



CH. MOTZKUS

# Qualification d'un protocole de génération d'un aérosol nanométrique de SiO<sub>2</sub>

## *Qualification of generation protocol of nanometer aerosol of SiO<sub>2</sub>*

Charles MOTZKUS<sup>1</sup>, Tatiana MACÉ<sup>1</sup>, Sophie VASLIN-REIMANN<sup>1</sup>, Laetitia SOUKIASSIAN<sup>1</sup>, Sébastien DUCOURTIEUX<sup>1</sup>, Nathalie MICHIELSEN<sup>2</sup>, François GENSDARMES<sup>2</sup>, Philippe SILLON<sup>2</sup>, Patrick AUSSET<sup>3</sup> et Michel MAILLÉ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE)/Département Qualité de l'air et débitmétrie gazeuse, 1 rue Gaston Boissier, 75724 Paris Cedex 15, France, charles.motzkus@lne.fr.

<sup>2</sup> Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN)/Service du confinement et de l'aérodispersion des polluants, BP 68, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

<sup>3</sup> Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris-Est Créteil et Université Paris-Diderot, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil.

### Résumé

Depuis plusieurs années, des particules nanostructurées destinées à des usages industriels sont manufacturées. Afin d'évaluer l'exposition professionnelle aux nanoparticules, il est important de disposer de méthodes de mesure fiables et normalisées. Pour répondre à ce besoin, il est nécessaire de travailler en amont pour évaluer les méthodes de référence capables de caractériser la concentration et la granulométrie des nanoparticules en suspension dans l'air. L'objectif général de ce projet, dit pré-normatif, est de proposer des méthodes de caractérisation intégrant toute la chaîne de mesure (prélèvement, analyse, traitement des données, etc.) à la fois traçables, faciles à mettre en œuvre et dont les incertitudes de mesure auront été estimées. La présente étude, première étape de ce projet, s'intéresse à la génération et à la caractérisation d'un aérosol nanométrique de SiO<sub>2</sub> obtenu à partir de suspensions liquides manufacturées. Les travaux présentés ont consisté à étudier la stabilité et la répétabilité des aérosols de nanoparticules générés par atomisation en mesurant leurs distributions granulométriques en nombre à l'aide d'un analyseur de mobilité électrique (*Scanning Mobility Particle Sizer*, SMPS).

**MOTS CLÉS** : AÉROSOL, NANOPARTICULE, MICROSCOPIE, ANALYSEUR DE MOBILITÉ ÉLECTRIQUE, ATOMISATION.

### Abstract

*Day after day, new applications using manufactured nanoparticles appear in industry. To evaluate the occupational risk associated to nanoparticles, it is important to have reliable, accurate and standardized measurement methods. It is therefore necessary to work on pre-normalization projects to develop reference methods to characterize the number and the size distribution of airborne nanoparticles. The aim*

*of this pre-normalization project is to develop characterization methods for airborne nanoparticles that include all the measurement chain (sampling, analysis, data treatments, etc.) which will be traceable, adequate and accurate: this project includes the estimation of the uncertainties on the measurements. This presented study, first step of this project, describes the generation and the characterization of SiO<sub>2</sub> airborne nanoparticles from a liquid manufactured suspension. Experiments have been performed in order to study the stability and the repeatability of the generation protocol of SiO<sub>2</sub> airborne nanoparticles by measuring their count size distributions with a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS).*

**KEY WORDS**: AEROSOL, NANOPARTICLE, MICROSCOPY, SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER, ATOMIZATION

### 1. Contexte et état de l'art

Les situations d'exposition professionnelle à des particules nanostructurées dispersées dans l'air peuvent se produire à différents niveaux, des chaînes de production jusqu'aux sites d'utilisation. Afin d'évaluer l'exposition des utilisateurs à ce type de particules, il est important d'effectuer des mesures fiables en utilisant des méthodes traçables et normalisées. Pour répondre à ce besoin, il est nécessaire de travailler en amont sur des projets de pré-normalisation afin de pouvoir statuer sur des méthodes de référence capables de caractériser le nombre et la taille des nanoparticules en suspension dans l'air.

Les travaux présentés dans cet article sont effectués dans le cadre du *Technical Working Area 34 – Properties of Nanoparticle Populations* du VAMAS (*Versailles Project on Advanced Materials and Standards*). Le VAMAS est un réseau international de collaborations sur la recherche prénormative dédiée aux matériaux avancés.

Les participants à ce projet sont essentiellement des laboratoires nationaux de métrologie comme le BAM (Allemagne), CENAM (Mexique), DFM (Danemark), NMIA (Australie), NMISA (Afrique du Sud), INPL (Israël), KRISS (Corée du Sud), LNE (France), NIST (États-Unis), NMIJ-AIST (Japon), NPLI (Inde) et d'autres laboratoires comme le Laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols de l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, France), le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, France) et le laboratoire de chimie de l'Université de Gênes (UNIGE, Italie).

## 2. Objectif

L'objectif général de ces travaux est de proposer des méthodes de caractérisation de la taille des nanoparticules dans l'air intégrant toute la chaîne de mesure (prélèvement, analyse, traitement des données, etc.) qui soient traçables, faciles à mettre en œuvre et dont les incertitudes de mesure auront été estimées [1–3]. Ces travaux permettront de préconiser des méthodologies harmonisées aux organismes en charge de la normalisation (ISO TC 229 « Nanotechnologies » et CEN TC 352) afin de développer des normes consensuelles et applicables à la caractérisation d'aérosols nanométriques. Dans ce projet, il a été décidé d'utiliser des particules de silice manufacturées dont la forme est proche d'une sphère.

Les résultats présentés dans cet article concernent la génération de l'aérosol et sa caractérisation granulométrique par *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS) (voir norme ISO 15 900, [4]).

## 3. Description et caractérisation des suspensions colloïdales

### 3.1. Description des suspensions colloïdales de SiO<sub>2</sub>

Trois suspensions colloïdales manufacturées (A, B et C) ont été choisies en fonction de leurs propriétés granulométrique et morphologique ainsi que de leur disponibilité chez deux fabricants.

Les produits A et B se présentent sous la forme de suspensions colloïdales de silice amorphe (teneur en SiO<sub>2</sub> : environ 30 %, information fournie par le premier fabricant), stabilisées en milieu alcalin, exemptes de silice cristalline. Ces suspensions colloïdales sont décrites par le fabricant comme étant stables et contenant des particules non-agglomérées. Ces suspensions ont été obtenues par un processus dit « *liquid-phase process* » par le fabricant afin de produire des nanoparticules de silice décrites comme non poreuses, sphériques dans des

suspensions homogènes et stabilisées à l'aide de cations comme le Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Les diamètres des particules indiqués pour les produits A et B sont respectivement de 25 nm et 50 nm.

La fraction massique en silice indiquée par le second fabricant du produit C est de l'ordre de 50 %. Ce fabricant utilise des ions Na<sup>+</sup> pour stabiliser cette suspension. Le diamètre moyen des particules annoncé est de 22 nm avec une surface spécifique égale à 140 m<sup>2</sup>/g. Comme pour les produits A et B, les particules de silice sont décrites comme sphériques par le fabricant.

Ces suspensions ont été conservées à l'abri de la lumière et à des températures comprises entre 15 °C et 25 °C.

### 3.2. Caractérisation des suspensions colloïdales

La distribution granulométrique des nanoparticules de silice des différentes suspensions colloïdales a été déterminée par trois méthodes analytiques :

- par diffusion dynamique de la lumière (DLS) (également appelée spectroscopie de corrélation de photons) avec un appareil commercial Nanophox de Sympatec : le principe de mesure est basé sur le mouvement brownien des particules en suspension. Cette technique de mesure quantifie la vitesse de diffusion des particules en solution, afin d'en déduire leur rayon hydrodynamique qui est déterminé à partir de la loi de Stokes-Einstein. L'indice de réfraction du milieu de dispersion est égal à 1,33 avec une viscosité de 0,89 mPa·s. La température de mesure est égale à 25 °C.
- par microscopie électronique en transmission (MET) : les suspensions colloïdales ont été diluées dans l'éthanol, puis déposées sur des grilles MET en cuivre de 200 Mesh recouverte d'un film de Formvar/Carbone. Les images obtenues ont été traitées par le logiciel Image J. Le diamètre a été déterminé en moyennant la longueur et la largeur de l'ellipse utilisée pour décrire la particule.
- par microscopie à force atomique (AFM) : les suspensions colloïdales de SiO<sub>2</sub> ont été diluées dans de l'eau purifiée et désionisée puis déposées sur une lamelle de verre pour microscope optique de (18 × 18) mm<sup>2</sup>, de 150 μm d'épaisseur et de rugosité de quelques nanomètres. Après évaporation du solvant, les mesures ont été réalisées en mode « *tapping* » à l'air ambiant en utilisant des pointes OTESPA (*Veeco probes*). Une faible vitesse de balayage (2 μm/s) est appliquée au scanner pour obtenir des images de grande qualité et de haute résolution.

Le tableau 1 présente les résultats obtenus sur la caractérisation des suspensions colloïdales de SiO<sub>2</sub> par DLS, MET et AFM.

Le diamètre indiqué dans le tableau 1 pour la méthode DLS correspond à un diamètre médian moyen

Tableau 1

Caractérisation des suspensions colloïdales de SiO<sub>2</sub> par différentes techniques (DLS, MET et AFM).

Suspension colloïdale de SiO <sub>2</sub>	Technique	Distribution granulométrique	
		Diamètre (nm)	Écart type (nm)
Suspension A	DLS	15,33	0,32
	MET	28	4
	AFM	28,5	4,3
Suspension B (bimodal)	DLS	67,88	1,26
	MET	Mode 1 : 37 Mode 2 : 74	6 5
	AFM	Mode 1 : 30 Mode 2 : 74	10 5
Suspension C	DLS	21,11	0,52
	MET	25	2
	AFM	23,4	3,6

des distributions granulométriques obtenues avec trois mesures répétées. Les résultats obtenus avec la technique DLS montrent une bonne répétabilité avec un faible écart type sur les distributions granulométriques des particules pour les trois suspensions colloïdales.

Les diamètres moyens et modaux obtenus par AFM et MET sont similaires pour les trois suspensions. Ce faible écart des mesures des diamètres de particules mesurées par projection (MET) et par la hauteur (axe Z en AFM) s'explique par la forme sphérique des particules. Il est intéressant de remarquer que l'AFM et le MET mesurent deux populations bien distinctes dans la suspension colloïdale B, avec deux modes alors que la DLS n'observe qu'une seule population.

Les résultats obtenus montrent des écarts très importants entre les diamètres mesurés avec les trois techniques (MET, AFM et DLS) et ceux indiqués par le fabricant dans le cas de la suspension B.

On peut observer que les diamètres mesurés par DLS et par les techniques de microscopie sont différents. Il est important de souligner que la technique DLS ne mesure pas un diamètre géométrique comme l'AFM ou la MET, mais un diamètre hydrodynamique. Les différences observées peuvent également s'expliquer par le fait que les particules sont dites « sphériques » par les fabricants : or, en réalité, elles ne sont que partiellement sphériques. Afin de disposer d'informations sur l'élongation de la particule, on utilise couramment l'aspect ratio des particules qui est défini comme étant le rapport entre la longueur la plus petite sur la longueur la plus grande de la particule. Dans le cas de la suspension A, nous obtenons des aspects ratio moyen mesurés compris entre 0,92 et 0,95, selon le type de prélèvement utilisé. Les écarts observés par la DLS et les autres techniques permettent de justifier l'importance d'améliorer les protocoles de mesure mais également les calculs sur les fonctions de corrélation afin de déterminer une granulométrie plus juste par la méthode DLS.

La technique DLS est couramment utilisée afin de déterminer une granulométrie dans une suspension liquide

puisque c'est une technique de mesure très rapide et peu onéreuse. Néanmoins, dans cette étude nous montrons que dans le cas d'une suspension liquide possédant deux populations assez proches en terme de taille, cette technique ne permet pas d'identifier une suspension colloïdale composée de plusieurs populations contrairement à des analyses de microscopie (AFM et MET). Afin de caractériser au mieux une suspension colloïdale, nous préconisons donc au minimum deux caractérisations : une par microscopie et une autre par DLS.

#### 4. Dispositif expérimental mis en œuvre pour l'aérosolisation de nanoparticules de SiO<sub>2</sub>

Un banc d'essai a été développé pour générer et caractériser un aérosol nanométrique de SiO<sub>2</sub> à partir d'une suspension colloïdale. La figure 1 présente le dispositif expérimental composé d'un système de filtration d'air (modèle TSI 3074B) et d'un atomiseur (modèle TSI 3076). L'aérosol ainsi produit traverse une première chambre de rétention d'eau puis un sécheur rempli de gel de silice. L'aérosol obtenu est donc composé de nanoparticules de silice sèches qui sont directement dirigées vers l'instrument de mesure (SMPS). Par ailleurs, l'excès particulaire est récolté sur un filtre de très haute efficacité (THE).

Avant de générer les nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, un nettoyage du système de génération avec le solvant (eau purifiée et désionisée) est effectué. De plus, un blanc est réalisé avec l'eau purifiée et désionisée avant chaque mesure.

Une pression de  $2,4 \times 10^5$  Pa (2,4 bar) est fixée pour l'atomiseur. Cette configuration, en utilisant de l'eau comme solvant, engendre un diamètre moyen en nombre des gouttes de 350 nm avec un écart type géométrique inférieur à 2 (donnée du fabricant TSI).

Le SMPS utilisé dans cette étude est composé d'un impacteur à micro-orifice ne laissant passer que les particules submicrométriques, d'un neutraliseur (source de <sup>85</sup>Kr, modèle TSI 3077), d'une colonne de sélection (*Long Differential Mobility Analyzer*, LDMA, modèle TSI 3081) et d'un compteur de noyaux de condensation (CNC, TSI 3022, max. =  $10^7$  particules par cm<sup>3</sup>). Le débit de l'aérosol prélevé à l'entrée de l'impacteur est régulé par la pompe du CNC à une valeur de 0,3 L·min<sup>-1</sup>. Le débit d'accompagnement « Qsheath » réglé sur le classificateur électrostatique (DMA 3080) est de 3 L·min<sup>-1</sup>. Ces conditions expérimentales permettent la mesure du diamètre de mobilité électrique ( $d_m$ ) compris entre 14 nm et 673 nm. Le temps du balayage en tension du SMPS correspond à 125 s en montée et 15 s en descente.

Parallèlement, l'aérosol produit est prélevé par impaction-interception et diffusion sur des grilles MET en cuivre de 200 Mesh recouverte d'un film de Formvar/Carbone (Agar Scientific). Ces grilles ont été fixées à l'aide d'une colle de graphite sur une membrane en polycarbonate de type Nucléopore (diamètre de 47 mm avec un diamètre de pore de 0,4 μm). Le prélèvement de l'aérosol produit est réalisé à l'aide d'un porte filtre de

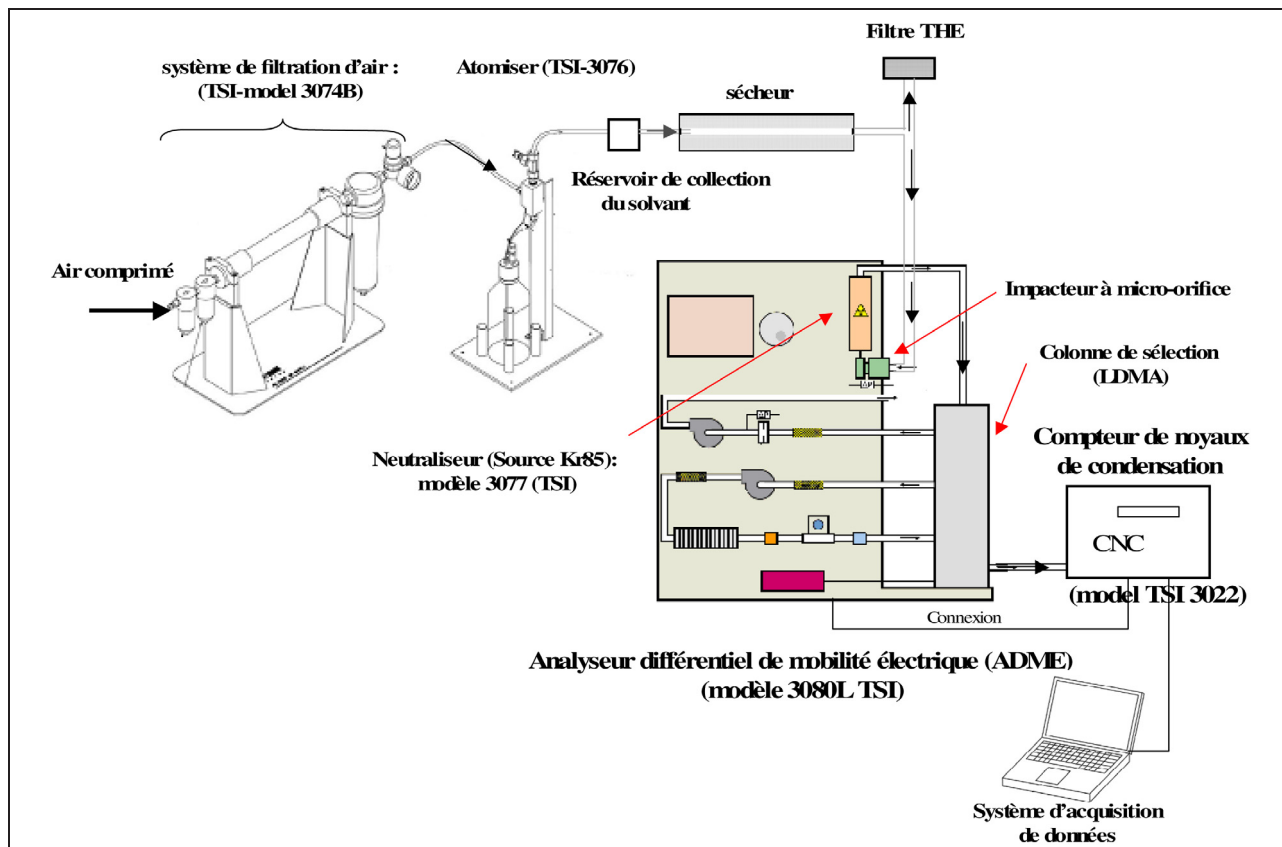


Fig. 1. – Schéma du banc d'essai mis en oeuvre pour générer et caractériser un aérosol de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> à partir d'une suspension colloïdale.

diamètre de 47 mm, d'une pompe et d'un régulateur de débit fixé à 2 L·min<sup>-1</sup> pendant 5 h.

Les grilles sont observées par microscopie électronique en transmission (JEOL 100CXII).

## 5. Résultats expérimentaux et interprétations

Dans cet article, nous présenterons les résultats obtenus dans le cadre du processus de qualification pour la suspension colloïdale A et uniquement les résultats optimaux pour les suspensions B et C.

Afin d'observer une fréquence négligeable d'agglomérats, la loi de Poisson (1) a été appliquée pour établir les dilutions nécessaires à la préparation des solutions. La probabilité,  $P_n$ , qu'aucune particule ( $n = 0$ ), qu'une particule ( $n = 1$ ) ou plus ( $n = 2, 3, 4$ , etc.) soient présentes simultanément dans le volume  $V_g$  d'une goutte est définie par :

$$P_n = \frac{\mu^n \cdot e^{-\mu}}{n!}, \quad (1)$$

où  $\mu = N_v \cdot V_g$  représente le nombre moyen de particules dans le volume  $V_g$  de la goutte produite.

Les calculs effectués à partir de cette loi montrent que la concentration  $N_v$  en particules dans le milieu liquide

doit être inférieure à 10<sup>13</sup> particules par cm<sup>3</sup> afin d'obtenir une fréquence négligeable d'agglomérats de nanoparticules en suspension dans l'air. Cette concentration de 10<sup>13</sup> particules par cm<sup>3</sup> donne une probabilité  $P_2$  d'avoir deux particules dans une goutte égale à 2 %, et une probabilité  $P_1$  d'avoir une particule dans une goutte de 18 %. Le rapport  $P_1/P_2$  est donc égale à 9.

### 5.1. Suspension colloïdale A

Trois concentrations du produit A ont été étudiées expérimentalement :

- suspension A-1 :  $N_v = 2 \times 10^{12}$  particules par cm<sup>3</sup> ;
- suspension A-2 :  $N_v = 2,4 \times 10^{11}$  particules par cm<sup>3</sup> ;
- suspension A-3 :  $N_v = 1,2 \times 10^{11}$  particules par cm<sup>3</sup>,

où  $N_v$  est calculée à partir des données du fabricant sur la suspension colloïdale en supposant que celle-ci est homogène et qu'il n'y a pas eu de pertes lors des dilutions successives effectuées.

La figure 2 présente les distributions granulométriques en nombre de particules sous forme d'aérosol pour une mesure effectuée par le SMPS en considérant les corrections de charge et de diffusion dans le cas des suspensions A-1 et A-2. Les résultats obtenus pour la suspension A-1 montrent un premier maximum à 35 nm



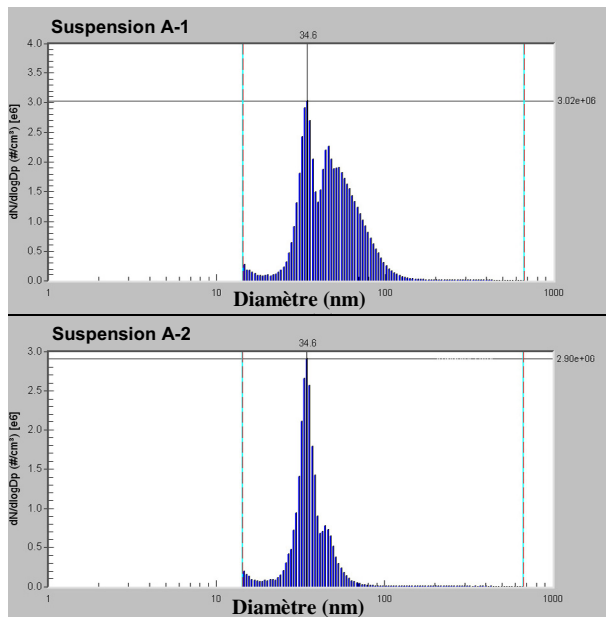


Fig. 2. – Distributions granulométriques en nombre obtenues par SMPS dans le cas des suspensions A-1 et A-2 du produit A.

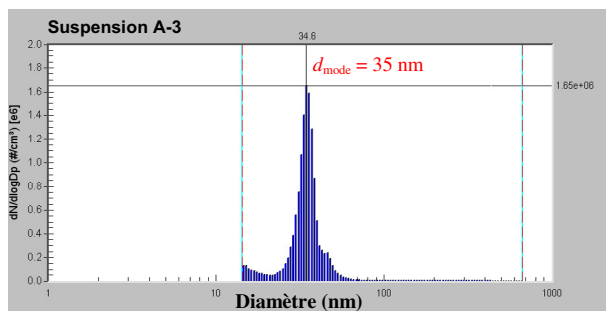


Fig. 3. – Distribution granulométrique en nombre obtenue par SMPS dans le cas de la suspension A-3 du produit A.

puis un second à 46 nm. Ce deuxième pic correspond à la formation d'agglomérats lors de la fragmentation de la suspension en spray et de l'évaporation du solvant. Il apparaît clairement que le nombre d'agglomérats diminue avec la concentration des particules en suspension (fig. 2). On peut observer notamment que dans le cas de la suspension A-1 dont le rapport  $P_1/P_2$  est égal à 45 et pour laquelle la concentration en particules dans le milieu liquide est bien inférieure à la valeur limite calculée par l'équation (1) ( $10^{13}$  particules par  $\text{cm}^3$ ), l'observation d'agglomérats reste encore importante. Cela peut venir soit d'une sous estimation de la concentration calculée à partir des données du fabricant, soit d'un problème d'homogénéité dans la suspension mère ou pendant les dilutions successives effectuées.

La suspension A-3, la plus diluée dont le rapport calculé  $P_1/P_2$  est égal à 742, permet d'obtenir un aérosol monodispersé pour lequel les agglomérats ne sont plus observés (fig. 3). Le mode se situe, comme pour les deux précédentes granulométries à 35 nm avec un écart type géométrique de 1,3.

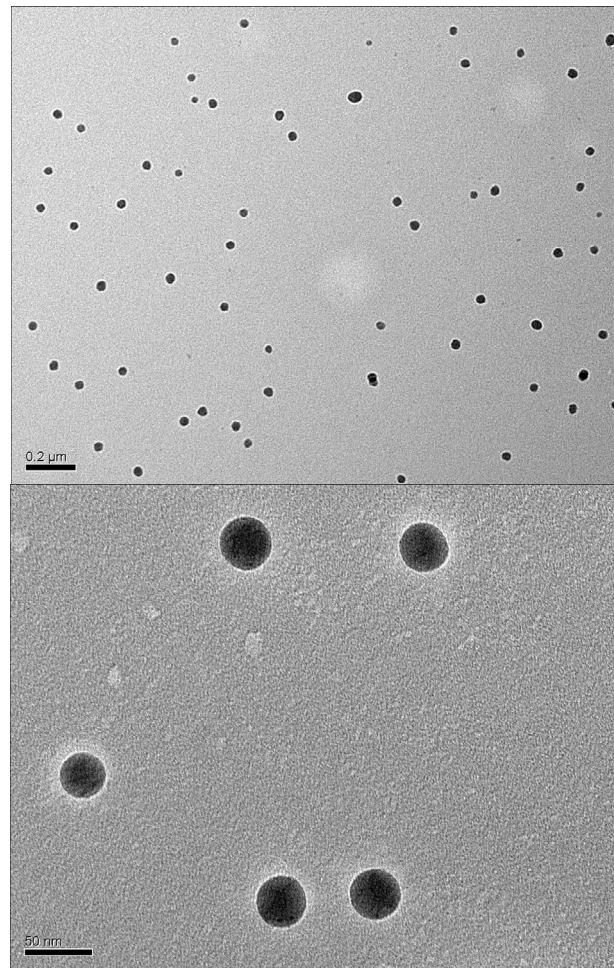


Fig. 4. – Aérosol obtenu à partir du produit A prélevé sur une grille puis observé par microscopie électronique en transmission.

L'avantage majeur d'un tel protocole de génération d'aérosols et du type de matériau utilisé réside dans le fait qu'il est possible d'obtenir un aérosol nanométrique monodispersé de particules sphériques, bien distinct d'un aérosol de particules parasites qui apparaissent, par exemple, lorsque des solutions calibrées de billes de latex sont pulvérisées [5, 6]. Les particules collectées sur grille, observées par microscopie électronique en transmission, sont bien distinctes entre elles (fig. 4).

La stabilité et la répétabilité dans le temps de la génération d'aérosols de nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  ont également été étudiées. Le tableau 2 présente les moyennes de 40 mesures des différents paramètres de la distribution granulométrique effectuées par le SMPS pour la suspension A-3 du produit A.

Les 40 mesures SMPS ont été réalisées sur 90 min de génération. Les résultats obtenus mettent en évidence une très bonne stabilité dans le temps de la génération, c'est-à-dire une bonne répétabilité en termes de distribution granulométrique. En effet, les diamètres statistiques (médian, moyen, moyen géométrique et modal) ont des écarts types très faibles, toujours inférieurs à 0,9 nm, soit 3 % de la valeur de 35 nm.

Tableau 2

Valeurs moyennes des différents paramètres de la distribution granulométrique sur 40 mesures effectuées par le SMPS pour la suspension A-3 du produit A.

Diamètre	Moyenne	Écart type
Médian (nm)	34,60	0,15
Moyen (nm)	34,56	0,23
Moyen géométrique (nm)	33,47	0,30
Modal (nm)	35,08	0,89
Écart type géométrique	1,30	0,02
Concentration totale (part. par cm <sup>3</sup> )	$2,2 \times 10^5$	$1,1 \times 10^4$

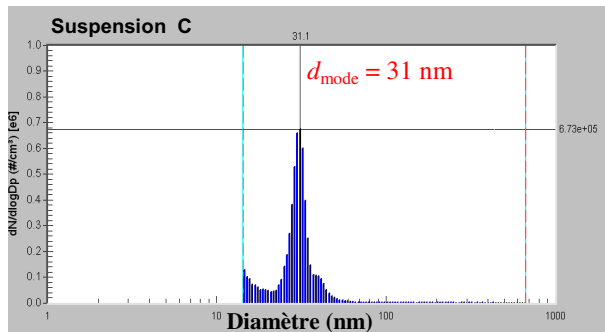


Fig. 5. – Distribution granulométrique en nombre obtenue par SMPS dans le cas de la suspension optimisée du produit C.

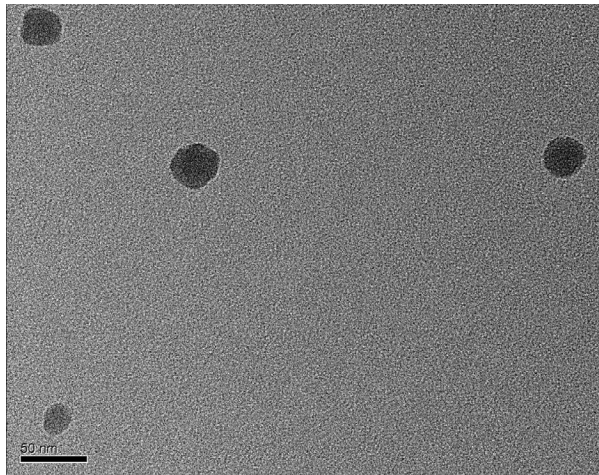


Fig. 6. – Aérosol obtenu à partir du produit C prélevé sur une grille puis observé par microscopie électronique en transmission.

## 5.2. Suspension colloïdale C

Dans le cas de la suspension C, les figures 5 et 6 et le tableau 3 présentent les résultats obtenus avec la suspension optimale dont la concentration dans le milieu liquide a été optimisée et est égale à  $5,5 \times 10^{10}$  particules par cm<sup>3</sup>.

Cette suspension permet d'obtenir un aérosol mono-dispersé pour lequel il n'est pas observé d'agglomérats (fig. 5 et 6). La distribution granulométrique en nombre a un mode égale à 31 nm et un écart type géométrique de 1,3. Tout comme la suspension A, les résultats obtenus pour la suspension C mettent en évidence une très

Tableau 3

Valeurs moyennes des différents paramètres de la distribution granulométrique sur 40 mesures effectuées par le SMPS pour la suspension optimisée du produit C.

Diamètre	Moyenne	Écart type
Médian (nm)	30,05	0,21
Moyen (nm)	29,55	0,30
Moyen géométrique (nm)	28,33	0,40
Modal (nm)	31,06	0,00
Écart type géométrique	1,34	0,02
Concentration totale (part. par cm <sup>3</sup> )	$1,2 \times 10^5$	$9,6 \times 10^3$

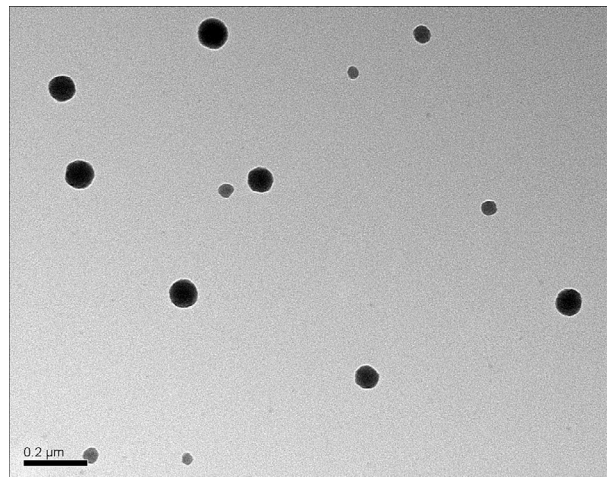


Fig. 7. – Aérosol obtenu à partir du produit B prélevé sur une grille puis observé par microscopie électronique en transmission.

bonne stabilité dans le temps de la génération (90 min) avec 40 mesures SMPS (tab. 3). Les résultats montrent une bonne répétabilité en terme de distribution granulométrique : les diamètres statistiques (tab. 3) ont des écarts types très faibles, toujours inférieurs à 0,4 nm, soit 1,3 % de la valeur de 31 nm.

## 5.3. Suspension colloïdale B

Ce protocole de génération utilisé pour le produit B avec une suspension liquide de concentration  $6 \times 10^{10}$  particules par cm<sup>3</sup> a permis également d'obtenir un aérosol avec des particules isolées sans agglomérats (fig. 7) mais donnant cette fois-ci deux populations distinctes d'aérosol. Ces deux populations ont respectivement des modes de 45 nm et 85 nm (fig. 8). Comme le montre le tableau 4, les résultats de granulométrie dans le temps de la génération (90 min) avec 40 mesures SMPS montrent une très bonne répétabilité avec des écarts types très faibles, toujours inférieurs à 1,6 nm.

## 6. Conclusion et perspectives

L'étude présentée ici porte sur la génération et la caractérisation d'un aérosol nanométrique de SiO<sub>2</sub> à partir d'une suspension liquide. Tout d'abord, trois suspensions



Tableau 4

Valeurs moyennes des différents paramètres de la distribution granulométrique sur 40 mesures effectuées par le SMPS pour la suspension optimisée du produit B.

Diamètre	Moyenne	Écart type
Médian (nm)	46,23	1,45
Moyen (nm)	53,67	1,35
Modal (nm)	84,15	1,56
Concentration totale (part. par cm <sup>3</sup> )	$1,3 \times 10^5$	$9,9 \times 10^3$

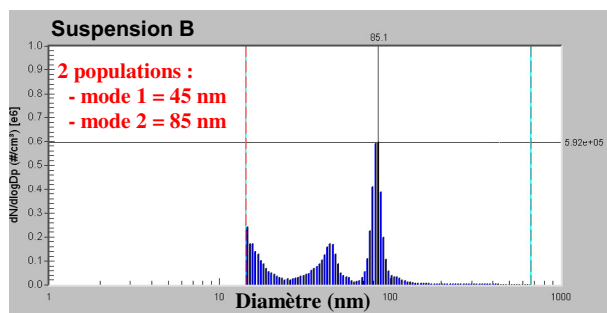


Fig. 8. – Distribution granulométrique en nombre obtenue par SMPS dans le cas de la suspension optimisée du produit B.

colloïdales (A, B et C) ont été caractérisées par différentes techniques : microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique en transmission (MET) et diffusion dynamique de la lumière (DLS). L'étude a consisté ensuite à étudier la stabilité et la répétabilité de la génération d'aérosols de nanoparticules par atomisation des suspensions de SiO<sub>2</sub> en mesurant leurs distributions granulométriques en nombre avec un *Scanning Mobility Particle Sizer*. Les résultats obtenus avec les produits A, B et C ont permis d'optimiser un protocole de génération qui conduit à des distributions granulométriques en nombre de particules nanométriques, stables dans le temps et répétables. Cette optimisation s'est basée sur des calculs de probabilité afin d'affiner les dilutions des suspensions colloïdales, mais également les paramètres d'atomisation pour produire un aérosol composé de particules isolées sans agglomérats. Les trois suspensions colloïdales manufacturées étudiées nous ont permis d'obtenir différents types d'aérosols, soit monodispersé avec deux modes assez proches (35 nm ou 31 nm), soit un aérosol ayant deux populations distinctes (avec des modes de 45 nm et 85 nm).

L'avantage majeur de ce protocole réside dans le fait qu'il est possible d'obtenir un aérosol nanométrique

Article reçu le 1<sup>er</sup> juill. 2011, version révisée reçue le 2 juillet 2012.

monodispersé ou polydispersé de particules sphériques isolées. Par ailleurs ce protocole permet de répondre aux exigences en terme de concentration et de taille de l'aérosol nanométrique nécessaire pour la prochaine étape du projet 3 de la TW 34 (VAMAS).

La prochaine étape consistera à réaliser une comparaison interlaboratoires pour caractériser les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> en suspension dans l'air en utilisant, d'une part des techniques en ligne comme le SMPS, d'autre part des techniques indirectes (avec une phase de prélèvement sur un substrat adéquat) telles que la MET, la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'AFM.

Ces travaux permettront d'apporter des méthodologies harmonisées aux organismes en charge de la normalisation (ISO TC 229 et CEN TC 352 « Nanotechnologies ») afin de développer des normes consensuelles et applicables pour la caractérisation des nanoparticules sous forme d'aérosols.

## Remerciements

Les auteurs remercient la société Sympatec pour les mesures effectuées avec leur appareil commercial Nanophox.

## Références

- [1] SONG NW., PARK KM., LEE I-H. et HUH H., "Uncertainty estimation of nanoparticle size distribution from a finite number of data obtained by microscopic analysis", *Metrologia*, **46**, 2009, 480-488.
- [2] OUF F-X., AUSSET P., MAILLÉ M. et YON J., « Influence de la méthode d'échantillonnage sur les caractéristiques morphologiques d'agrégats de nature fractale étudiés par microscopie électronique en transmission », 25<sup>e</sup> congrès français sur les aérosols, 2009, Paris, CDROM-Proceeding, janvier 2010.
- [3] OUF F-X., YON J., AUSSET P., COPPALLE A. et MAILLÉ M., "Influence of sampling and storage protocols on fractal properties of soot by Transmission Electron Microscopy", *Aerosol Science and Technology*, **44**, 11, 2010, 1005-1017.
- [4] ISO 15900 (2009), "Determination of particle size distribution-differential electrical mobility analysis for aerosol particles".
- [5] BILLARD F., MADELAINE G. et DELHAYE J., « Quelques remarques sur la génération et la mesure des sphères de latex polystyrène », *J. Aerosol Science*, **1**, 1970, 357-367.
- [6] FUCHS NA., "Latex aerosols – Caution !", *J. Aerosol Science*, **4**, 1973, 405-410.