

Détection et mesurage des nanoparticules dans l'air

en vue de l'évaluation de l'exposition des personnes aux nano-aérosols

Peter Görner, Sébastien Bau

INRS-Laboratoire de métrologie des aérosols

15/05/2024

Académie Lorraine des Sciences

ALS 15.V.2024

Précédente communication

La taille des particules inhalées et leurs effets sur la santé

Ce ne sont pas toujours les particules les plus fines qui sont les plus dangereuses pour la santé

Peter Görner

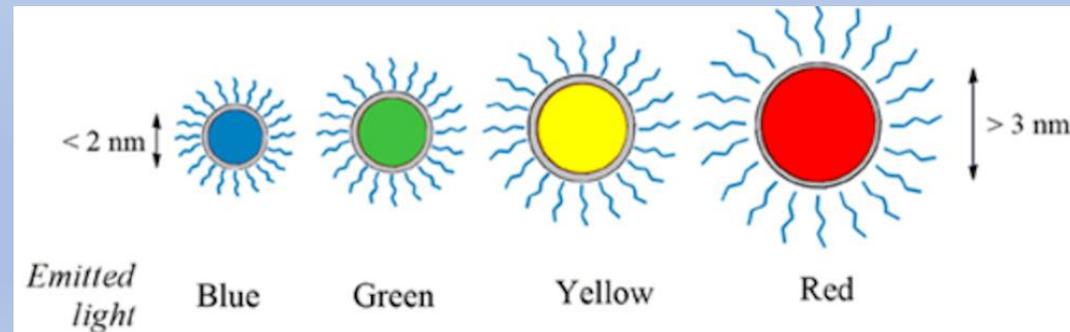
ALS 12.XII.2019

Précédente communication

- Aérosols présent sur les lieux du travail
 - Silice cristalline, amiante, poussières de bois, farine...
- Pneumoconioses, silicose, cancer de plèvre, cancer des ethmoïdes, asthme...
- Aérosols micrométriques (particules de 0,1 à 100 μm en Dae)
 - Dae – diamètre équivalent en vitesse limite chute (sédimentation)
- Définition des fractions conventionnelles d'aérosols en fonction de leur pénétration dans les voies respiratoires et en fonction de leur toxicité spécifique
 - Fraction Inhalable, Fraction Thoracique, Fraction Alvéolaire

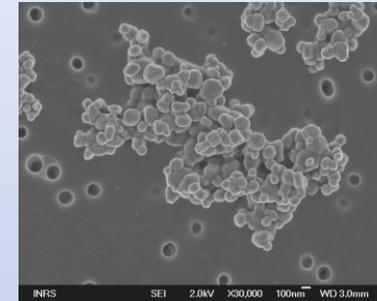
Différence entre nano et micro particules de la même composition chimique

- Nanos :
- Taille de particules ($d < 100 \text{ nm}$)
- Surface spécifique très développée ($> 60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$)
- Réactivité chimique supérieure aux microparticules
- Propriétés physiques modifiées (optiques, couleur)

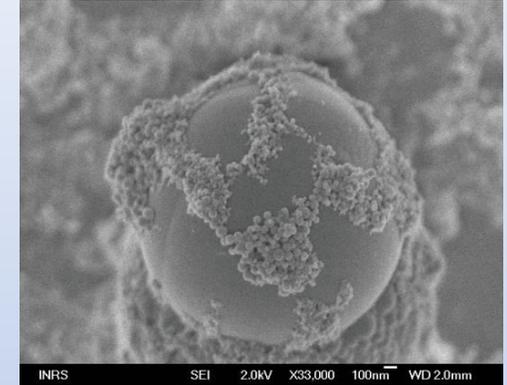


Deux familles principales des nanoparticules

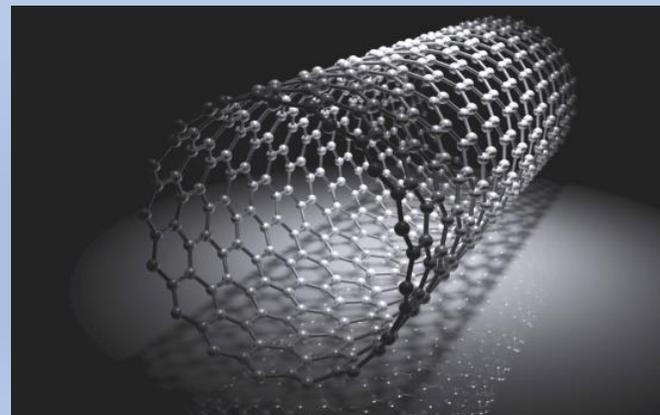
- Nanoparticules issues de condensation ou de désintégration de la matière :
- **particules naturelles, ultra fines**
- Nanoparticules artificielles :
- **manufacturées /engineered nanoparticles**



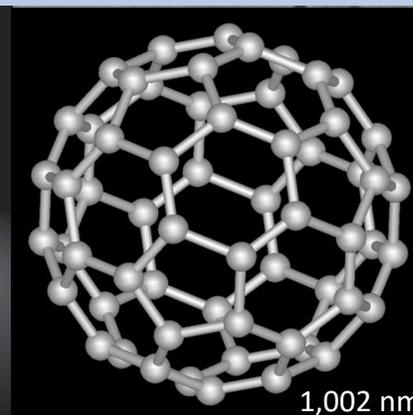
Dioxyde de titane



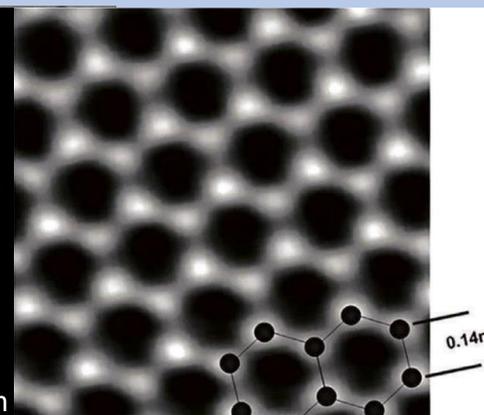
Fumée de soudage



Nanotubes de Carbone

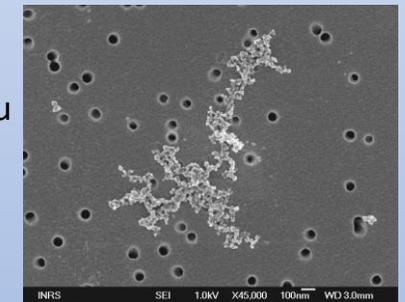


Fullerène (C60)



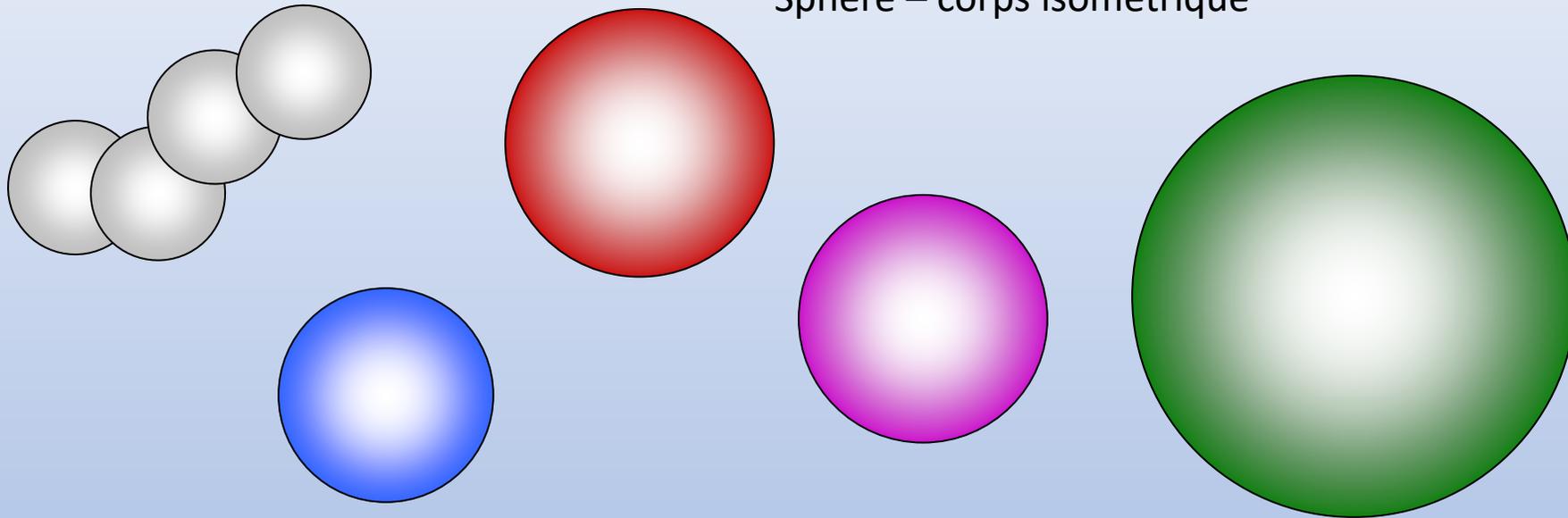
Graphène

Silice
(désintégration ou condensation)
(cristalline ou amorphe)



Diamètres équivalents

- Exemple : chaîne de 4 sphères de 20 nm chacune ($\chi = 1,32$, $\rho = 3000 \text{ kg/m}^3$)



- Diamètre de la sphère de même volume :
- Diamètre de la sphère de même surface :
- Diamètre de la sphère de même vitesse limite de chute (diamètre aérodynamique) :
- Diamètre de la sphère de même mobilité électrique :
- Diamètre de diffusion, équivalent en coeff. de diffusion d_f
- Diamètre optique, équivalent en diff. de lumière d_o

$$d_v = 32 \text{ nm}$$

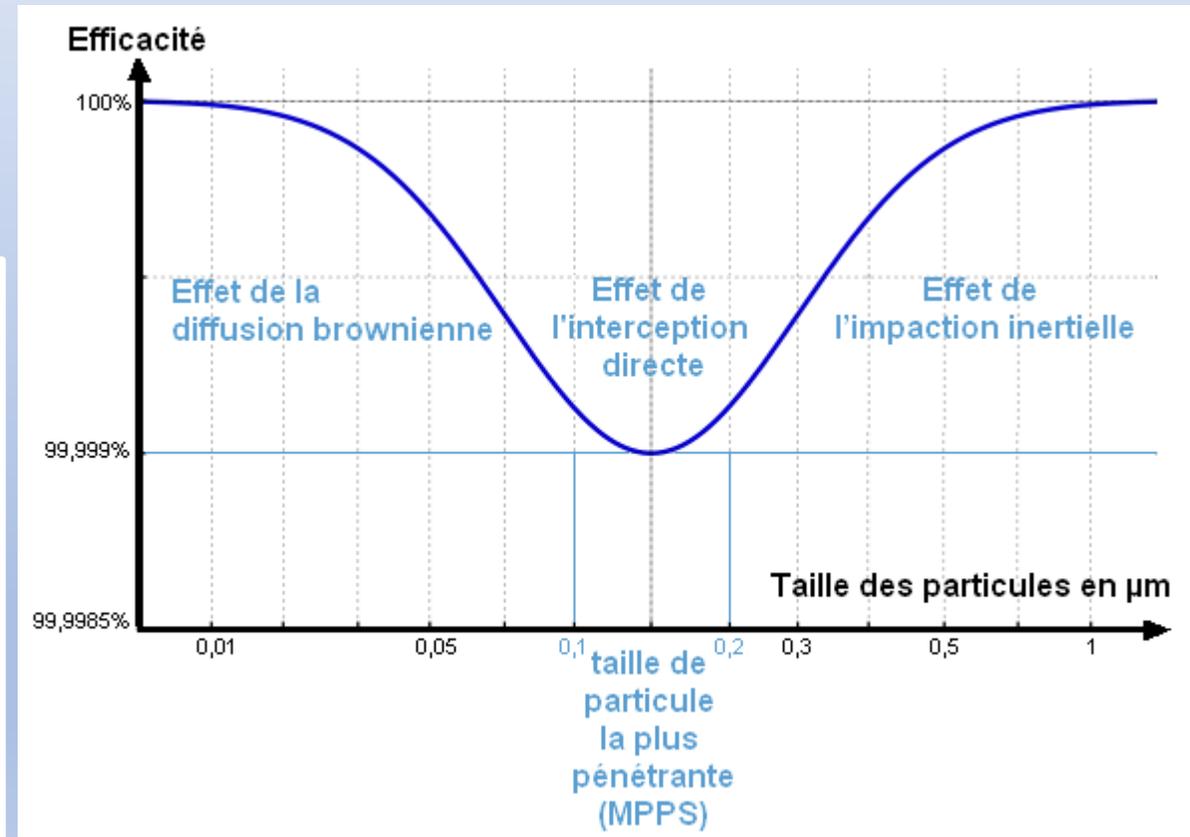
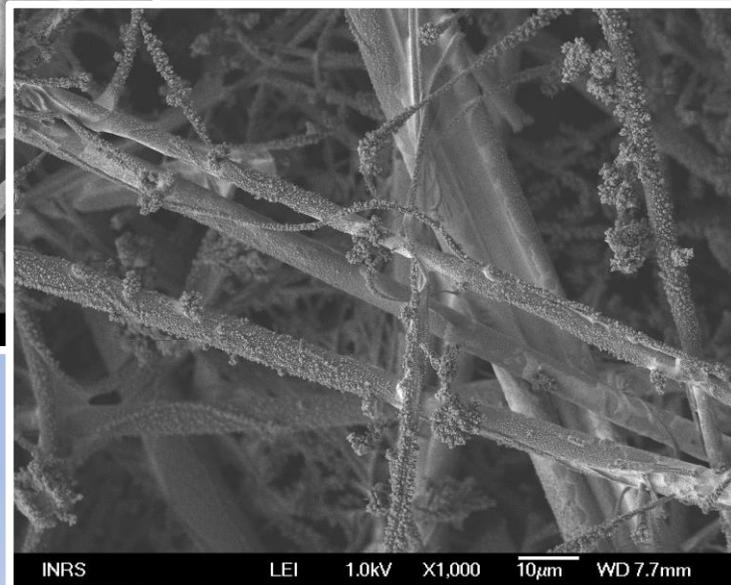
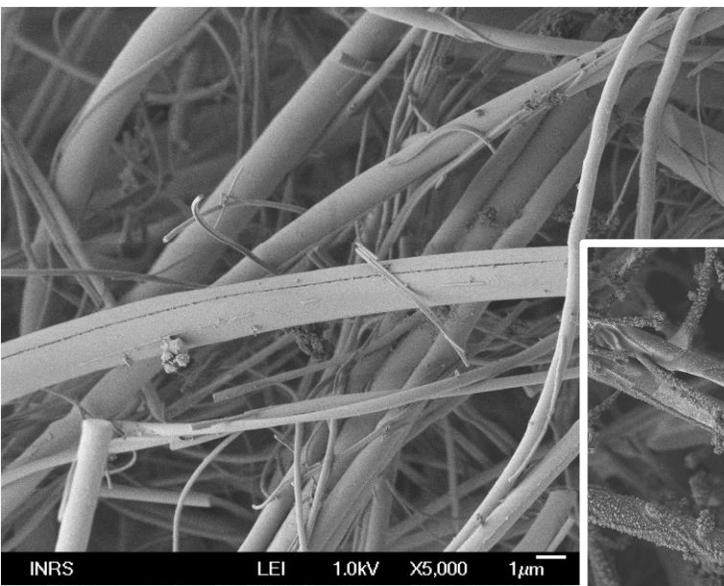
$$d_s = 40 \text{ nm}$$

$$d_a = 66 \text{ nm}$$

$$d_m = 37 \text{ nm}$$

Comportement de particules aéroportées

- Pourquoi $D_{ae} < 0,1 \mu\text{m}$? (= 100 nm)
- Exemple de l'efficacité de filtration



Différence entre micro et nano particules en mesurage de taille et de la concentration

MICRO

Taille > 0,1 μm (D_{ae})

Mécanisme inertiel de mouvement
Diamètre aérodynamique

Masse importante, concentration [mg/m^3]

Sédimentation importante

Coagulation relativement faible

Mode de quantification : PESEE ou comptage

NANO

Taille < 100 nm (D_{ae})

Mouvement Brownien – mécanisme diffusionnel
Diamètre de diffusion
Diamètre de mobilité électrique

Masse faible, concentration [nombre/ cm^3]

$$m=f(d^3)$$

Absence de sédimentation

Coagulation importante

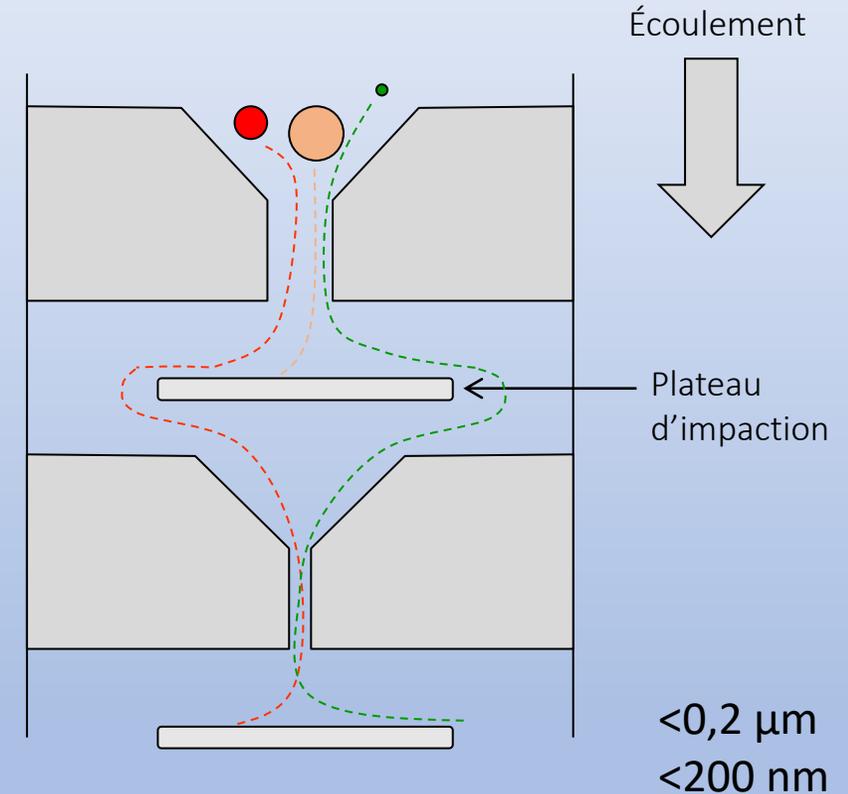
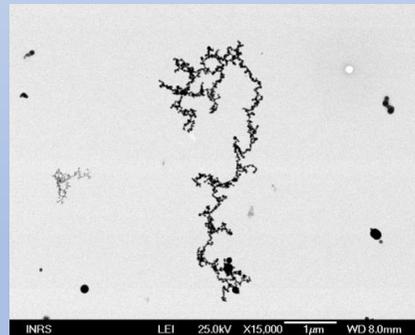
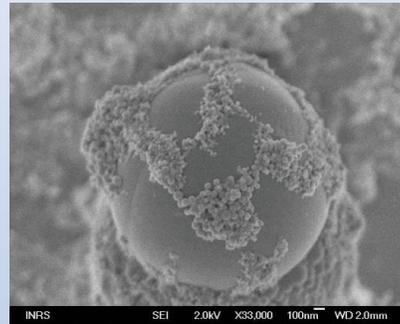
Forces de Van der Waals (1) Forces électrostatiques

Mode de quantification : COMPTAGE

(1) Görner, Pich : Generalized Theory of Dispersion Forces
Journal of Aerosol Science, **20**, 7, 735-747 (1989)

Mesurage des particules par l'effet d'inertie (séparation de nanoparticules des microparticules)

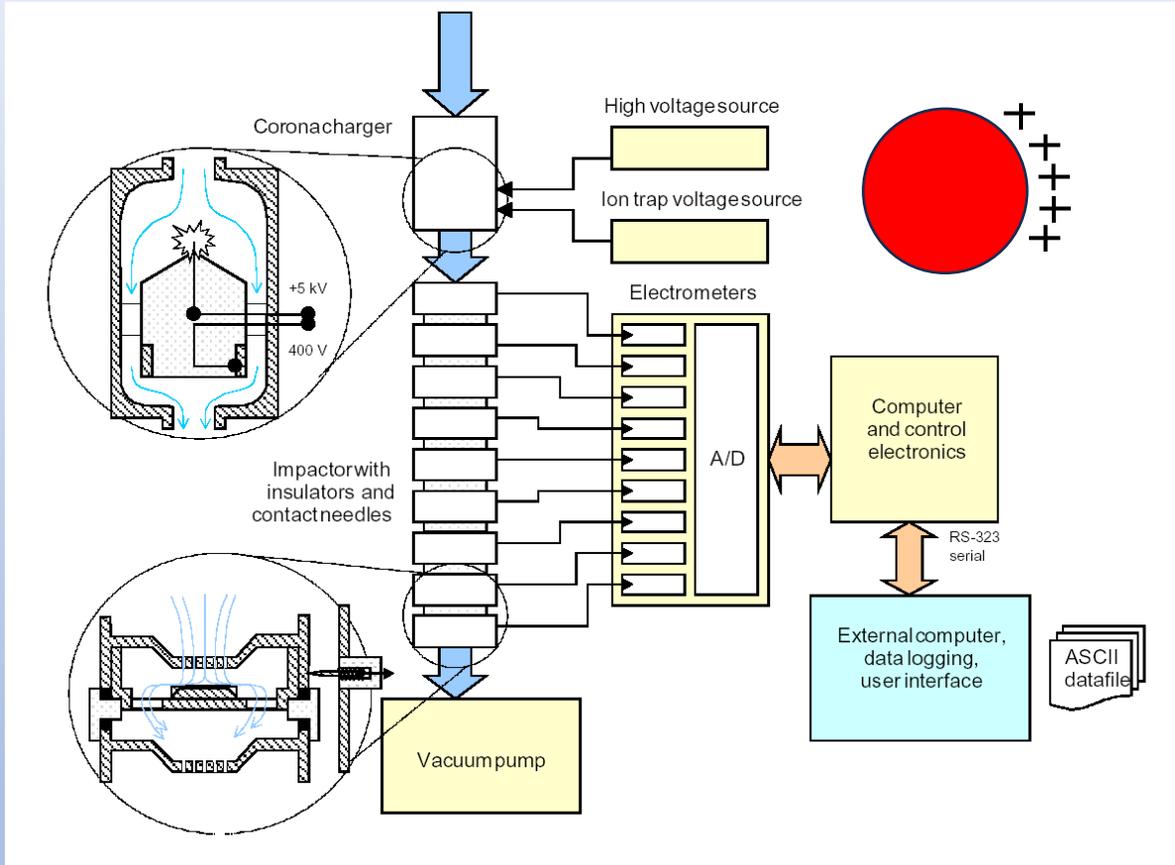
- Sélecteurs aérodynamiques
 - Impacteur en cascade
- Séparation difficile :
 - Particules coagulées :
 - exemple d'une fumée de soudage
 - Particules nanostructurées



- Obtention de la fraction fine (nano) est possible mais avec pertes

ELPI

Impacteur électrique basse pression



Diamètre aérodynamique des particules

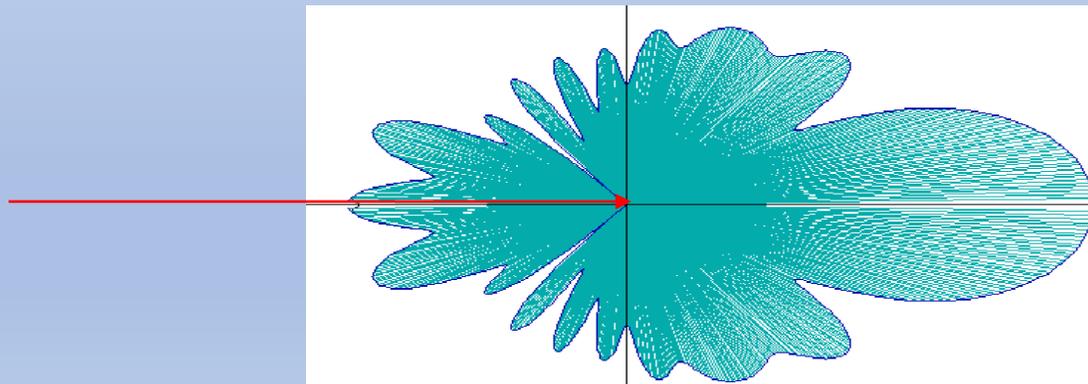
Détection optique des particules

- Principe de diffusion de la lumière sur une particule
 - Théorie de Mie (1908)

$$I = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 L^2} \cdot \frac{i_1(\alpha, n, \theta) + i_2(\alpha, n, \theta)}{2}$$

$$I = f(d^6)$$

Distribution spatiale de la lumière diffusée
 $d=3 \mu\text{m}$, $n=1.5-0i$, $\lambda=960 \text{ nm}$, $0^\circ < \theta < 360^\circ$



**Mesure de la
Concentration en nombre [p/cm³]
et du diamètre optique
d_o des particules**

Diamètre optique des particules

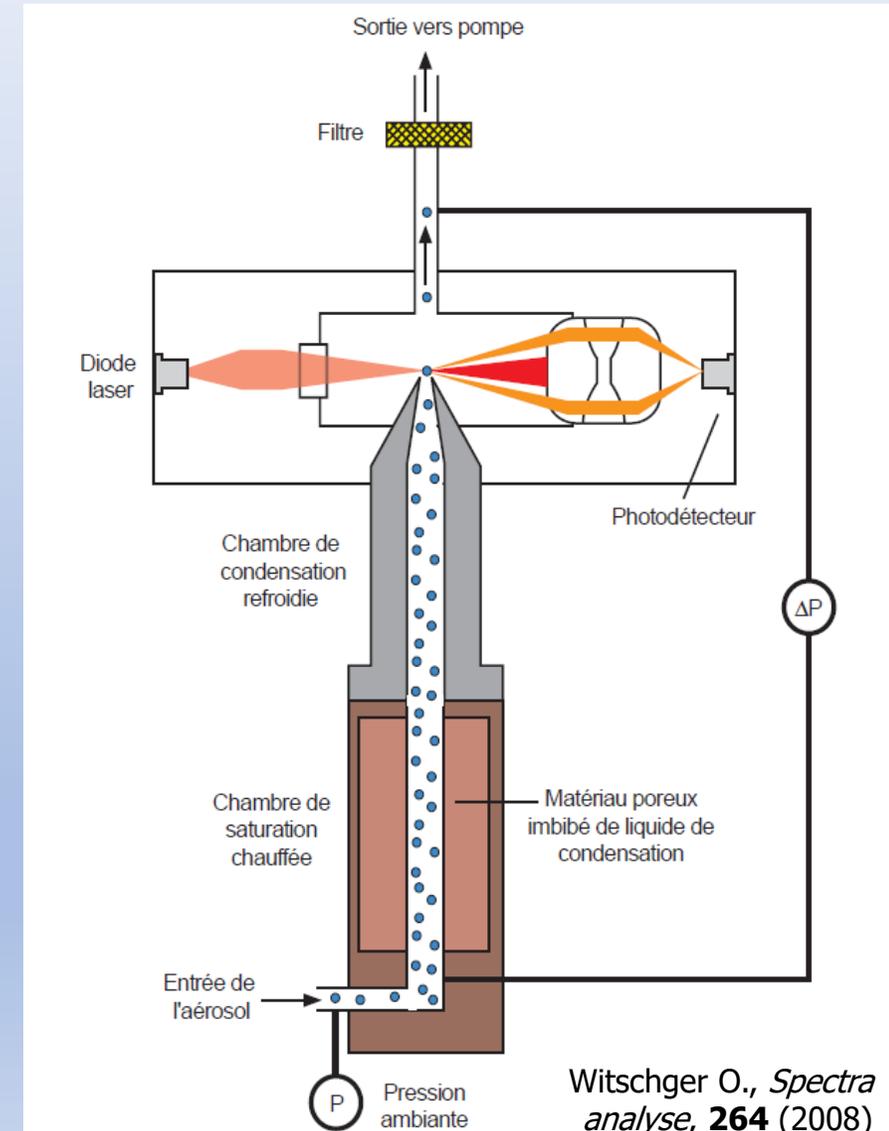
Compteur de noyaux de condensation

- Grossissement artificiel des particules permettant leur détection optique
 - Saturation de vapeurs d'alcool
 - (chambre à brouillard de C.T.R. Wilson)
 - Condensation à la surface des particules
 - Détection optique classique par extinction d'un faisceau lumineux



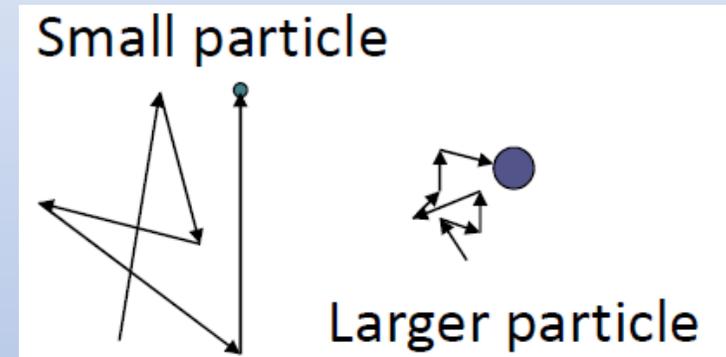
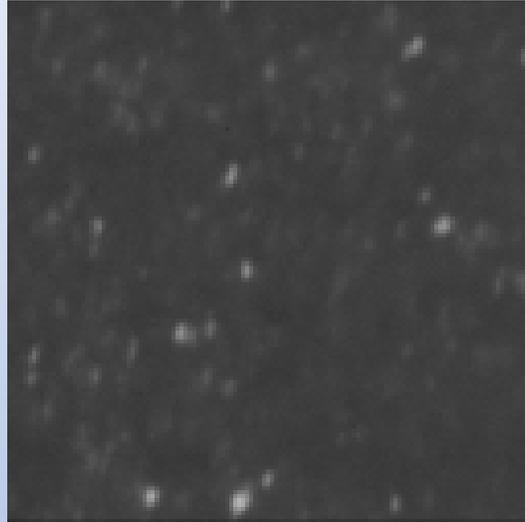
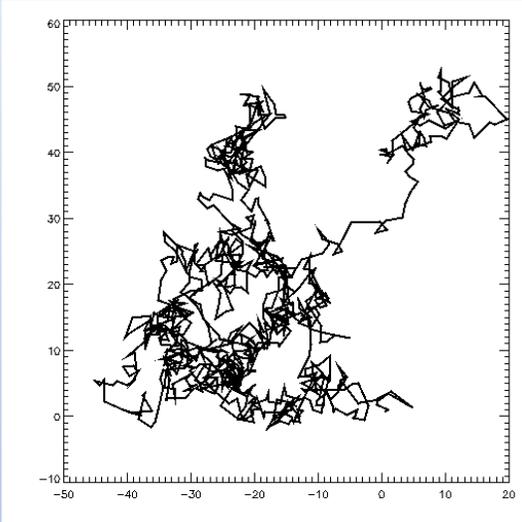
Concentration en nombre [p/cm³]

(atmosphère non polluée 10³ p/cm³)



Witschger O., *Spectra analyse*, **264** (2008)

Diffusion Brownienne

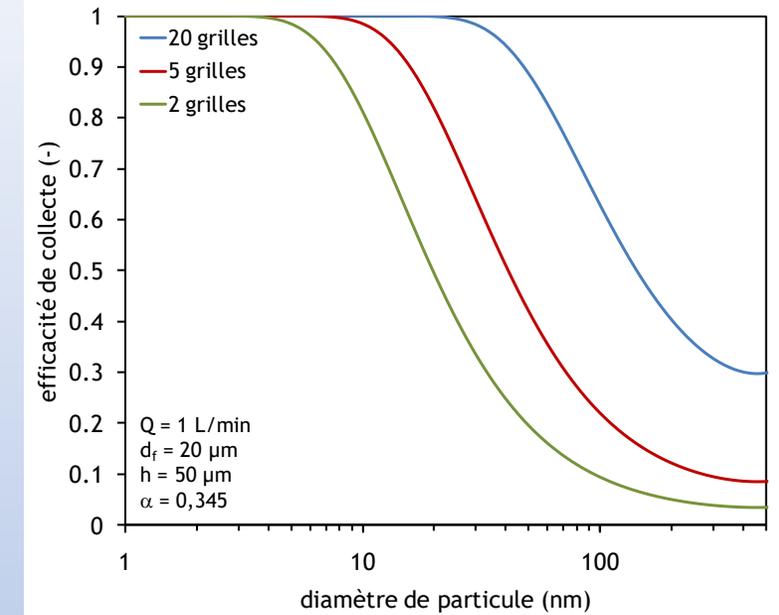
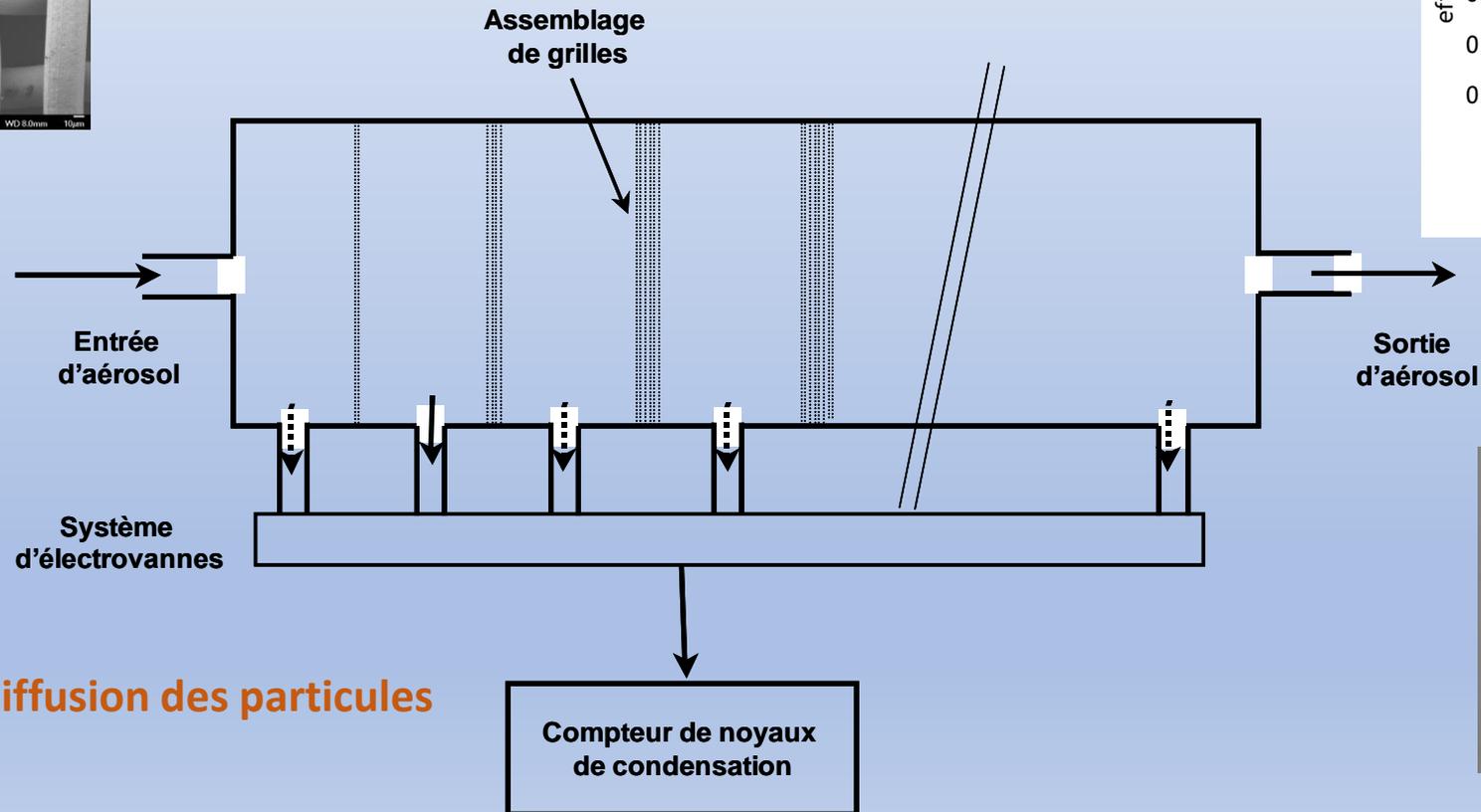
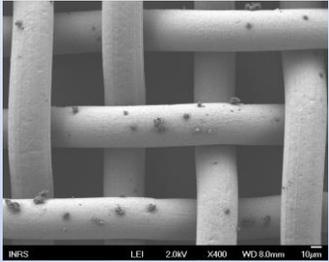


En une seconde, une particule de 10 nm parcourt une distance 5 000 fois plus importante par diffusion que par gravité

Séparation de particules selon leur coefficient de diffusion

- Exemple : Batterie de diffusion (TSI, model 3040)

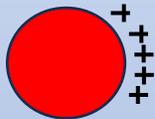
- Detection : CNC
- 10 canaux : 3 – 150 nm



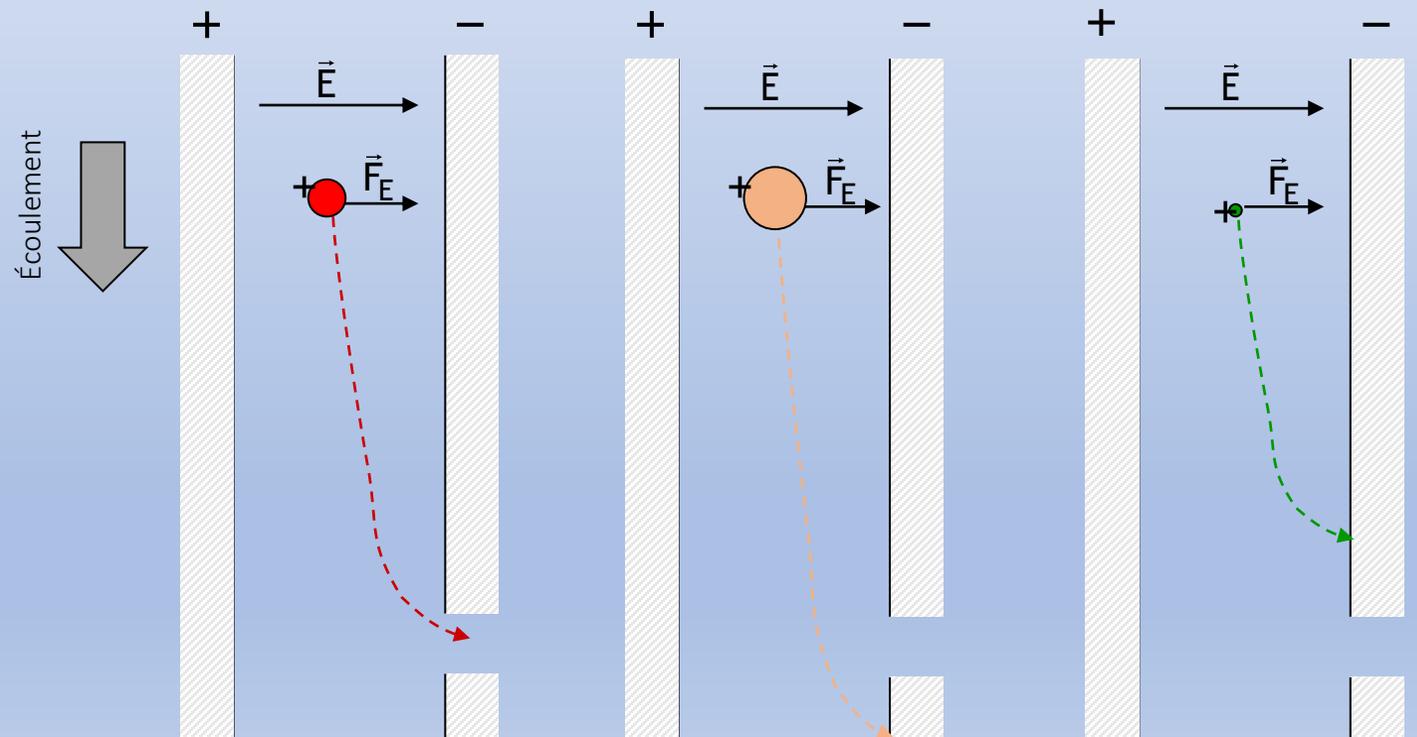
Mesure de mobilité électrique des particules

- Déviation de particules chargées dans un champ électrique
 - La mobilité électrique des particules dépend de leur masse, du nombre de charges élémentaires portées, des conditions de P, T

- Nécessite la charge unipolaire des particules



$e/m = \text{const}$
Thompson

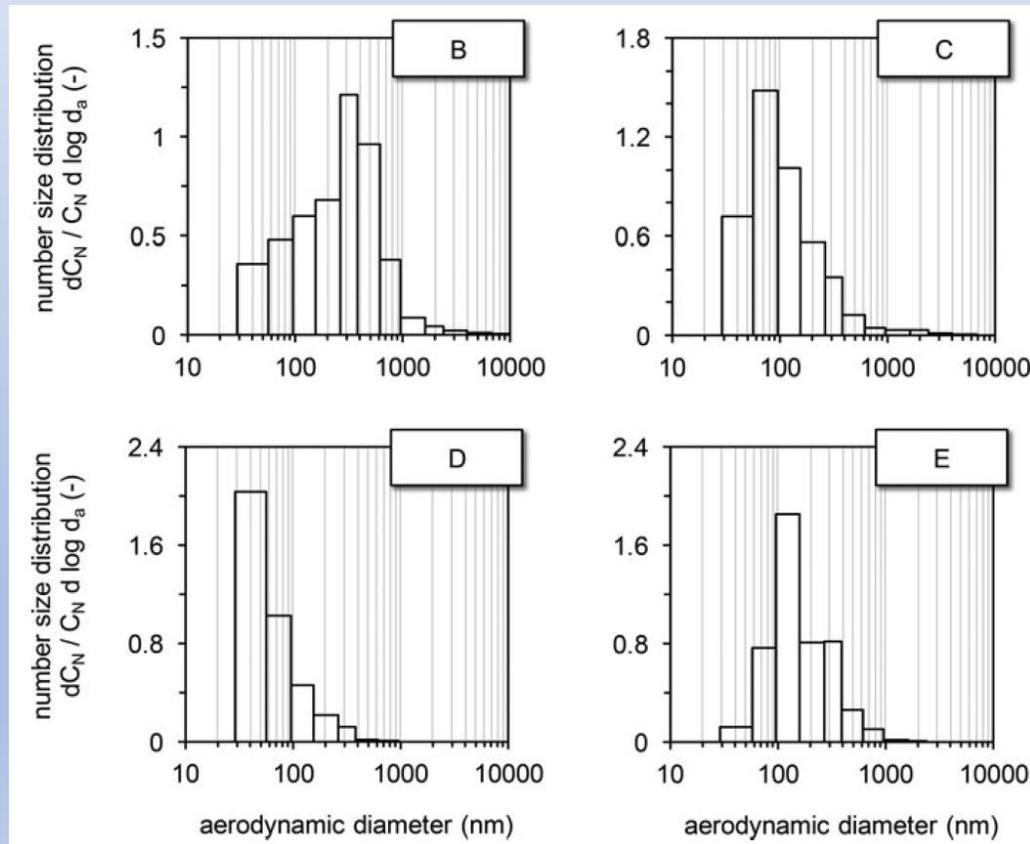


- Détection
 - électromètre ou CNC

Diamètre de mobilité électrique des particules

Impacteur basse pression à mesure électrique

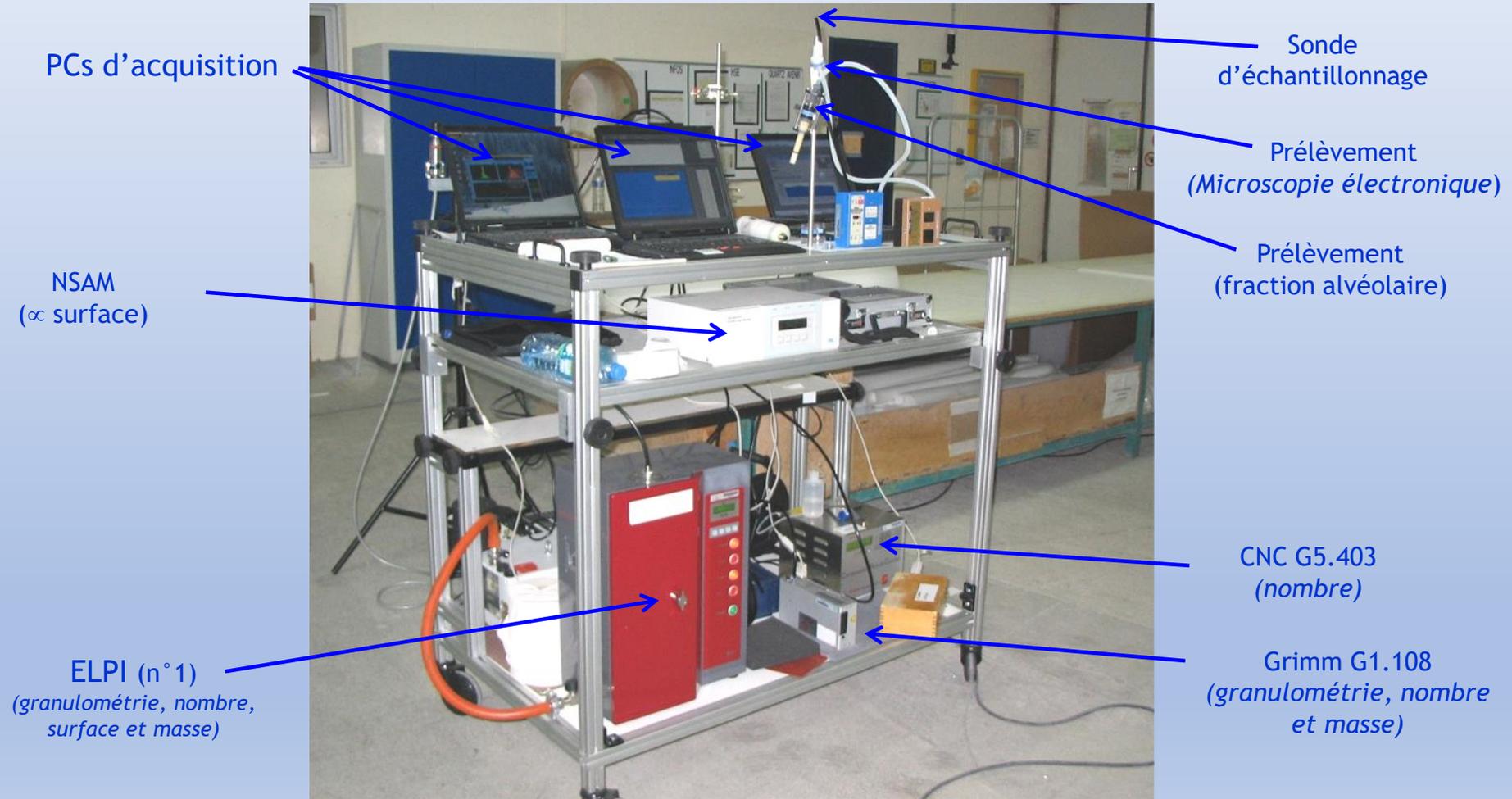
- Exemples de mesures en atmosphères professionnelles



Code	Environnement
B	Déchargement de sacs de poudre de nano-TiO ₂
C	Ponçage au papier de verre à sec d'un réacteur
D	Extrusion de polymère dopé en NTC
E	Fabrication de médias photo-catalytiques

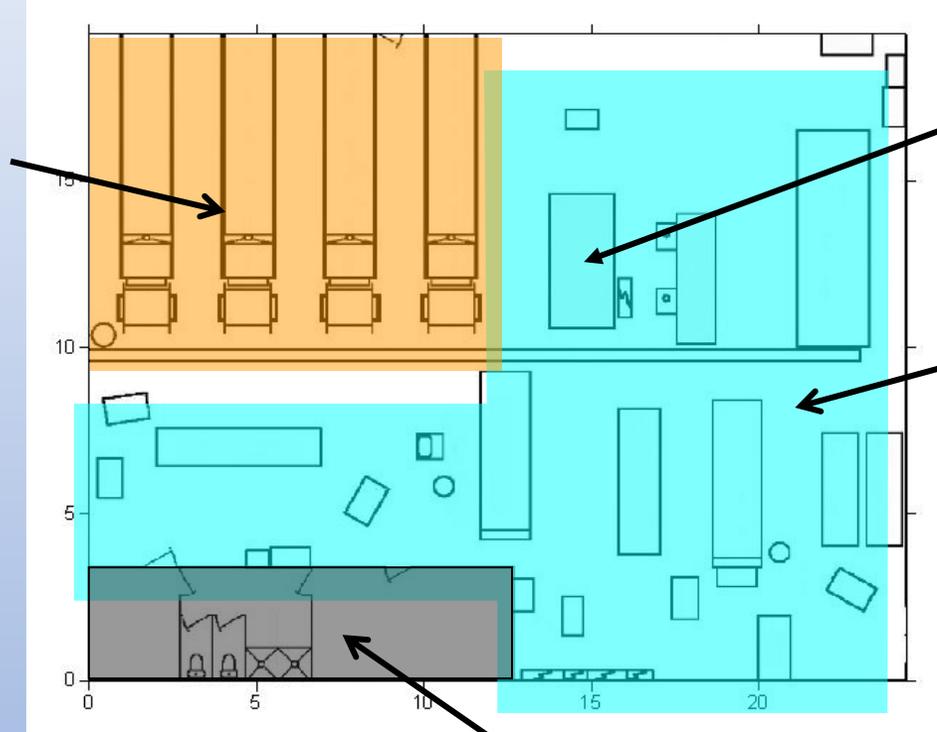
Diamètre aérodynamique des particules

Mesure multiparamétrique d'aérosol de nanoparticules



Mesurage dans un atelier d'extrusion de fibres de verre enrobées de nano TiO_2

Extrudeurs de fibres de verre



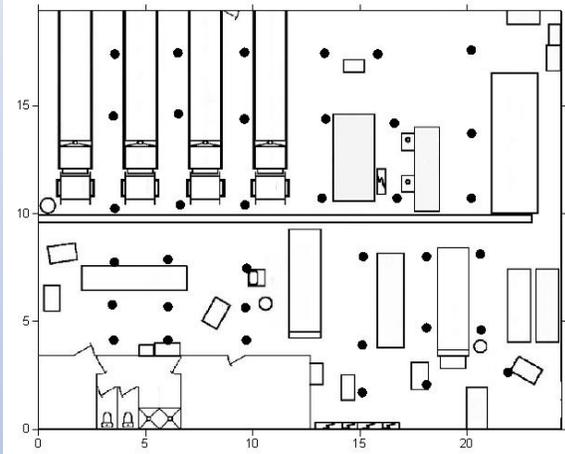
Traitement au nano TiO_2

Emballage de produits

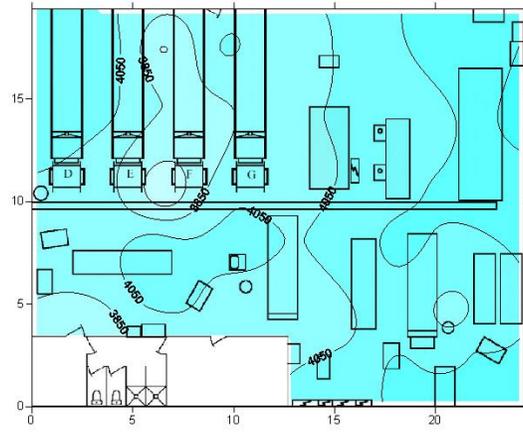
Espace de contrôle de procédé

Carte de la concentration en nombre dans un atelier d'extrusion de fibres de verre « nano TiO₂ coated »

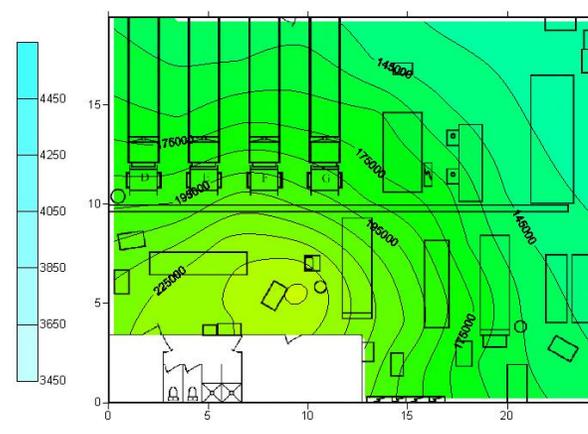
36 points de mesure



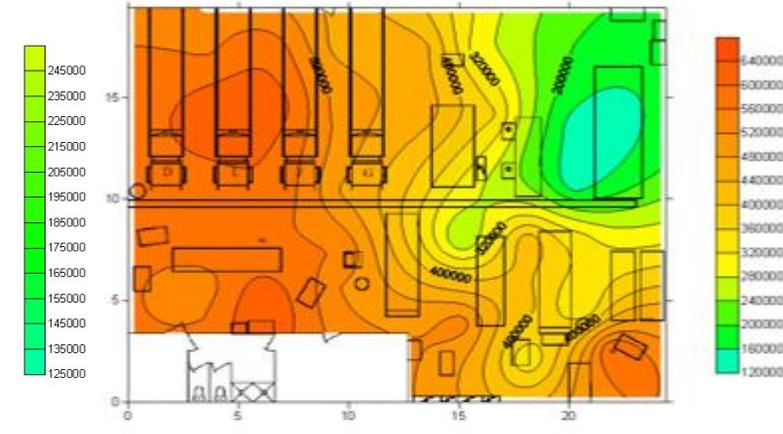
Pas d'activité



1 Extruder

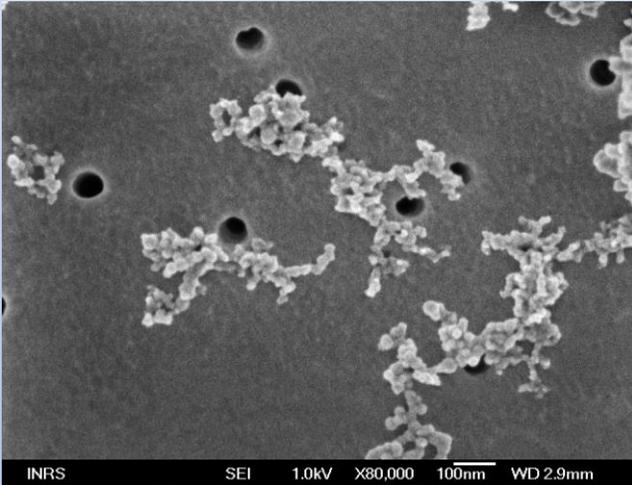


3 Extruders



- Concentration mesurée par CNC :
- Pas d'activité $C_n \sim 5 \cdot 10^3$ p/cm³
- En activité $C_n \sim 3 \cdot 10^5$ à 10^6 p/cm³

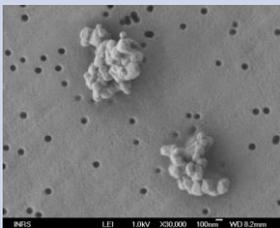
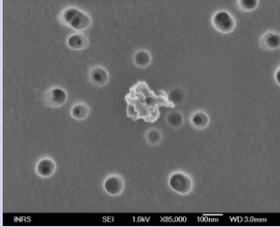
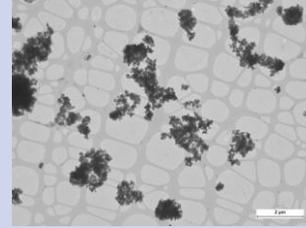
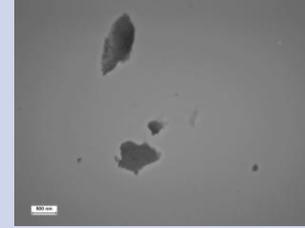
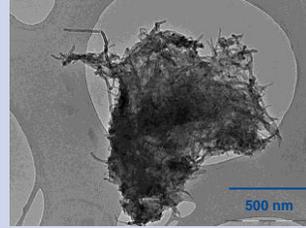
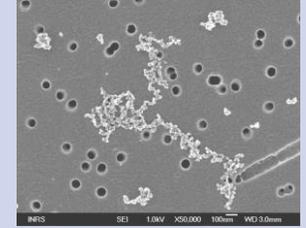
Caractéristique des particules aéroportées



- Particules nano-structurées (agrégats, agglomérats ?)
- Diamètre médian (N) \approx 120-140 nm (GSD \approx 2)
- Particule primaires cca 10 nm
- Concentration de 10^3 supérieure à la conc. naturelle
- Analyse chimique : SiO_2
- Analyse structurale par rayons X : amorphe
- Le nano- TiO_2 recherché n'a pas été trouvé !

Exemples de résultats de mesures en entreprises



Activité	Remplissage d'un big-bag de TiO ₂ pigmentaire	Fermeture d'un big-bag de TiO ₂ pigmentaire	Déchargement de sacs de nano-TiO ₂	Ponçage au papier de verre à sec d'un réacteur	Extrusion de polymère dopé en NTC	Fabrication de médias photocatalytiques
Diamètre modal (nm)	40	75	320	75	< 30	120
C _N (p/cm ³)	17 000	25 000	1 700	5 000	150 000	350 000
Cliché de microscopie						

Conclusion

- Caractérisation de nano-aérosol sur un lieu de travail est un processus complexe et cher
- Il demande des techniques sophistiquées et le personnel hautement qualifié
- Le traitement des résultats est long et exigeant
- Les résultats sont souvent très intéressants mais difficiles à interpréter (méthodes indirectes)
- Ils n'indiquent pas vraiment l'exposition de travailleurs
- Mais ils permettent l'amélioration de la situation