



HAL
open science

Le LIBD, pour une quantification hautement sensible de nanoparticules en milieux aquatiques

Anne Piscitelli, Malak Dia, Mathieu Le Meur, Pierre-Emmanuel Peyneau,
Beatrice Bechet

► To cite this version:

Anne Piscitelli, Malak Dia, Mathieu Le Meur, Pierre-Emmanuel Peyneau, Beatrice Bechet. Le LIBD, pour une quantification hautement sensible de nanoparticules en milieux aquatiques. Spectr'Atom 2024, Jun 2024, Pau, France. . hal-04780995

HAL Id: hal-04780995

<https://hal.science/hal-04780995v1>

Submitted on 13 Nov 2024

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.



Introduction

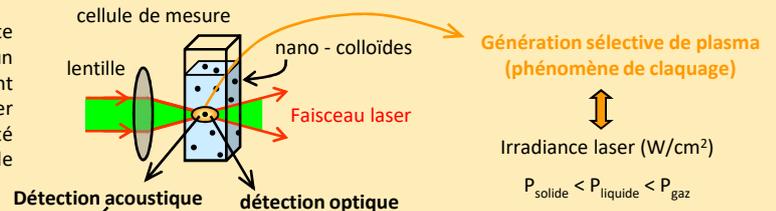
Tous les systèmes aquatiques naturels contiennent des nanoparticules qui peuvent être inorganiques, organiques et même inclure des micro-organismes. Leur quantification présente des difficultés considérables car elles sont souvent présentes à de très faibles concentrations et avec une prédominance de la distribution de taille sur les petits diamètres (< 100 nm). Les méthodes, traditionnellement utilisées pour leur caractérisation, sont basées sur la séparation et/ou le fractionnement (ultrafiltration, ultracentrifugation, chromatographie d'exclusion de taille, fractionnement en champ libre...) mais aussi sur des méthodes de diffusion statique et dynamique de la lumière.

Cependant, ces techniques présentent des limitations importantes : la séparation et le fractionnement interfèrent avec le système colloïdal et conduisent facilement à des changements dans la population colloïdale (coagulation, sorption et précipitation) tandis que la diffusion de la lumière a des limites de détection relativement élevées pour les particules dont le diamètre moyen est inférieur à 100 nm.

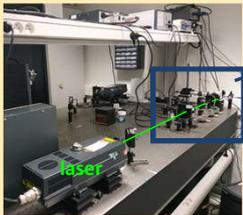
Parallèlement à ces techniques, le « Laser Induced Breakdown Detection » ou LIBD (inventé à l'origine pour le contrôle de l'eau ultrapure dans l'industrie des semi-conducteurs) a rapidement servi et été perfectionné pour la détection et la caractérisation des nano-colloïdes synthétiques ou naturels en milieu aquatique.

Principe

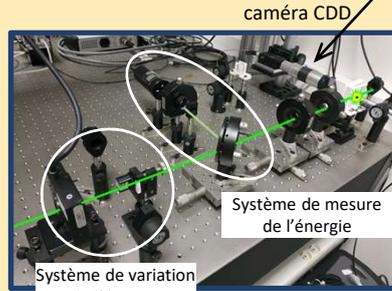
Cette technique analytique, dérivée du LIBS, utilise un faisceau laser pulsé à haute énergie qui est focalisé dans la cellule de mesure afin de générer sélectivement un plasma lors de l'interaction entre la matière solide (le colloïde) et le rayonnement laser. L'absorption de photons par les nanoparticules au cours de l'impulsion laser conduit à la création et à l'expansion du plasma. Ce dernier peut alors être détecté acoustiquement ou optiquement via, respectivement, la propagation de l'onde de choc dans le milieu aquatique ou la lumière émise.



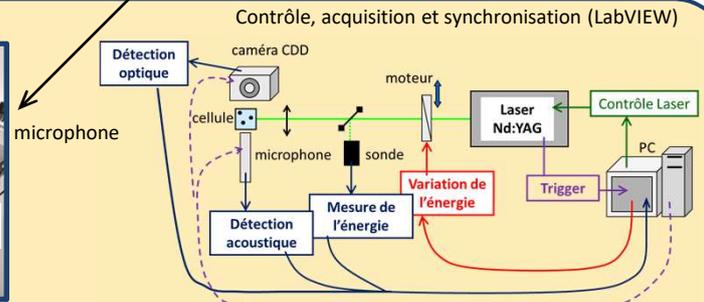
Dispositif expérimental



Caractéristiques techniques du laser Nd:YAG
 $\lambda = 532 \text{ nm}$, $E_{\text{max}} = 10 \text{ mJ}$, $\tau = 10 \text{ ns}$, $f = 1 \text{ à } 20 \text{ Hz}$



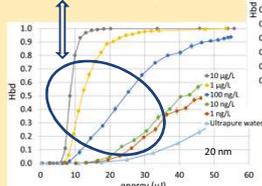
Système de variation de l'énergie



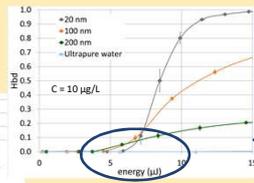
Etalonnage

L'étalonnage du système se fait à partir de solutions standards constituées de nano-sphères de polystyrène dont les tailles varient entre 20 nm et 1 μm et pour des concentrations allant jusqu'à ng/L

La pente est liée à la concentration des particules



conditions expérimentales : 20 Hz, 500 impulsions laser / points



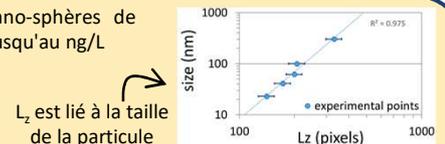
Le seuil est lié à la taille des particules

Détection acoustique Détection optique

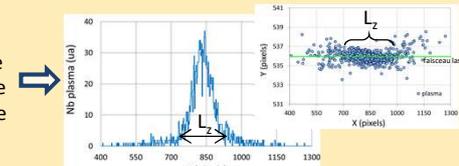
Les courbes « S » sont obtenues en traçant la probabilité de claquage (H_{bd}) en fonction de l'énergie du laser

$$H_{bd} = \frac{\text{Nombre de plasma décompté pour } N \text{ impulsions laser}}{N \text{ impulsions laser}}$$

Les courbes « Butterfly » sont obtenues à partir de la cartographie de chaque plasma créé à partir d'une nanoparticule



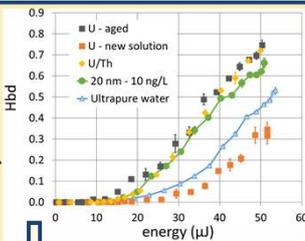
L_z est lié à la taille de la particule



Conditions expérimentales : 60nm - 1.95 µg/L, 20 Hz, 2000 impulsions laser

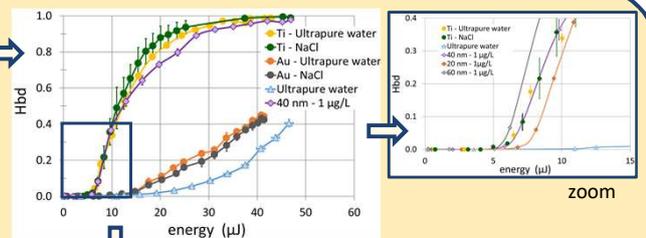
Résultats

Le LIBD est utilisé ici pour détecter la présence (ou l'absence) de colloïdes dans des solutions d'U (VI) (après réduction acide et/ou vieillissement) et des solutions d'U/Th (après centrifugation).



- ⇒ Taille inférieure à 20 nm à $t = 0$ pour les solutions d'U
- ⇒ Influence du vieillissement de la solution d'U visible dans l'apparition ultérieure de colloïdes.
- ⇒ Faible concentration et taille des colloïdes pour les solutions U/Th (environ 20nm - 10ng/L)

Le LIBD est employé pour détecter la présence (ou l'absence) de colloïdes dans des solutions standard de Ti et d'Au pour des expériences SP-ICP-MS.



- ⇒ Présence de colloïdes de Ti (alors qu'il devrait uniquement être sous forme dissoute), d'un diamètre estimé à 40 nm
- ⇒ Absence de colloïdes d'Au

Conclusion

Malgré certains inconvénients (destruction partielle des nano-colloïdes, limitation aux solides, etc.), le LIBD s'avère être un outil fiable, puissant et très sensible pour la détection et la caractérisation des nanoparticules en milieux aquatiques dans des conditions dites « extrêmes » que ce soit en taille (à partir de 5 nm) et/ou en concentration (à partir du ng/L).

Outre la détermination de la taille et de la concentration, le LIBD peut également être utilisé à diverses autres fins telles que des études cinétiques, des courbes de rupture, des traçages colloïdaux, ... ouvrant ainsi aux utilisateurs un vaste champ de recherche.