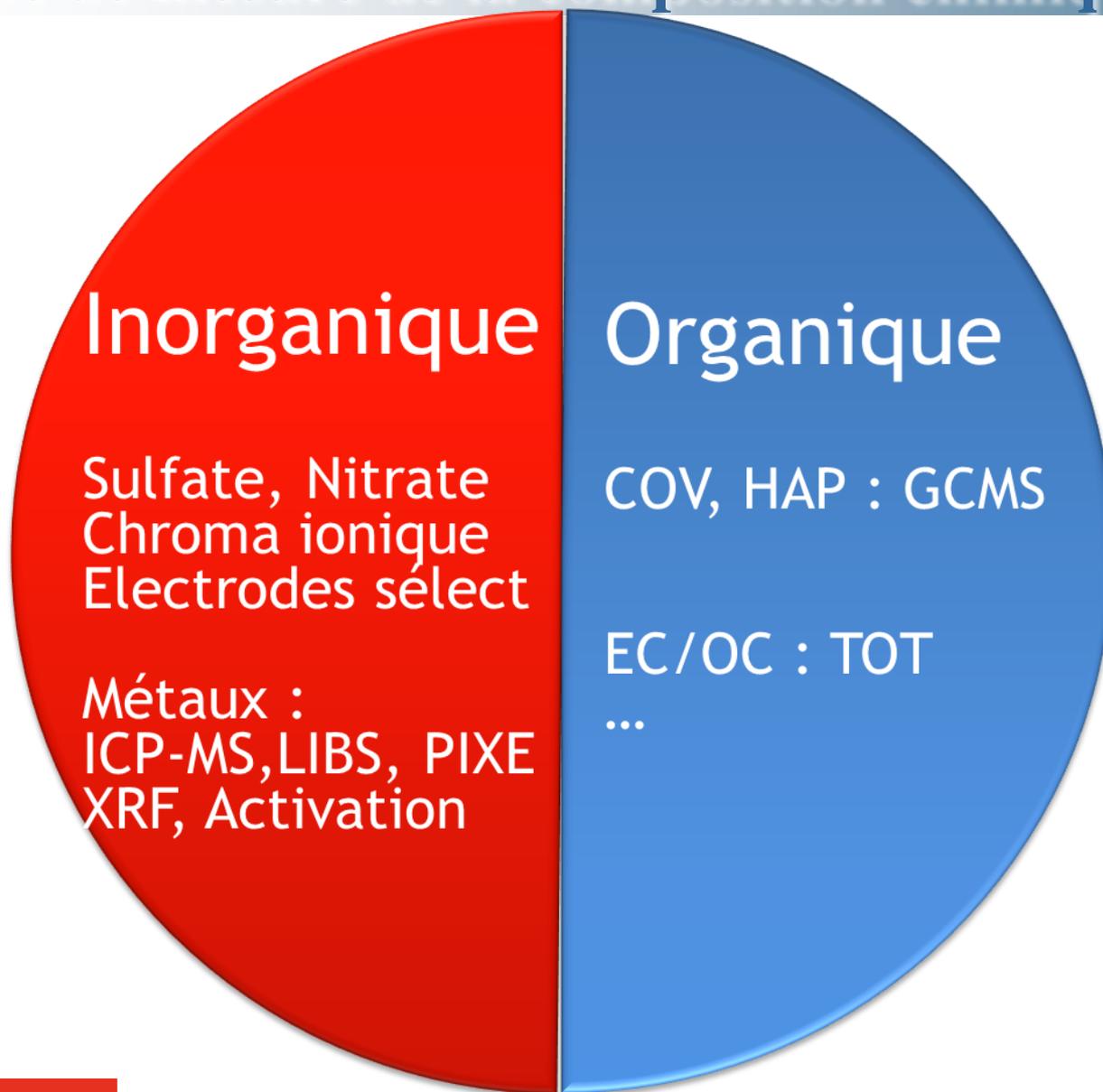


$$S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 64 \cdot E(m) \cdot \frac{\pi^3 \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^6} \cdot \left[\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot N_p \cdot r_p^3(t) d\lambda$$

Fraction volumique de suies notée f_v (m^3 de suies / m^3 de gaz)

- ☺ Mesure optique in-situ.
- ☺ sensible à quelques ppm
- ☺ permet l'obtention de cartographies
- ☹ Particules fortement absorbantes (suies)
- ☹ Mesure relative : étalonnage

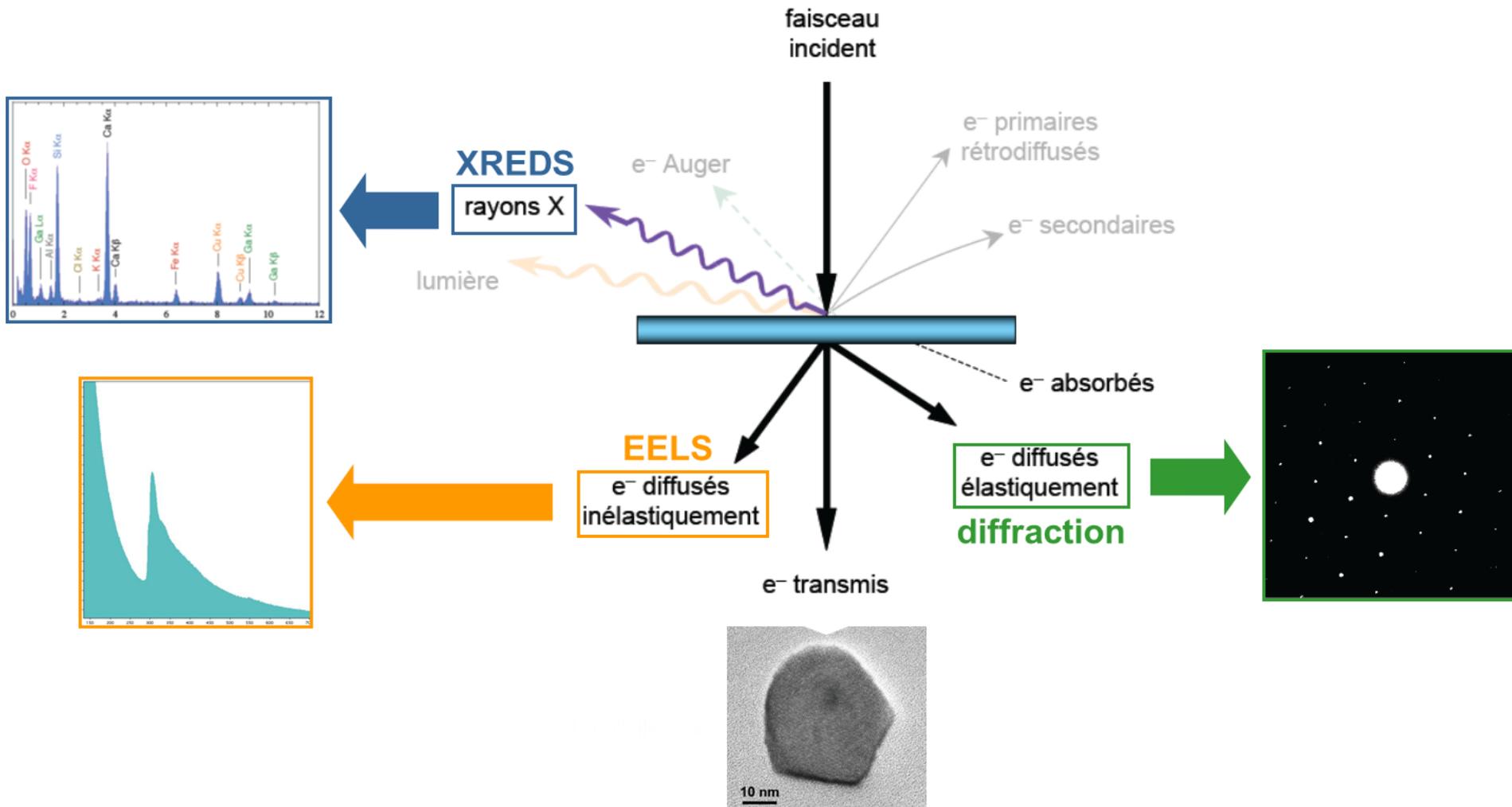
Technique de mesure de la composition chimique



Technique de mesure de la composition chimique

Analyses faite sur microscope électronique

Ex situ, intrusive



Technique de mesure de la composition chimique

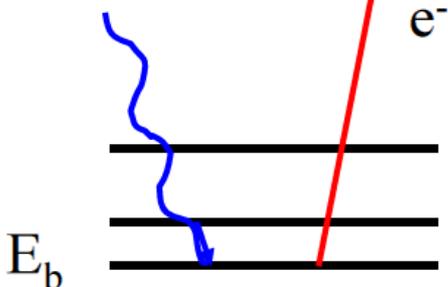
X-ray Photoelectron Spectroscopy

Ex-situ (en ligne), intrusive

Technique qui informe de la composition élémentaire et de l'état d'oxydation à la surface des particules (10 nm). Un faisceau de rayons x monochromatique et d'énergie connue déplace les électrons (effet photo-électrique). L'énergie cinétique des électrons émis est mesurée en fonction de l'énergie du faisceau de rayons x.

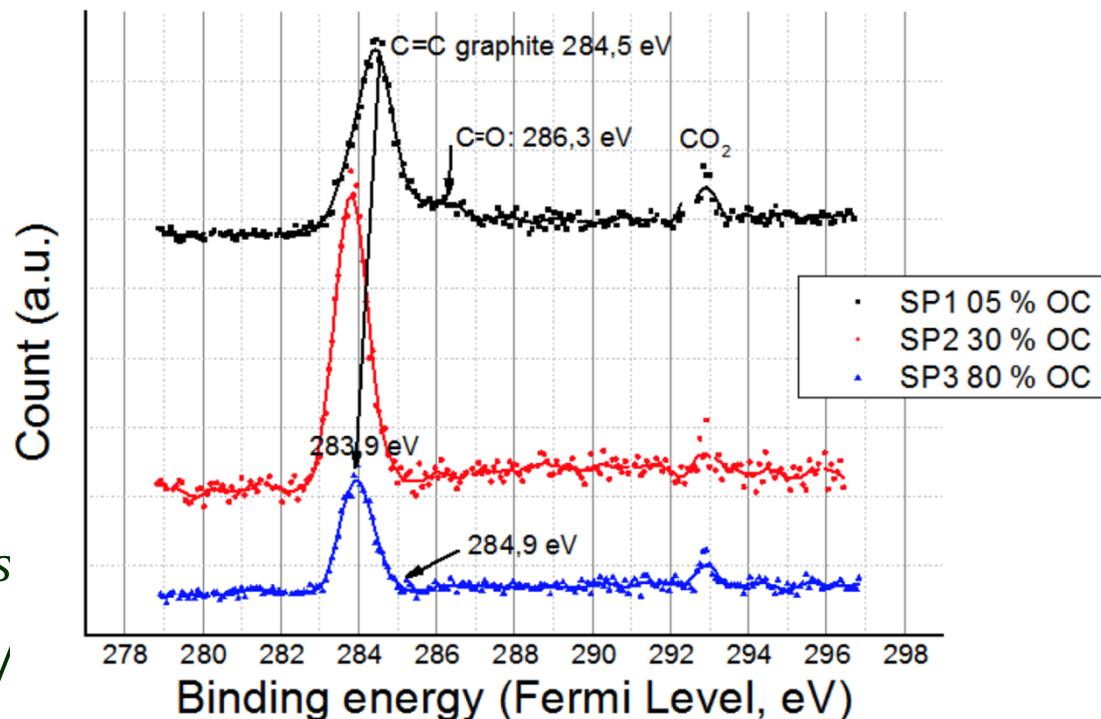
$$E_k = h\nu - E_b$$

X-ray



E_k = énergie cinétique (J)
 h = constante de Planck (Js)

ν = fréquence de radiation (1/s)
 E_b = énergie de liaison (J)

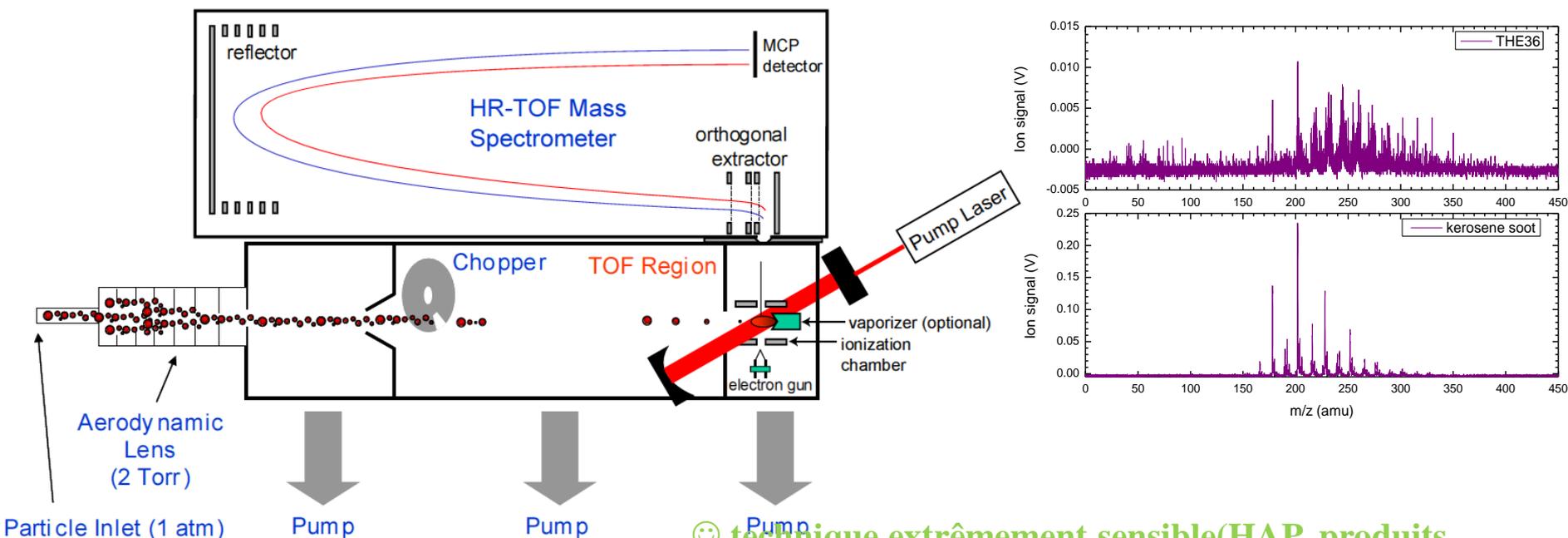


Technique de mesure de la composition chimique

Aerosol Mass Spectrometer (AMS)

En ligne, intrusive

Les particules sont chargées (naturellement, par décharge électrique, ionisée par interaction avec un faisceau lumineux...) et sont transportées par force magnétique. Leur temps de vol est proportionnel au rapport masse sur charge.



😊 **technique extrêmement sensible (HAP, produits d'oxydation, organosulfates...)**

😊 **Peut être appliquée sur substrat moyennant une phase de désorption laser**

😞 **Un étalonnage doit être fait**

Technique de mesure de la composition chimique

Spectroscopie Raman

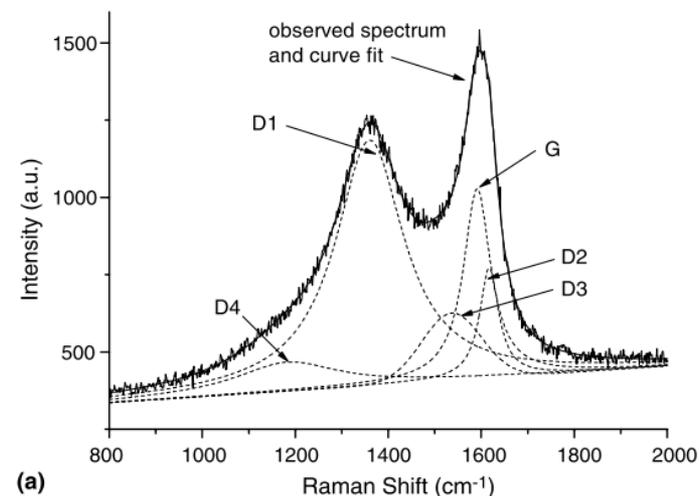
Analyse résultant de l'interaction inélastique entre la lumière et un matériau. Le matériau est illuminé par une source laser monochromatique. On étudie le spectre de la lumière diffusée. Le décalage de fréquence nous informe de la composition chimique du matériau (fréquence de vibration du réseau cristallin ou de d'une molécule (phonons)).

D1 : $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ correspond à un mode de réseau graphitique (symétrie A_{1g}) de couches de graphènes dans la proximité immédiate de plan désordonné de graphite

D2 : $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ épaulement qui correspond à un mode de réseau graphitique (symétrie E_{2g}) de couches de graphène situées en surface du cristal de graphite

G : $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ correspond à un mode du graphite (cristal idéal) de symétrie E_{2g}

Ex situ, non intrusive



☺ **Mesure optique simple**

☹ **Analyse qualitative**

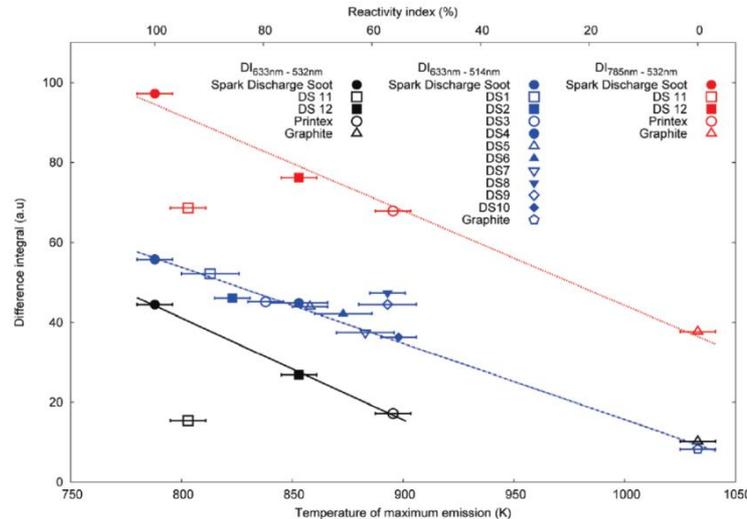
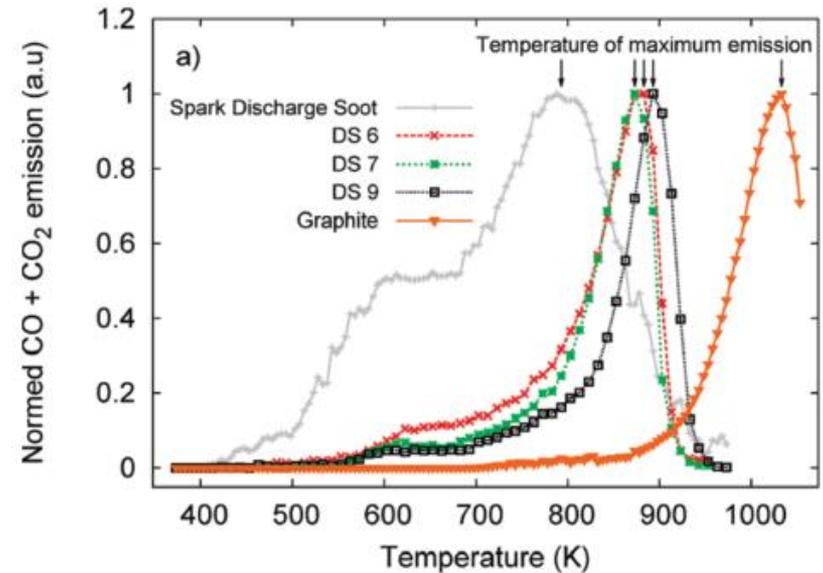
Technique de mesure de la composition chimique

Temperature Programmes Oxidation

Un filtre chargé en particules est exposé à une température croissante (370 à 973 K) à la vitesse de 5 K/min. Une analyse FTIR des gaz désorbés est effectuée au cours du temps.

On relève la température associée au maximum d'émission, par exemple de CO ou CO₂.

Il apparait que cette température maximale est corrélée à l'état d'oxydation des particules et donc à leur réactivité.

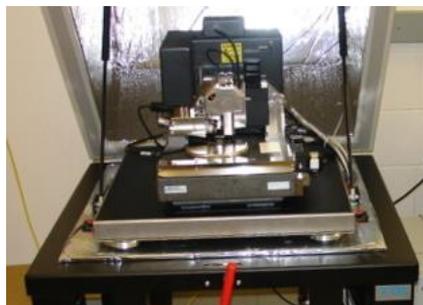


Technique de mesure de la composition chimique

	<i>Ex-situ</i>	<i>En ligne</i>
<i>Analyse élémentaire</i>	<ul style="list-style-type: none">• EDX, EELS, EFTEM• ICP-MS• PIXE• Fluorescence X• LIBS• Activation neutronique• XANES, XPS• ...	<ul style="list-style-type: none">• LIBS (Amodeo, 2008, Gallou, 2010)• ATOF-MS : composition vs Dp (Gaie-Levrel, 2011)• DMA/ICP-MS (Okada et al., 2002)
<i>Composition chimique</i>	<ul style="list-style-type: none">• Chromatographie HPLC, CPG, GC-MS.• FTIR• Spectroscopie RAMAN• Analyseur carbone EC/OC• LD/LI/TOF-MS• XANES, XPS (surface)....	<ul style="list-style-type: none">• FTIR (Ayranci et al., JQSRT, 2008)• XANES (Braun et al., 2005)• XPS, (Sublemontier, 2012)• SAXS+MS (Loch et al., 2012)• ATOF-MS (Gaie-Levrel, 2011)• SP-AMS (aerodyne)• Raman

- *Les méthodes en ligne sont en plein développement (LIBS, FTIR, ATOF-MS...)*

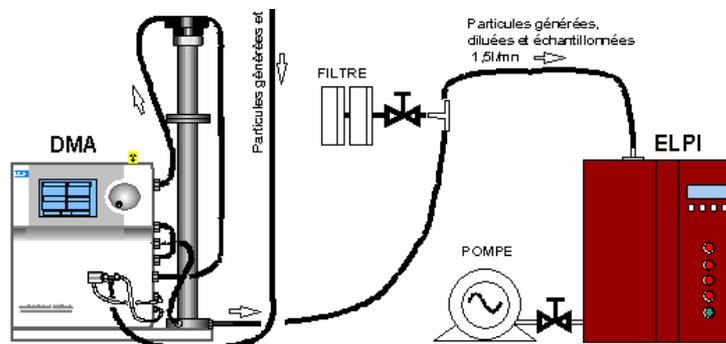
Conclusion sur les méthodes de mesures



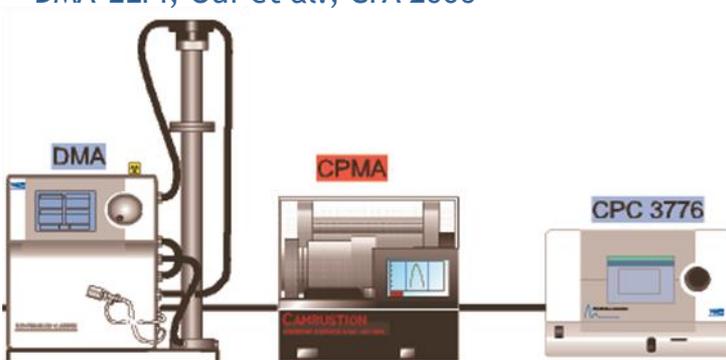
AFM



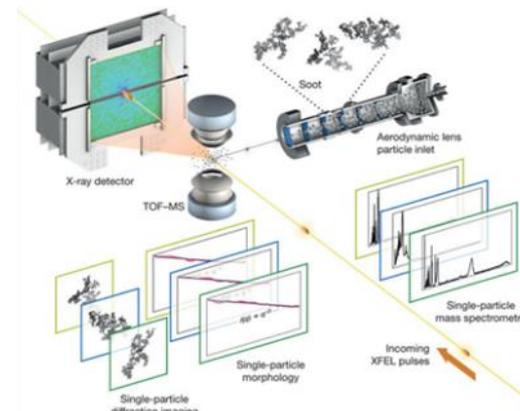
TEM



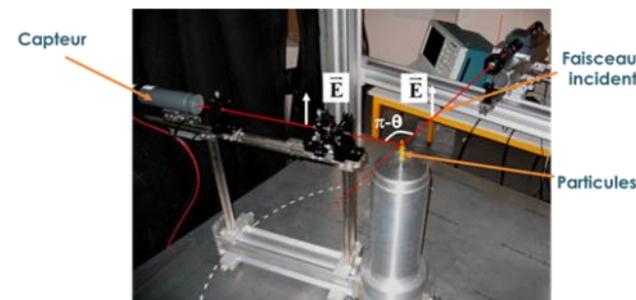
DMA-ELPI, Ouf et al., CFA 2006



DMA-CPMA, Ouf et al., CFA 2013



Loch et al., Nature, 2012



Caumont-Prim et al., JQSRT, 2012

Ex-situ

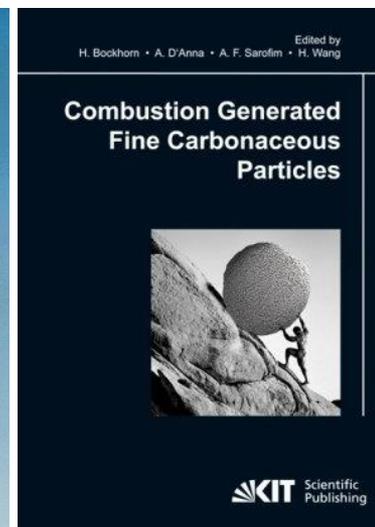
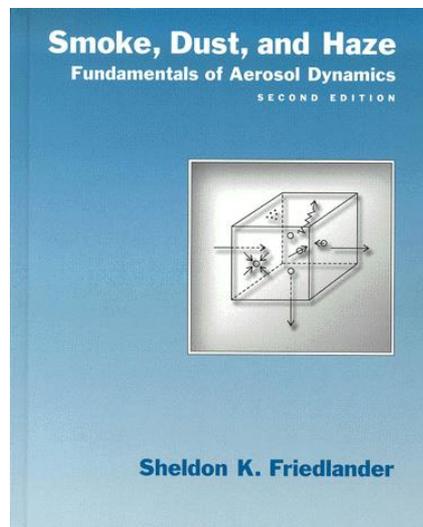
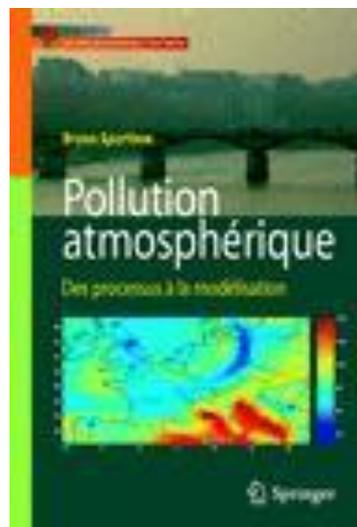
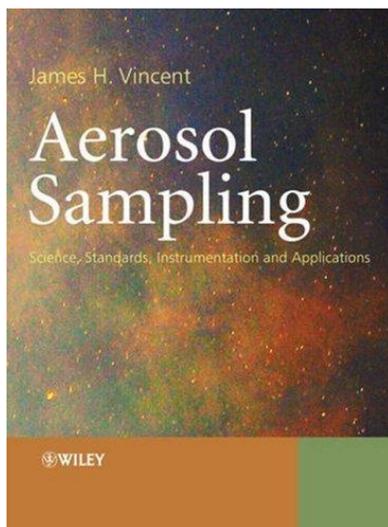
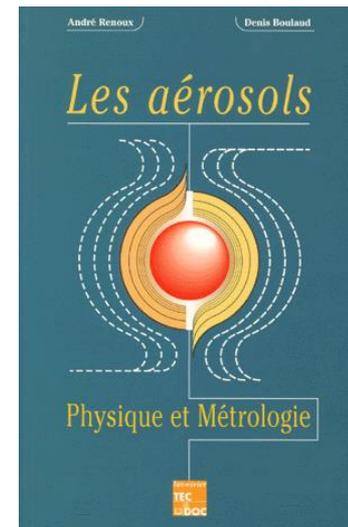
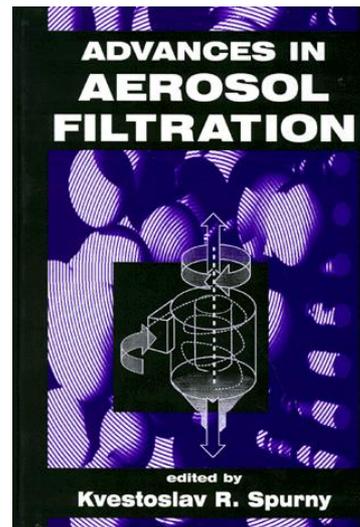
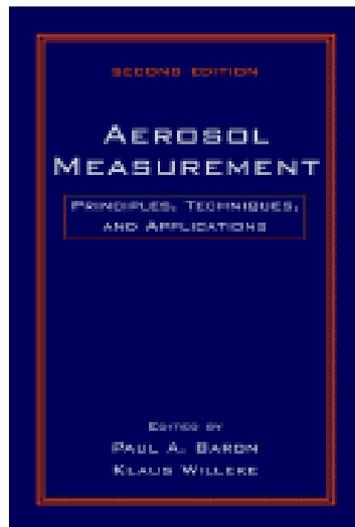
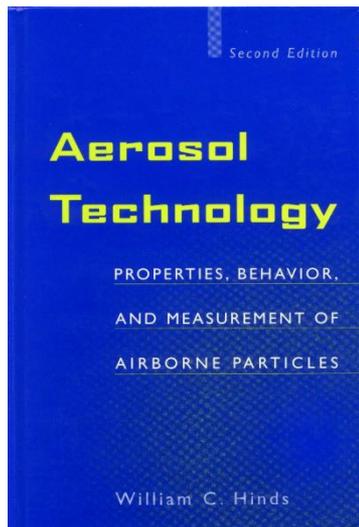
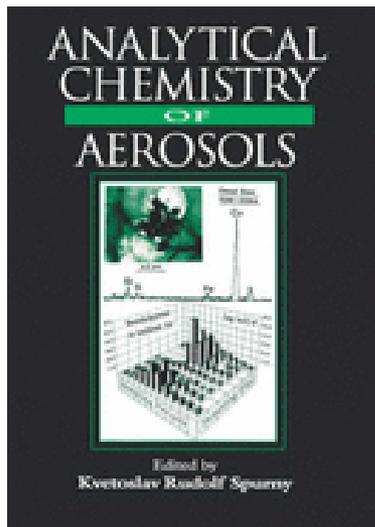
On line

In-situ

Conclusion sur la métrologie des aérosols

- ❑ Nombreux moyens de mesure ont été développés depuis 40 ans.
 - ✓ Distribution en taille : 0,5 nm à 100 μm
 - ✓ Concentration en nombre : quelques p/cm^3 à $10^7 \text{ p}\cdot\text{cm}^{-3}$.
 - ✓ Mesure en ligne, en continu et depuis peu en temps réel.
 - ✓ Récents développements permettent d'estimer la morphologie des particules.
- ❑ La majeure partie des techniques repose sur des **méthodes d'inversion ou spécifiques**, complexes et plus ou moins fiables.
- ❑ **Attention aux informations apportées** par les instruments.
 - ✓ Différents diamètres (aérodynamique, équivalents en coefficient de diffusion et en mobilité électrique,
 - ✓ Différentes métriques de quantité (masse, nombre, surface)
- ❑ La fiabilité de ces informations est fonction de la **représentativité du prélèvement**.
 - ✓ La maîtrise des différentes étapes du processus d'échantillonnage est fondamentale

Ouvrages de référence

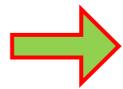


Composition

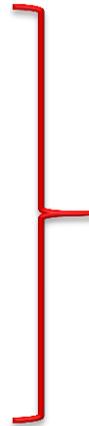
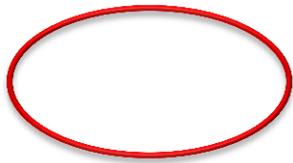
Texte

Cas d'une flamme ($T = 1500 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$) constituée de 10 000 sphérules de 20 nm dans un volume virtuel cubique de $27 \mu\text{m}^3$ ($f_v = 0.0016$).

Illustrations



Remarque, conclusion



Informe de la morphologie



(Diffusion Limited Cluster Aggregation, Yon et al., 2010)

☺ **Adapté pour $D > 300 \text{ nm}$ à Pa ambiante.**

☹ **Peut conduire à la formation de couches**