



# Techniques optiques appliquées à la gestion des risques environnementaux

**Cas des LIDAR gaz et particules  
et d'autres techniques optiques de terrain ...**

**Dr. Hdr. Emeric FREJAFON**  
**[Emeric.frejafon@ineris.fr](mailto:Emeric.frejafon@ineris.fr)**



# Plan

- ➔ • **Introduction**
- Contexte et enjeux adressant les techniques optiques
- LIDAR – Technique, Résultats et Perspectives
  - Mesures des gaz et des particules
  - à l'émission et dans l'air ambiant
- Autres techniques optiques à long trajet optique
  - DOAS, SOF – Technique et résultats
- Autres techniques optiques / enjeux émergents
  - Nanoparticules et métaux lourds – LIBS
  - Emissions fugitives de COV – Imagerie IR
- Conclusion et perspectives générales

Dr. Hdr. Emeric Frejafon  
Responsable Task Force Nano  
Délégué scientifique Risques Chroniques

Thèse G. Gallou

Thèse B. Faye

Thèse . R'Mili

N. Bossat

Emeric.frejafon@ineris.fr

Thèse C. Moppert

Pdoc C. Dutouquet

CDI Ineris C. Dutouquet

Thèse S. Geffroy

Thèse T. Amodeo

CDI Ineris T. Amodeo

~2 Stagiaires M1-M2 par an, 1 nouvelle thèse "optique" par an



Responsable Task  
Force Nano

Ingé  
Subdiv

Coordinateur Recherche  
Qualité de l'air

Référent Techniques optiques

Thèse

Resp Etudes et Recherches

Délégué scientifique DRC

1996

1999

2000

2003

2006

2009

2012

$$P(x, \lambda_i) = P_0(\lambda_i) \frac{c \Delta t}{2} \beta(x) \frac{A \eta O(x)}{x^2} \exp \left\{ -2 \int_0^x [\alpha(\xi) + N(\xi) \sigma(\lambda_i)] d\xi \right\}$$

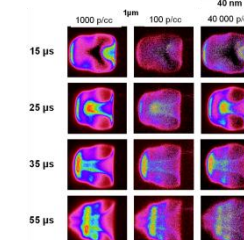
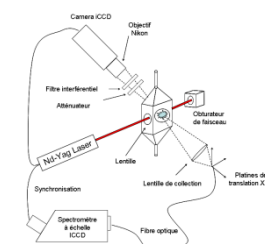
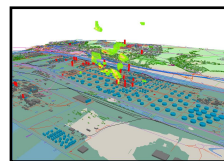
$$\alpha_1 = \int_{r_m}^M \pi \cdot r \cdot Q_{cat}(r) \cdot dr \text{ avec } Q_{cat} = f(m, r; \lambda)$$

$$\alpha_1 = \int_{r_m}^M K_{cat}(r) \cdot dr$$

$$\alpha_1 \approx K_{cat}^1 \cdot n_1$$

$$\alpha_1 \approx K_{cat}^1 \cdot n_1 + K_{cat}^2 \cdot n_2 + K_{cat}^3 \cdot n_3 + \dots$$

$$\begin{pmatrix} 0.355 \\ 0.332 \\ 0.1064 \\ \dots \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} K_{105}^1 & K_{355}^2 & K_{355}^3 & \dots \\ K_{355}^1 & K_{355}^2 & K_{355}^3 & \dots \\ K_{1064}^1 & K_{1064}^2 & K_{1064}^3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ \dots \end{pmatrix}$$



Établissement public (EPIC)  
créé le 7 décembre 1990  
et placé sous la tutelle  
du ministère chargé  
de l'écologie

Une mission plus que jamais  
d'actualité : ➡ **LUBRIZOL**


celle « ...de réaliser ou de faire réaliser des études et des recherches permettant de prévenir les risques que les activités économiques font peser sur la **santé**, la **sécurité des personnes** et des **biens** ainsi que sur l'**environnement**, et de fournir toute prestation destinée à faciliter l'adaptation des entreprises à cet objectif »



Vue aérienne de l'INERIS à Verneuil-en-Halatte (Oise)



Homme



Santé  
Sécurité

Sites industriels  
ou naturels

Impacts  
environnementaux  
Aléas

Environnement

Risques  
chroniques



Risques  
accidentels



Risques  
Sols/Sous-sols



Expérimentation

Laboratoire

Pilote

Essais  
en grand

Sites, Usines

REX après  
accidents

Modélisation

Recherche

- \* publique
- \* partenariale
- \* Europe

Prestations

- \* Appui technique
- Pouvoirs Publics
- \* Entreprises
- \* Collectivités



Analyses

Études

Dossiers réglementaires  
ICPE

Analyses critiques

Conseils  
Gestion des Risques  
QHSE

Audits

Veille réglementaire

Logiciels  
Bases de Données

Certification  
ATEX, TMD, Explosifs

Formation

# Direction des Risques Chroniques

## Quatre pôles métiers

Compétences en toxicologie, éco toxicologie, métrologie et analyse des polluants dans l'air, l'eau, les sols, les déchets, modélisation de leur transfert, économie de l'environnement

## Activités :

- évaluation des dangers présentés par les substances chimiques, les rayonnements électromagnétiques, les agents biologiques
- évaluation et modélisation des risques qu'ils présentent pour l'homme et l'environnement
- certification de nouveaux dispositifs de métrologie environnementale





### SECURITE DES PROCEDES

- développements de moyens d'évaluation explosibilité/inflammabilité
- Incendies, explosions
- Pertes de confinement
- Paramètres de sécurité (MIE, Kst...)
- Modélisation moléculaire, QSPRs

### DEVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX

- Suivi air/eau par technique optique (LIBS, LII, LIF)
- Moyens de prélèvement (microscopie THR)
- Moyens d'étalonnage, vérification de performance
- Moyen de génération et de mise en suspension

### CARACTERISATION DES PRODUITS NANO BENCH

- Moyens de caractérisation (MET, MEB...)
- Moyens d'essai reproduisant l'usage
- Moyens d'essai /études d'agglomérations
- Moyen d'essais évaluant l'émissivité
- Moyens d'essais / Fin de vie (incinération)

## Installation nanosécurisée dédiée (Halle nano, NanoBench)

### TOXICOLOGIE

- Expérimentale (stress, inflammation, génotoxicité...)
- In vitro (barrière pulmonaire, hémato-testiculaire...)
- Moyens d'essais dédiés (in-vitro, in-vivo inhalation)

### ECOTOXICOLOGIE

- Etude expérimentale
- Moyens d'essais dédiés

## Installations BPL dédiées (ANIMEX...)

### APPUI ET EXPERTISE

- Autorités, ministère (décret...)
- nanoREACH, ANSES
- ISO, CEN & AFNOR
- OECD - WPNM

### ANALYSE SOCIO-ECONOMIQUE

- Intégration de résultats d'ACV, LCC
- Analyses coût bénéfice & coût efficacité (CBA, CEA)
- Nouveaux indicateurs & analyses multicritère (MCA)

### FORMATION SPECIFIQUE

- Opérateurs, préventeurs, prescripteurs
- Spécificité du risques des nano

### MODELISATION

- Formation & Agglomération
- Chimie-Transport

## TASK FORCE INERIS MAÎTRISE DES RISQUES DES NANOTECHNOLOGIES

Accompagner les industries, les laboratoires et les autorités dans les développements de procédés propres et sûrs (emeric.frejafon@ineris.fr)

### ANALYSE DU RISQUE

- Outils "Control banding"
- Maîtrise Semi-quantitative
- Définition des barrières de sécurité
- Sécurité fonctionnelle

### MAÎTRISE DES EXPOSITIONS

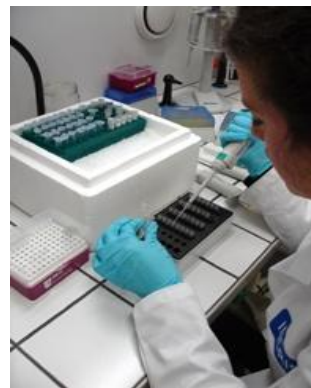
- Exposition en ambiance de travail
- Scénario d'exposition accidentelle
- Exposition environnementale

### CERTIFICATION

- NanoCert Travailleur
- NanoCert MTD

# Identifier les dangers

Substances



Produits, préparations

Installations industrielles



Sols et sous-sols



# Évaluer l'impact des installations et des activités industrielles

Pour la santé humaine

- Air intérieur
- ▪ **Pollutions diffuses** et accidentelles
- ▪ **Rejets et effluents**

Pour les écosystèmes et l'environnement

- ▪ **Pollutions atmosphérique** et aquatique
- Rejets
- Déchets...

Pour les installations et infrastructures

- ▪ **Installations classées SEVESO**
- Transport de matières dangereuses
- ▪ **Infrastructures routières**

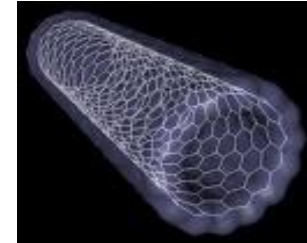
Pour la sureté du territoire



# Prévenir, maîtriser, gérer les risques

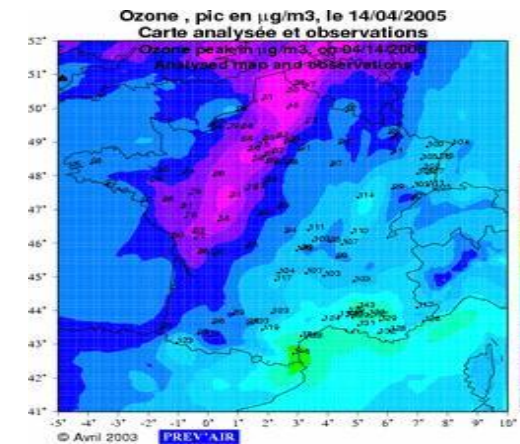
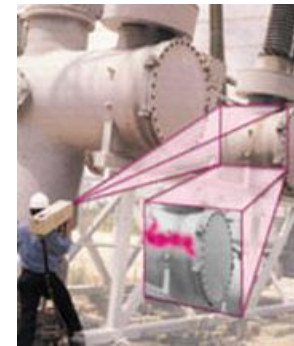
Evaluer les risques liés à de nouvelles filières technologiques

- Agrocarburants
- ▪ **Nanotechnologies**
- Nouvelles technologies pour l'énergie : filière hydrogène, batteries



Evaluer les meilleures technologies disponibles (MTD ou BAT), et les approches coût bénéfice

- **ManoCERT MTD**
- ▪ **Révision des BREF** (eg. Raffineries)



Développer des systèmes de surveillance et d'alerte

- **PrevAIR** (Air), CENARIS (sol), intégrée
- ▪ **Outils de validation/paramétrage**

## Partenariat mondial du G8

G8 Global Partnership / Глобальное партнерство Большой Восьмерки



L'action de la France / France's contribution / Французские действия

# Apport des techniques optiques aux enjeux environnementaux :

## *Identifier / Evaluer / Prévenir*

Notamment → Qualité Air, Emissions, Nanoparticules

### Technique optique, quel intérêt ?

- Elle est non destructive et non invasive  
aucune réaction chimique, thermique, physico-chimique,...
- Elle permet une mesure du polluant dans le milieu où il se trouve  
analyse du polluant dans son environnement
- Elle peut être ponctuelle ou à long trajet optique  
Voire à long trajet optique ponctuel ... (eg. OFCEAS, CRDS ou simplement cavité)  
Voire ponctuellement à long trajet optique (eg. remote LIBS, TeraMobile)



- *Polluants atmosphériques gazeux, particulaires*
- *Emission industrielle canalisée, fugitive (M. lourds, COV)*
- *Nanotechnologies (Nano-Objet, Agglomérats et agrégats)*

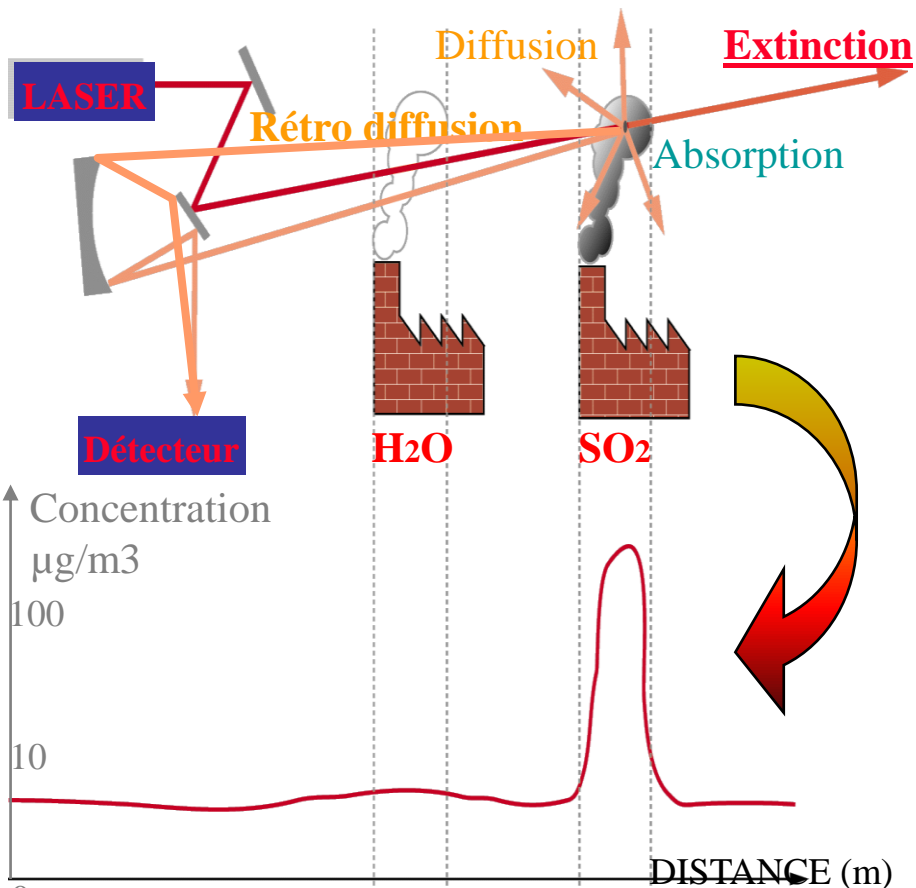


## Plan

- Introduction
- Contexte et enjeux adressant les techniques optiques
- • **LIDAR – Technique, Résultats et Perspectives**
  - Mesures des gaz et des particules
  - à l'émission et dans l'air ambiant
- Autres techniques optiques à long trajet optique
  - DOAS, SOF – Technique et résultats
- Autres techniques optiques / enjeux émergents
  - Nanoparticules et métaux lourds – LIBS
  - Emissions fugitives de COV – Imagerie IR
- Conclusion et perspectives générales



# LIDAR : Light Detection And Ranging / Description



**Envoi d'une impulsion laser dans l'atmosphère :**  
 Diffusion et absorption (molécule, particule)  
Extinction de l'impulsion laser

**L'intensité rétro diffusée correspond à un écho :**  
 Fonction de la signature optique des polluants  
 Molécule = fonction de l'absorption moléculaire  
 Particule = fonction de la taille, forme, composition...

**Impulsion laser : résolution temporelle et spatiale**  
 Différentes directions avec une précision de 10 m

$$P(x, \lambda_i) = P_0(\lambda_i) \frac{c\Delta t}{2} \beta(x) \frac{A\eta O(x)}{x^2} \exp\left\{-2 \int_0^x [\alpha(\xi) + N(\xi)\sigma(\lambda_i)] d\xi\right\}$$

Intensité reçue

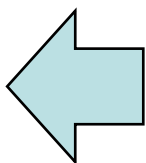
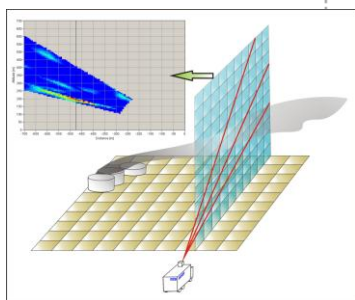
Caractéristiques laser (puiss., délais) →  $P_0(\lambda_i)$

Caractéristiques Émission/réception →  $\beta(x)$

Rétro-diffusion à la distance x →  $\frac{A\eta O(x)}{x^2}$

Extinction atmosphérique →  $\alpha(\xi)$

Extinction moléculaire du polluant considéré →  $N(\xi)\sigma(\lambda_i)$

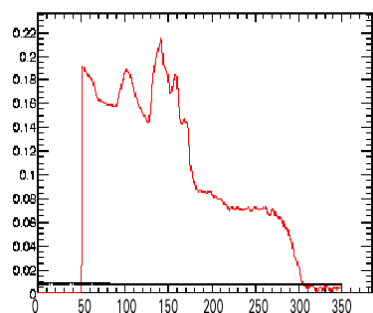


# Quantification des aérosols par LIDAR

## Cas d'un LIDAR à 1 longueur d'onde :

Couplage entre des signaux LIDAR , des prélèvements au sol et un modèle de diffusion optique

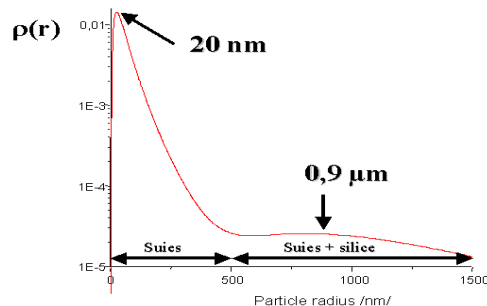
Rétro-diffusion (LIDAR)



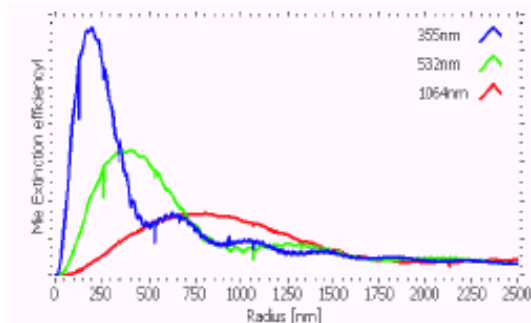
SEM/RX (Filtre QZ)



Distribution de taille au sol  $\rho(r)$



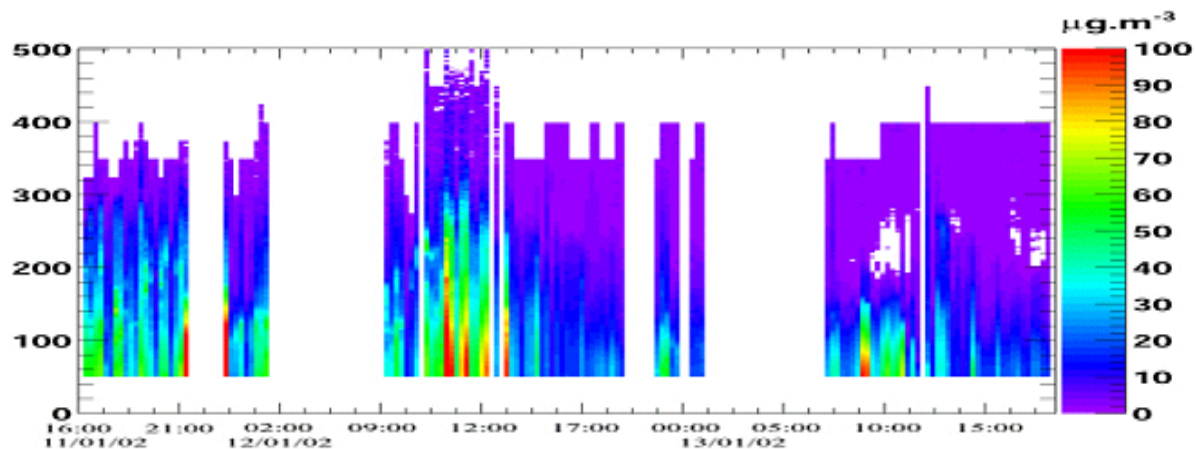
Modèle de diffusion (Mie, Fractal)



## Faisabilité démontrée sur une étude Lyonnaise

*Frejafon et al, Applied Optics 1998 ; Kasparian et al Atm Env 1998*

## Application à la qualification de la contribution entre pollution urbaine et pollution de fond



Résultat :

Profils Concentrations en aérosols

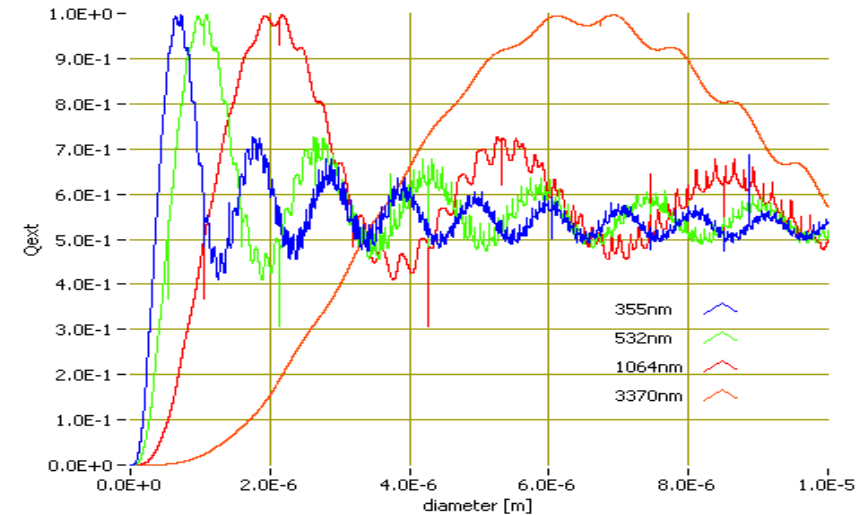
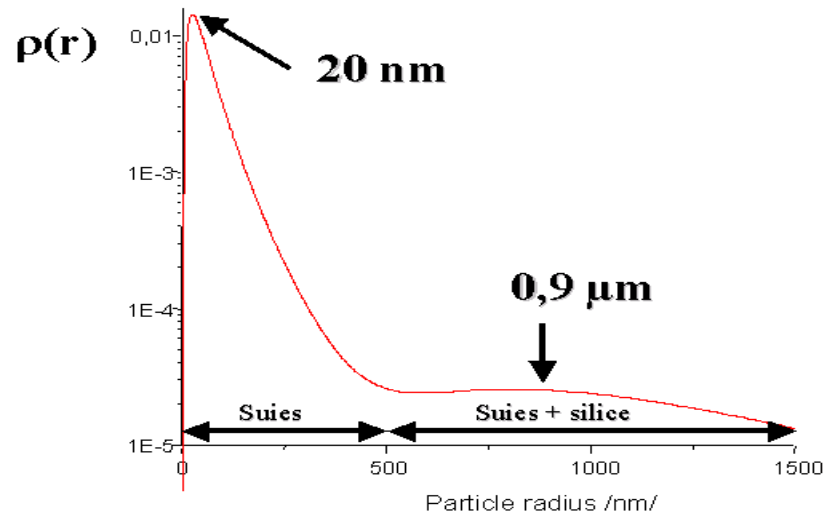
Limitations :

distribution de taille constante

*Miffre et al, Aerosol load study in urban area by lidar and numerical model, Atm Env, 2010*

# Quantification des aérosols par LIDAR

## Cas d'un LIDAR à plusieurs longueurs d'onde couplé à un Algorithme Générique



$$\alpha_\lambda = \int_{r_m}^{r_M} \pi \cdot r \cdot Q_{ext} \cdot n(r) \cdot dr \text{ avec } Q_{ext} = f(m; r; \lambda)$$

$$\alpha_\lambda = \int_{r_m}^{r_M} K_{ext} \cdot n(r) \cdot dr$$

$$\alpha_\lambda \approx K_{ext}^i \cdot n_i$$

$$\alpha_\lambda \approx K_{ext}^1 \cdot n_1 + K_{ext}^2 \cdot n_2 + K_{ext}^3 \cdot n_3 + \dots$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_{355} \\ \alpha_{532} \\ \alpha_{1064} \\ \dots \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} K_{355}^1 & K_{355}^2 & K_{355}^3 & \dots \\ K_{532}^1 & K_{532}^2 & K_{532}^3 & \dots \\ K_{1064}^1 & K_{1064}^2 & K_{1064}^3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ \dots \end{pmatrix}$$

### LIDAR Aerosols

Obtention de la taille = « ill-posed problem »

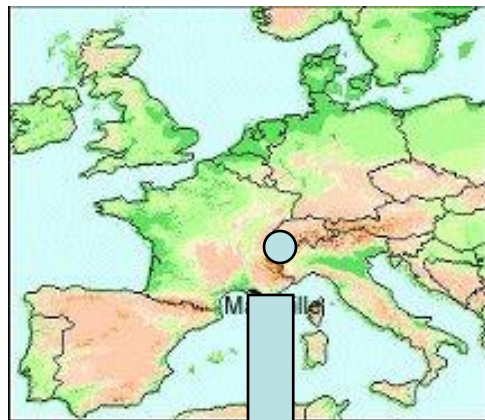
### Possibilités:

- Regularisation (cf Böckmann).
- Colour ratio (cf Del Guasta).
- Moment de distribution (cf Stein, Rairoux).
- **Genetic Algorithm Retrieval (GA)**

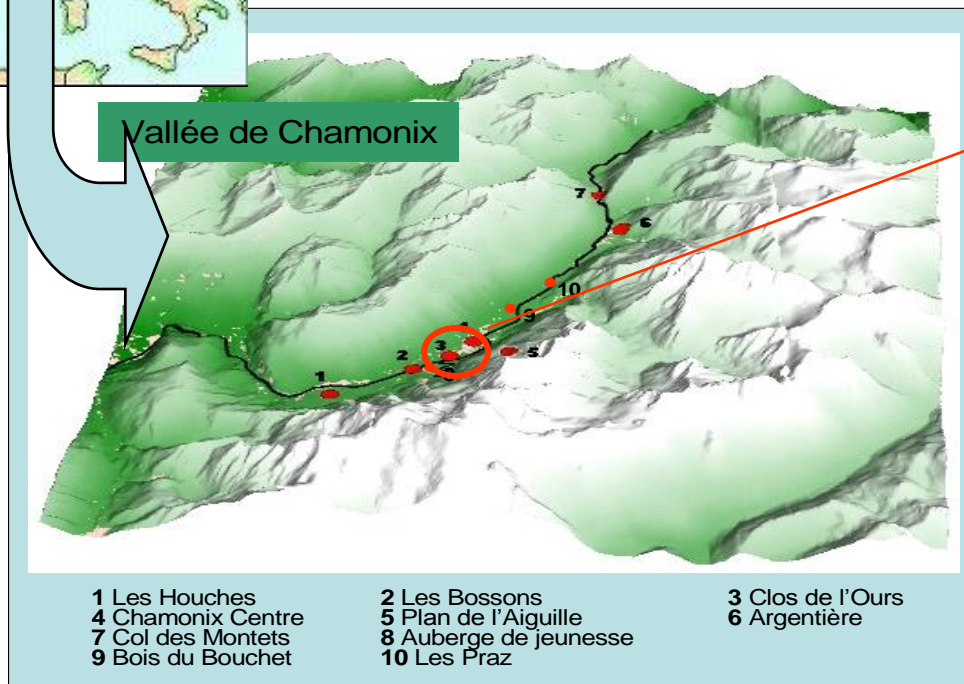
# Quantification des aérosols par LIDAR

## Cas d'un LIDAR à plusieurs longueurs d'onde couplé à un Algorithme Générique

JL. Jaffrezo and D. Chapuis, *Program POVA (Pollution des Vallées Alpines): general presentation*, 22<sup>nd</sup> Annual AAAR conference, Anaheim, CA, USA (2003).



Evaluate traffic influence related to interregional transports  
Take into account atmospheric dynamic in valley case



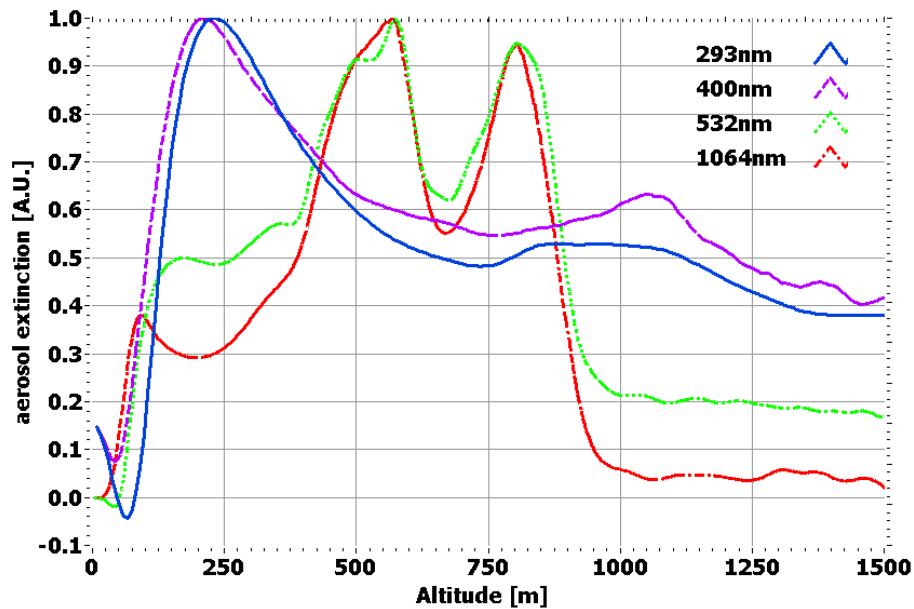
**Co-localisation of 2 LIDAR :**  
INERIS LIDAR: 250-400 nm  
LSCE LIDAR: 532 & 1064 nm



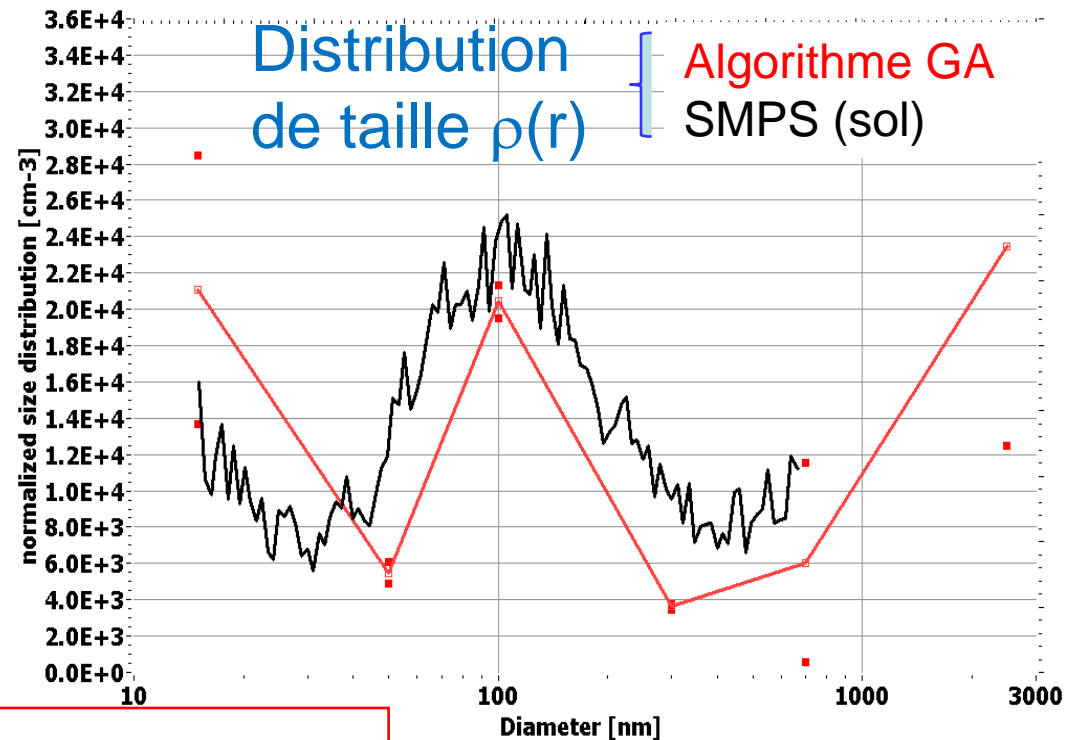
# Quantification des aérosols par LIDAR

Cas d'un LIDAR à plusieurs longueurs d'onde couplé à un Algorithme Générique

Validation terrain du LIDAR Aérosols UV-VIS-VIS-IR



Signaux LIDAR : UV-VIS1-VIS2-IR



## Conclusion:

Faisabilité démontrée sur un LIDAR 4 longueurs d'onde.  
Mais d'une extrême lourdeur à mettre en œuvre !

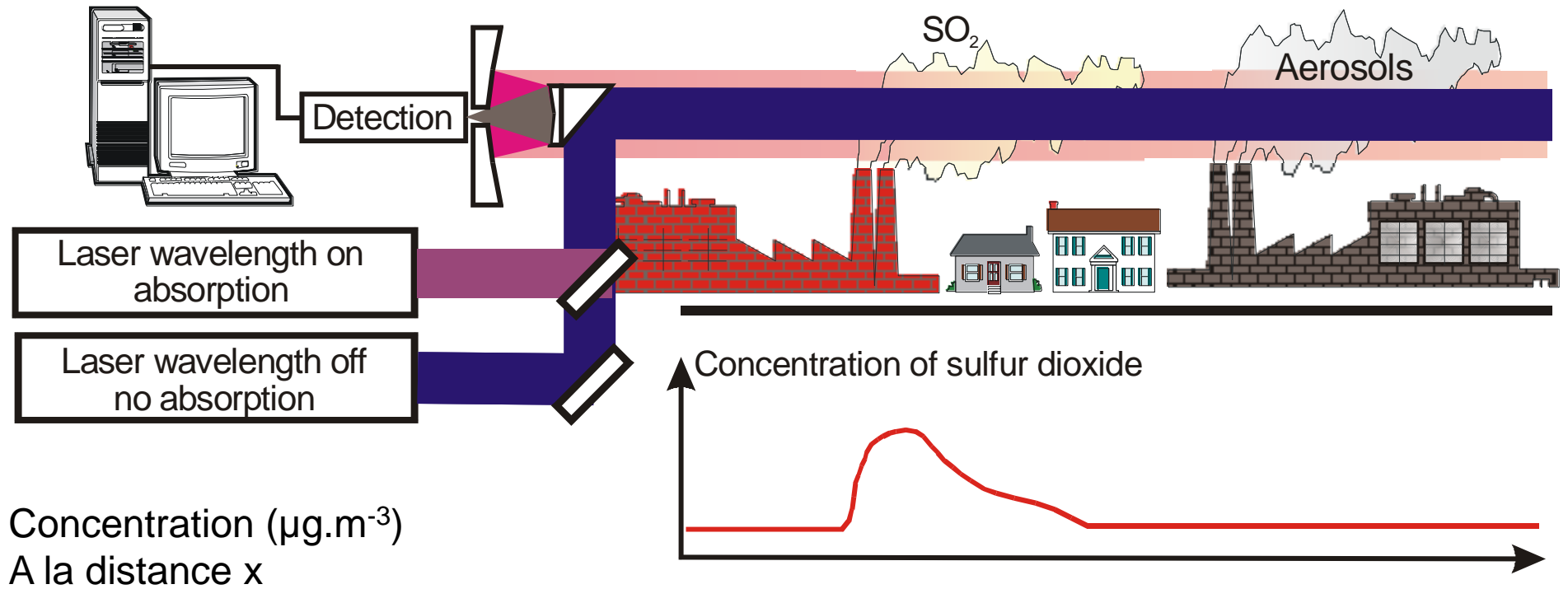
LIDAR aérosols quantitatif : loin d'être opérationnel

Oui mais  
Quid des Gaz ?

# Quantification des gaz par LIDAR

2 longueurs d'onde (ou plus) :

Suivi de la concentration d'un polluant gazeux, par analyse différentielle



$$C(x) = \frac{M}{2 \int_{\lambda_1}^{\lambda_0} \sigma(\lambda) dx} \left[ \ln P(x, \lambda_0) - \ln P(x, \lambda_1) \right]$$

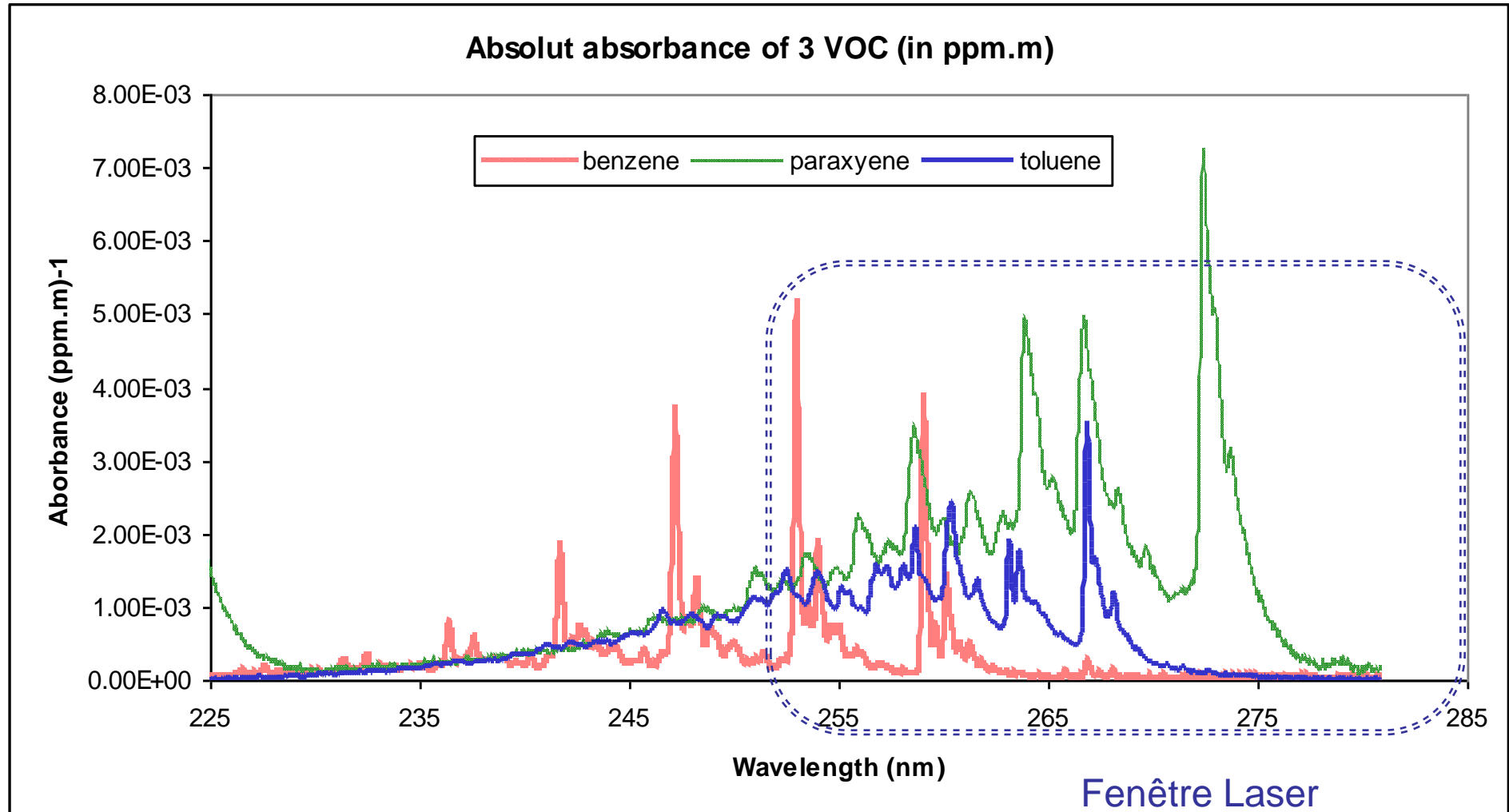
Section Eff. Abs. à chaque  $\lambda$

Intensités LIDAR à chaque  $\lambda$

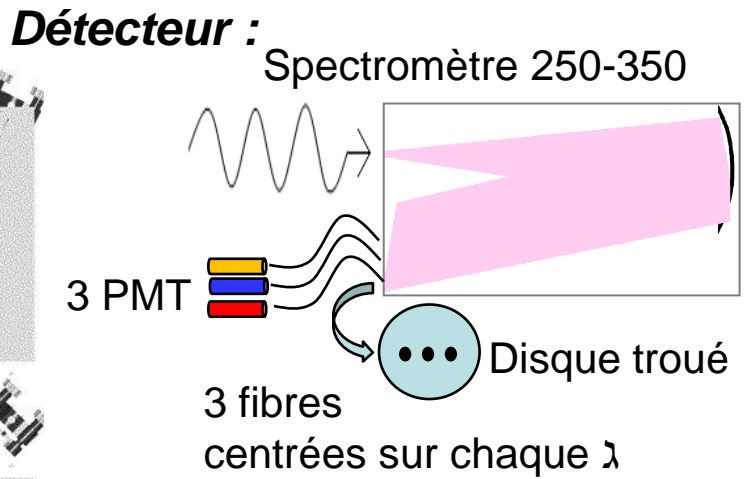
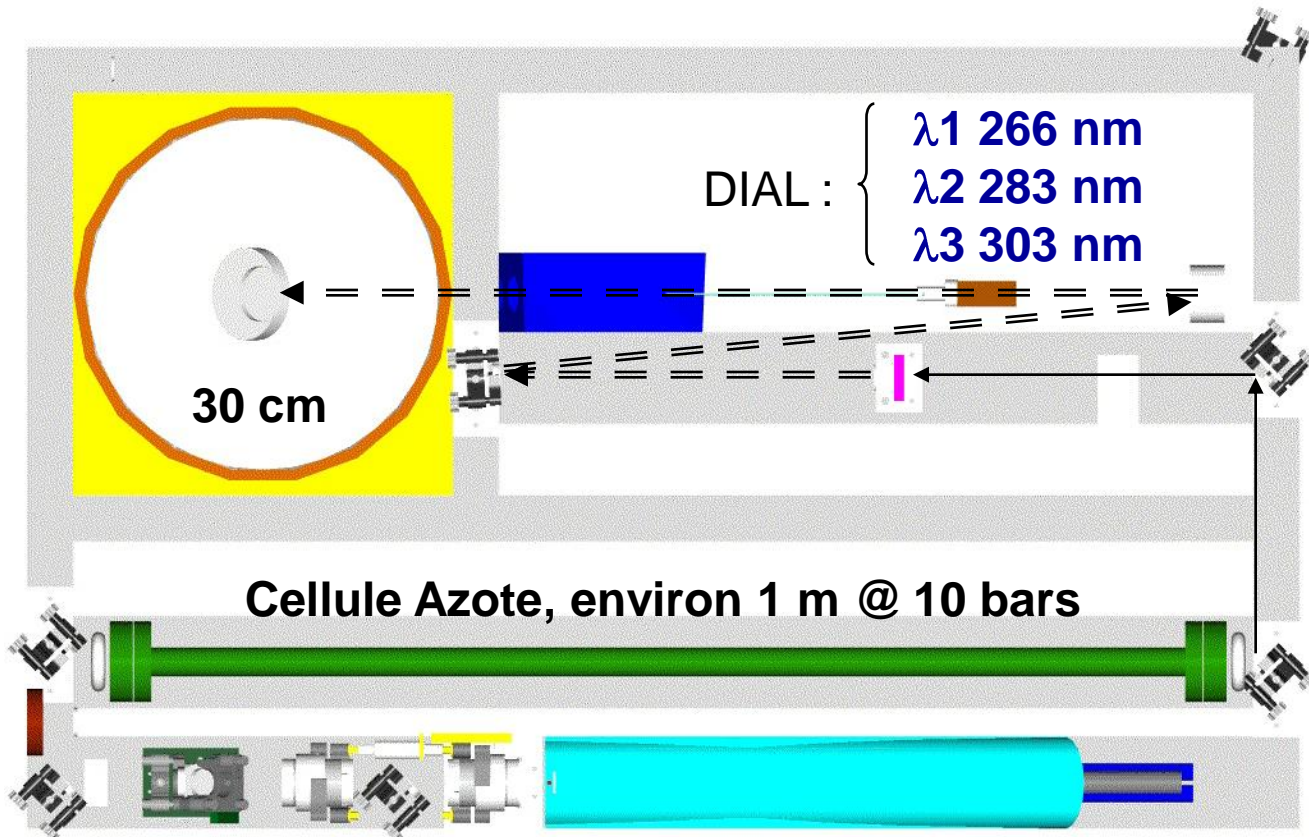
# Quantification des gaz par LIDAR

## DIAL : Differential Absorption LIDAR

Obtention de la concentration par analyse d'absorption différentielle



# Principe DIAL : Cas du LIDAR Ozone RAMAN

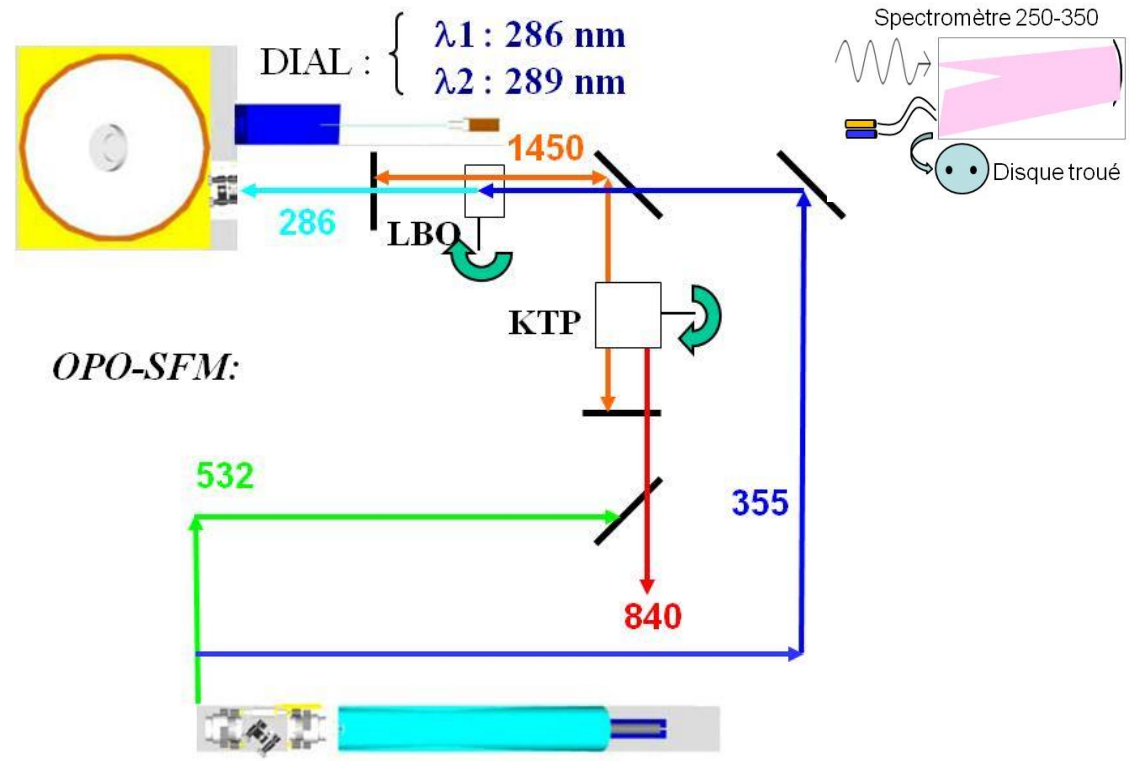
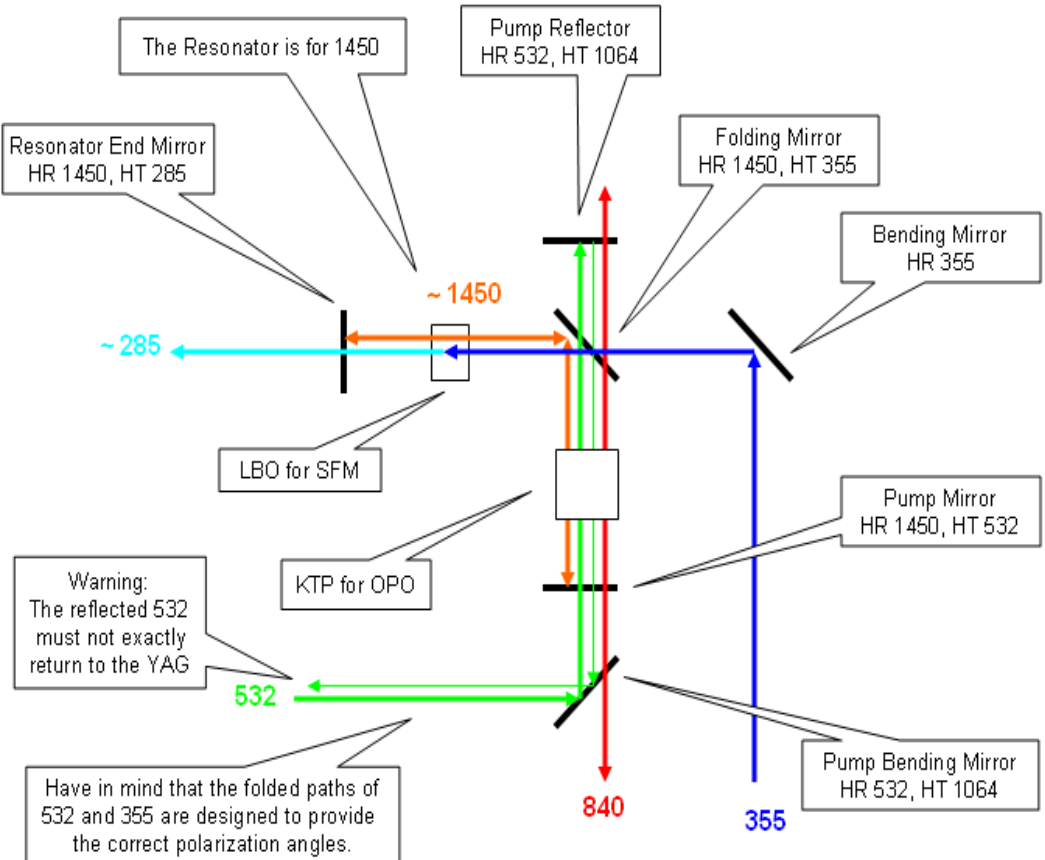


Système simple et compact (1 m<sup>3</sup>)  
 Coût/Bénéfice bon si design sur 1 télescope  
 Détecteur = spectromètre-fibres-3PMT  
 donc robuste et sensible

Mais très instable car seuil Raman >20 mJ/266 nm  
 Uniquement appliqué à l'Ozone  
 Besoins : Énergie (et accordabilité)  
 Application : réseau O3 / assimilation de données



# Principe DIAL : LIDAR OPO-SFM

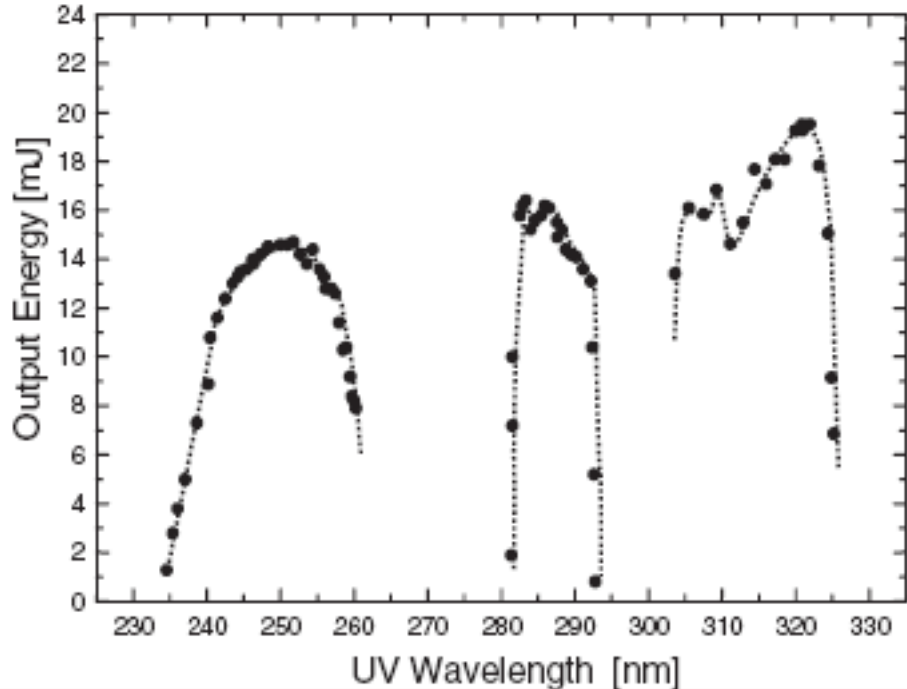


**OPO** :  $\omega_{pompe} = \omega_{signal} + \omega_{idler}$   
 Accord de phase : par l'orientation du cristal.  
 KTP Tilt  $\alpha_1 \rightarrow (532)^{-1} = (840)^{-1} + (1450)^{-1}$   
 KTP Tilt  $\alpha_2 \rightarrow (532)^{-1} = (809)^{-1} + (1555)^{-1}$   
 Cavité Optique : source laser accordable

**SFM** :  $\omega_3 = \omega_{pompe} + \omega_2$   
 En accord de phase non critique  
 LBO  $\rightarrow (286)^{-1} = (355)^{-1} + (1450)^{-1}$   
 $(289)^{-1} = (355)^{-1} + (1555)^{-1}$



# Principe DIAL : LIDAR OPO-SFM



Système compact et DIAL accordable  
Coût/bénéfice très bon si design sur 1 télescope  
DéTECTEUR = spectromètre-fibres-3PMT  
Autonome, accès distant, Visu distante  
Conception en module indépendants  
Possibilité de remplacer laser/OPO/DéTECTEUR

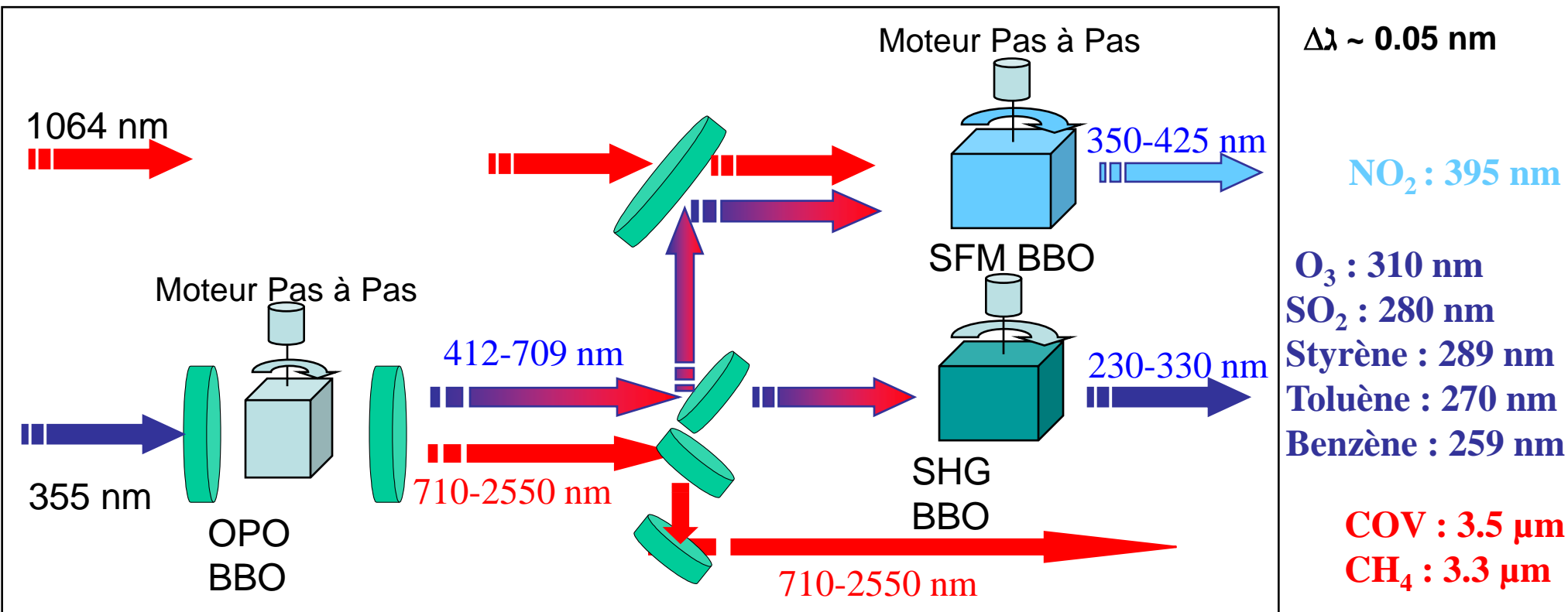


**Contraintes :**  
Alignement : OPO-SFM intra-cavité (tout ou rien !)  
Problème de stabilité laser (niveau seuil OPO)  
Mode actuel : DIAL (interférences eg. SO<sub>2</sub>)  
**Besoins :**  
**Energie :** lasers performants (>40mJ@266)  
**Accordabilité :** optimiser l'OPO / polluant  
Mais l'accordabilité reste faible (20 nm)  
Application: suivi émissions industrielles  
Type scanner horizontal mais poids/encombrement



Mise à disposition possible pour R&D partenariale

→ Principe DIAL : OPO+SGH+SFM / Multi-DIAL, LIDAR mutli-gaz



Suivi de plusieurs polluants gazeux  
 Suppression des interférences :  
 Car génération de 16 λ différentes

Mais dérive en λ car système opto-mécanique.  
 D'où des LOD élevées (pour tous OPO)  
 Nécessite un spectromètre très large

Dérive OPO : monochromateur dédié  
 Suivi de la longueur d'onde générée  
 Acquisition SSI dérive < 4 cm<sup>-1</sup>  
 Correction du moteur si besoin

Unité de détection : Des signaux « @#Tag »  
 Uniquement 1 PMT équipé de filtres solaires  
 Label de chaque signal par LED (code barre)  
 Chaque signal possède son identité (λ)

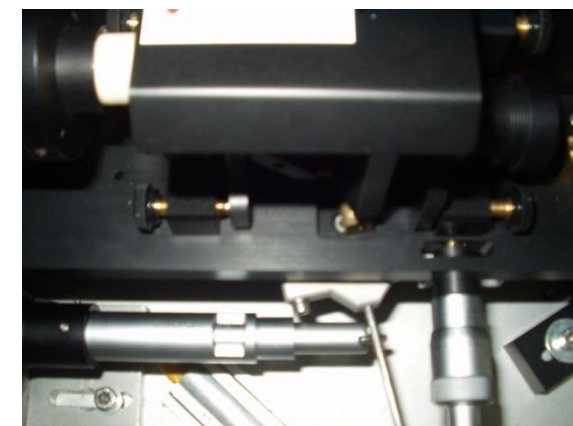
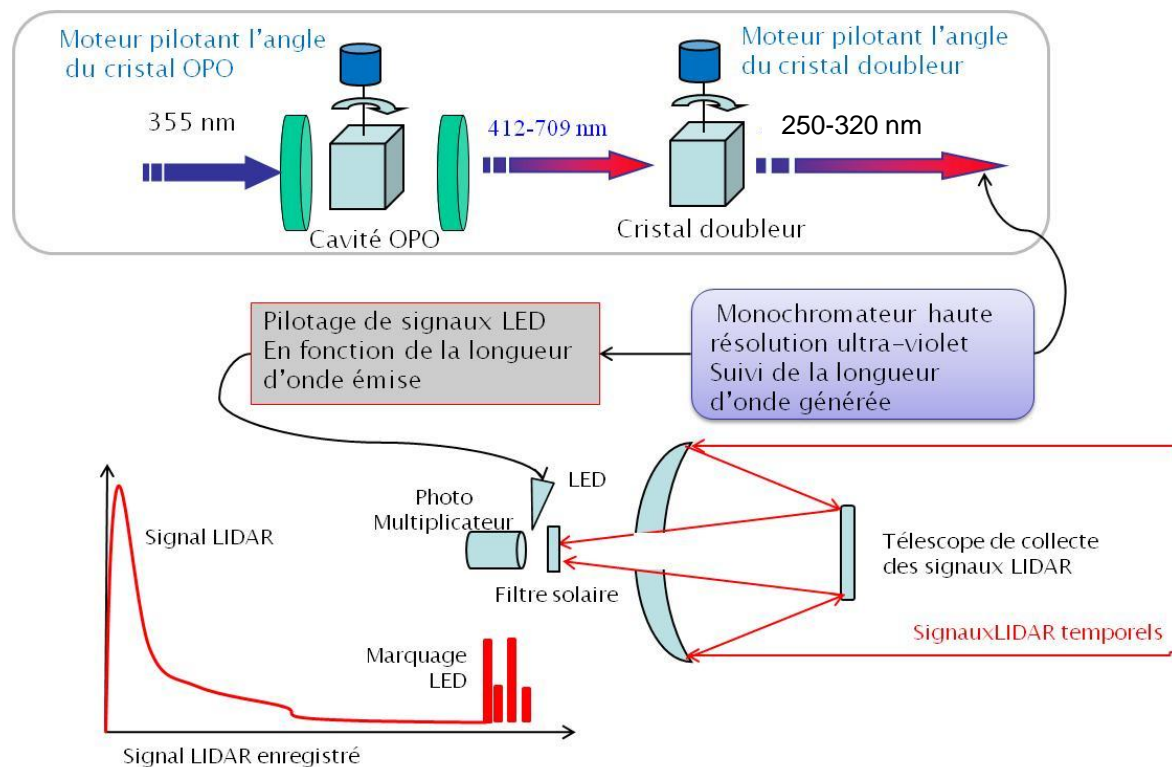
# Développements/optimisations LIDAR

## - Suppression des interférences et amélioration de la sensibilité de détection

Problème: accéder, de manière répétable à des séquences  $> 2$  longueurs d'onde

Solution:

implémenter une technique opto-mécanique (moteur pas à pas sur cristaux NL)  
correction en temps réel de la course des moteurs (suivi lambda générée)





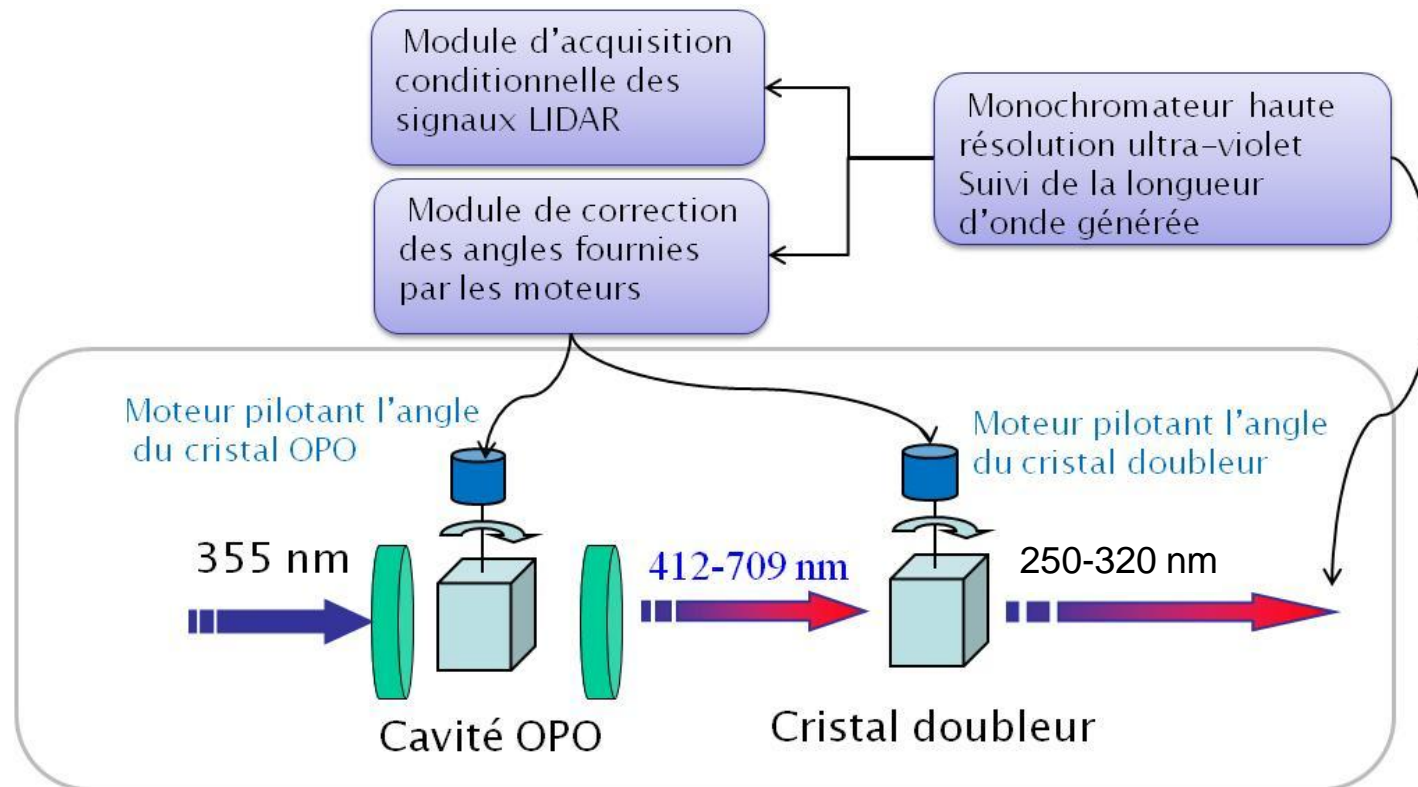
# Développements/optimisations LIDAR

## - Optimiser les limites de détection instrumentales

Problèmes: les incertitudes sur les  $\lambda$  induites des incertitudes sur les mesures

Solution : coupler un spectromètre et une acquisition conditionnelle

L'enregistrement du signal est conditionnée par la tolérance en  $\lambda$  consigne/réelle



# Développements/optimisations LIDAR

## - Suppression des interférences et amélioration de la sensibilité de détection

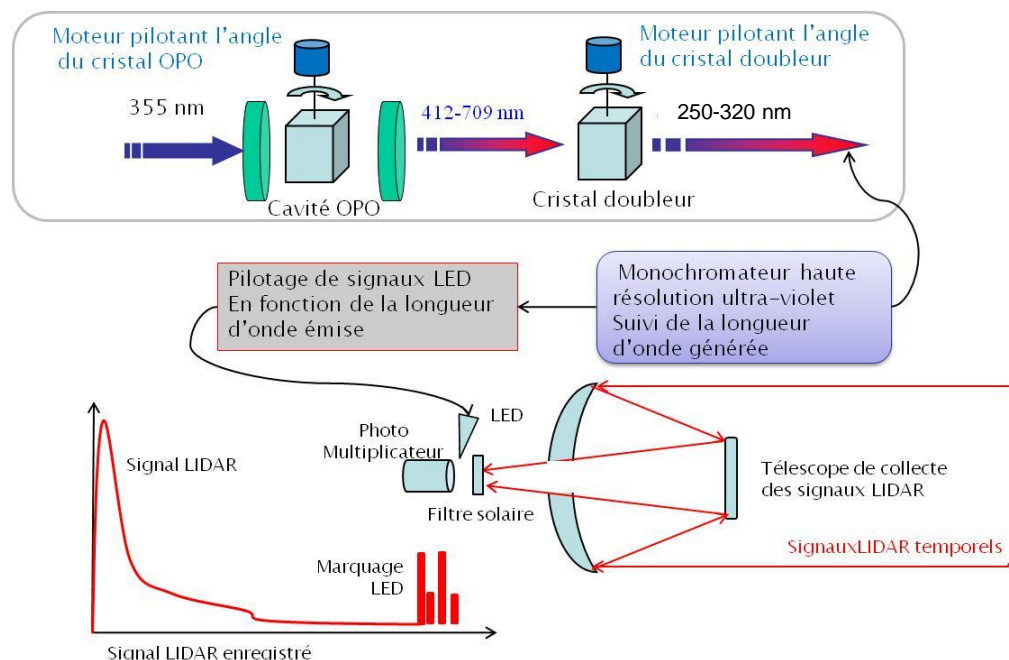
Problème: augmenter la sensibilité de détection de signaux LIDAR

Solution :

remplacer le réseau séparateur de longueur d'onde par un filtre & 1 marquage LED

LED : en fin d'acquisition conditionnée ( $\lambda$  OK) inscription de  $\lambda$  via LED

Chaque acquisition possède, en fin de signal, son identité cad la longueur d'onde émise



# Développements/optimisations LIDAR

- Permettre une vérification des performances instrumentales

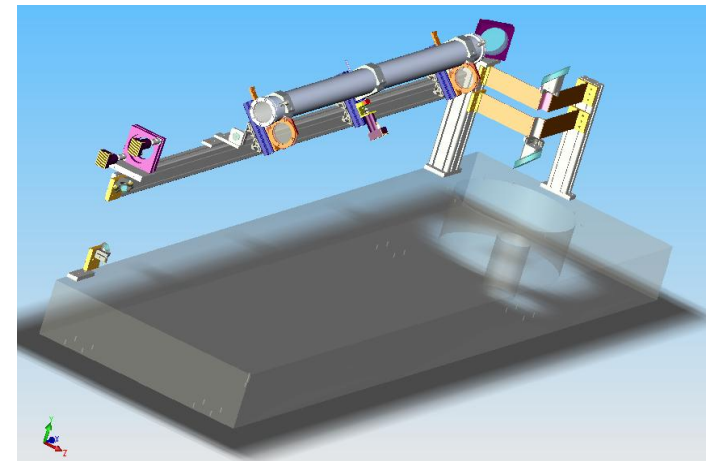
Calibrer ou vérifier les mesures LIDAR

Spécificité de mesure LIDAR: calibrage et de linéarité en simultanément: les réglages séparés de "sensibilité" et de "zéro" n'ont pas de sens.

Linéarité: la réponse du LIDAR (concentration mesurée) en fonction d'une concentration de référence introduit sur tout ou partie du trajet optique...

Méthode:

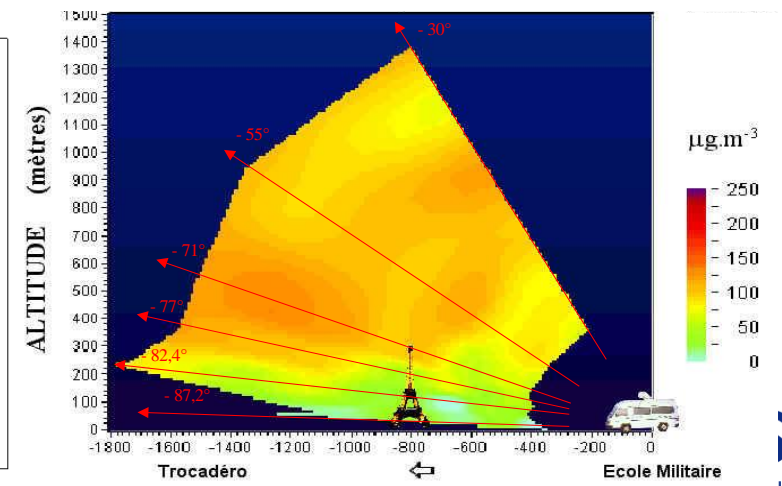
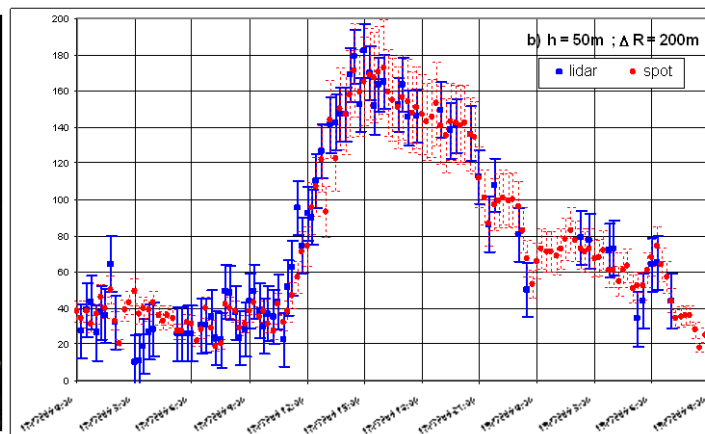
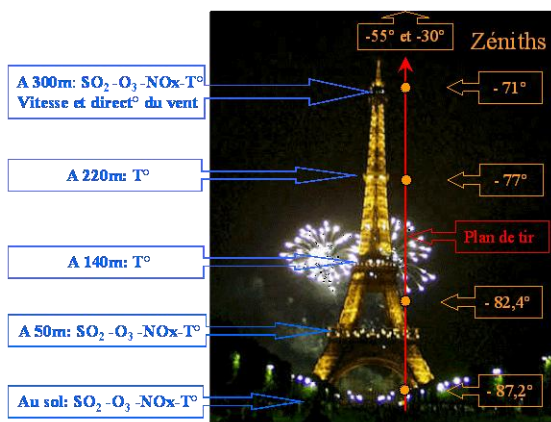
- NF X20-300, plusieurs niveaux de concentrations ( $C_i$ ) dans une cellule de référence placée dans le trajet optique.
- Calcul de la concentration intégrée sur 1000m/ comparaison cellule ON/OFF
- Normaliser en intensité émise car rapport de signal reçu et non pas intégration



Ou bien par comparaison avec des mesures de référence

Eg. Avion, radiosondage, bâtiment/architecture instrumentée.

Mais, propagation des incertitudes !



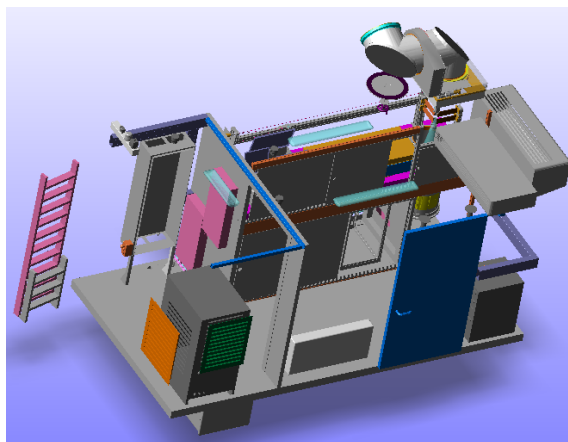
# Quantification des gaz par LIDAR : performances

Polluants susceptibles d'être suivis par LIDAR, performances associées

## LIDAR UV11 Mobile



Polluants mesurés			Données Constructeur		Valeurs INERIS	
Polluants	Domaine spectral	Energie Laser	Sensibilité VDI-DIN (*)	Portée VDI DIN	Sensibilité	Portée
O <sub>3</sub>	280-300 nm	4 mJ	2 µg.m <sup>-3</sup>	2.5 km	2 µg.m <sup>-3</sup>	3 km
SO <sub>2</sub>	280-300 nm	4 mJ	8 µg.m <sup>-3</sup>	2.5 km	2 µg.m <sup>-3</sup>	3 km
NO <sub>2</sub>	380-398 nm	6 mJ	20 µg.m <sup>-3</sup>	3 km	10 µg.m <sup>-3</sup>	4 km
Benzène	250-260 nm	2 mJ	10 µg.m <sup>-3</sup>	1.5 km	2 µg.m <sup>-3</sup>	1,6 km
Toluène	260-280 nm	2 mJ	10 µg.m <sup>-3</sup>	1,5 km	3 µg.m <sup>-3</sup>	1,7 km
Xylène	260-280 nm	2 mJ	10 µg.m <sup>-3</sup>	1,5 km	2 µg.m <sup>-3</sup>	1,7 km
Aérosols	250-400 nm	4 mJ	0.05 Km <sup>-1</sup>	2.5 km	0.03 Km <sup>-1</sup>	4,5 km



Polluants Possibles			Valeurs estimées	
Polluants	Domaine spectral	Énergie Laser	Sensibilité (analyse théorique)	Portée (supposée)
Styrène	250-280 nm	3 mJ	< 5 µg.m <sup>-3</sup>	~2 km
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	250-270 nm	2 mJ	~10 µg.m <sup>-3</sup>	~1.5 km
CS <sub>2</sub>	300-330 nm	2 mJ	~20 µg.m <sup>-3</sup>	~1.5 km
Benzaldéhyde	270-300 nm	4 mJ	~5 µg.m <sup>-3</sup>	~2 km
Tolualdéhyde	280-310 nm	4 mJ	~5 µg.m <sup>-3</sup>	~2 km
EthylBenzène	260-270 nm	2 mJ	~10 µg.m <sup>-3</sup>	~1.5 km
TrimethylBenzène	270-280 nm	3 mJ	~20 µg.m <sup>-3</sup>	~2 km

Qualification des performances : développement d'une méthodologie normalisée  
 Comparaison / méthodes de référence (analyseurs : avion, ballon, Infrastructure)

Thomasson et al, Applied Physics B 2002; Delbarre et al, Atmospheric Research 2005)

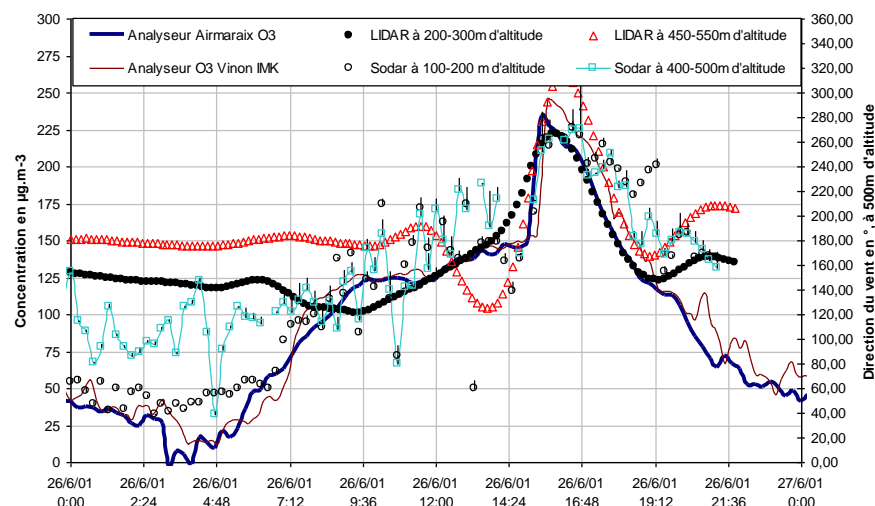
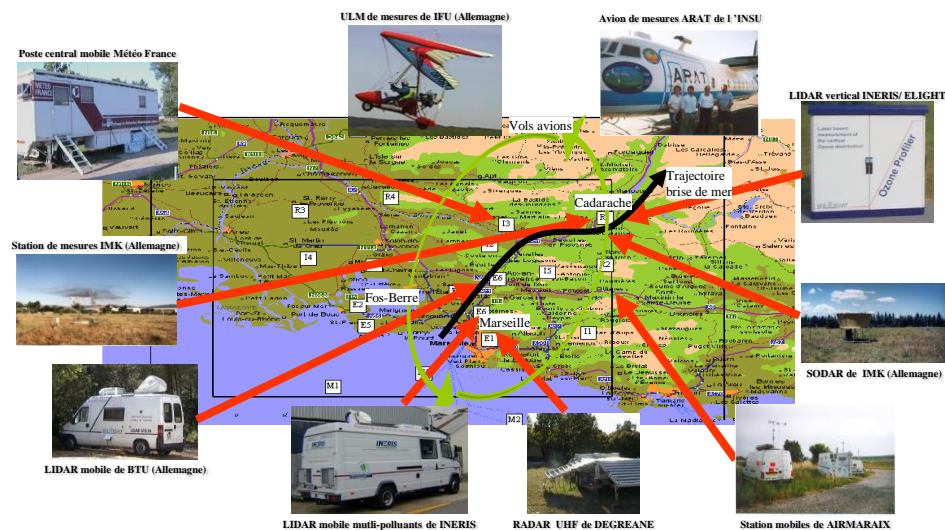


# Quantification des gaz par LIDAR : application Dynamique de formation de l'ozone et transport atmosphérique

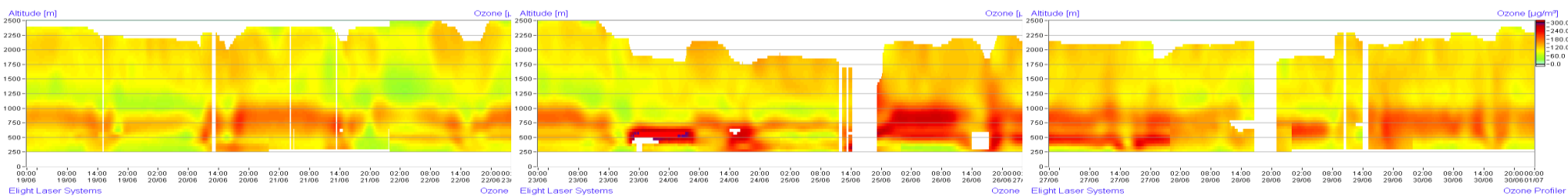
- Campagne de mesure ESCOMPTE, 2001 – Sud de la France

~200 participants :

**5 LIDAR, 7 Aircraft, 15 Wind Profilers, 2 Ships, 50 monitoring stations, Radiosondes...**



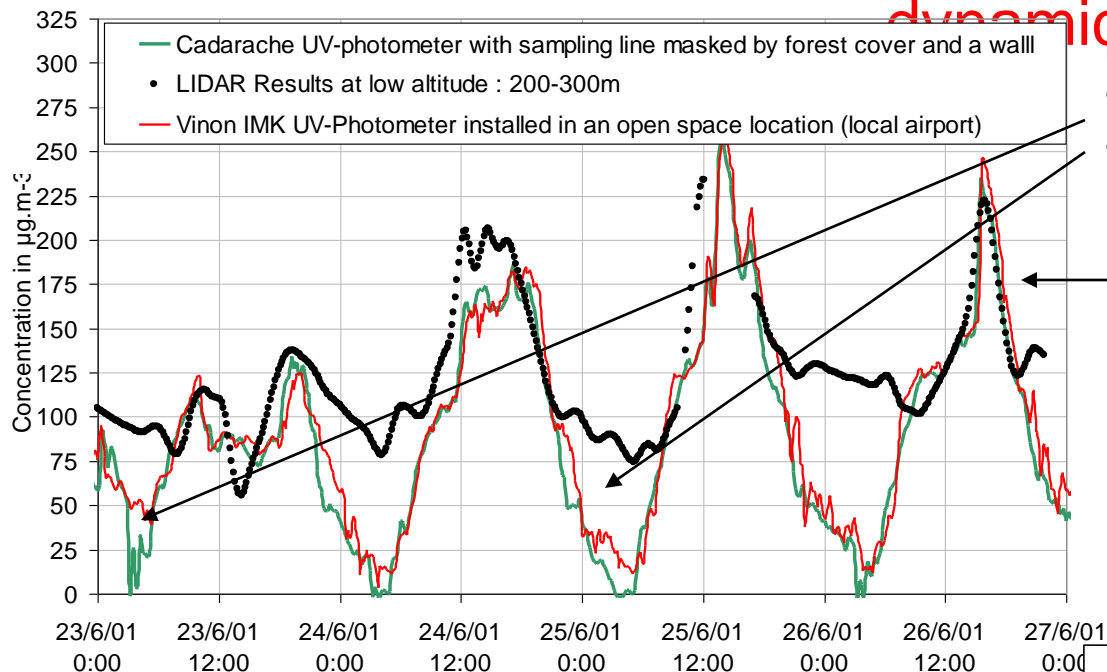
Information about the experiment on <http://medias.obsmp.fr/escomp>



B. Cros et al, *ESCOMPTE program: an overview*, *Atm. Res.* 69 (2004)

# ESCOMPTE campaign : 3D O<sub>3</sub> characterisation and its

dynamic



## Night

- Sampling position effect 2:00-6:00 : 5 to 6 ppb
- Surface effect Vertical gradient

## Day (afternoon)

- No sampling position effect 12:00-18:00 : < 1 ppb
- No surface effect lidar = Grd. Based Mon.

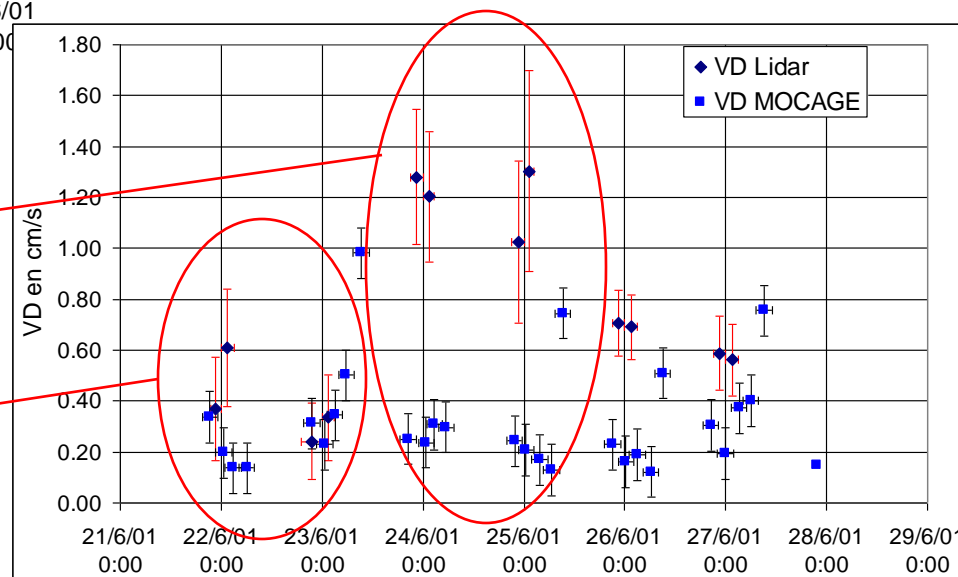
## Coherence observed

Lidar -Grd. Based monitors

Low sampling effect during night

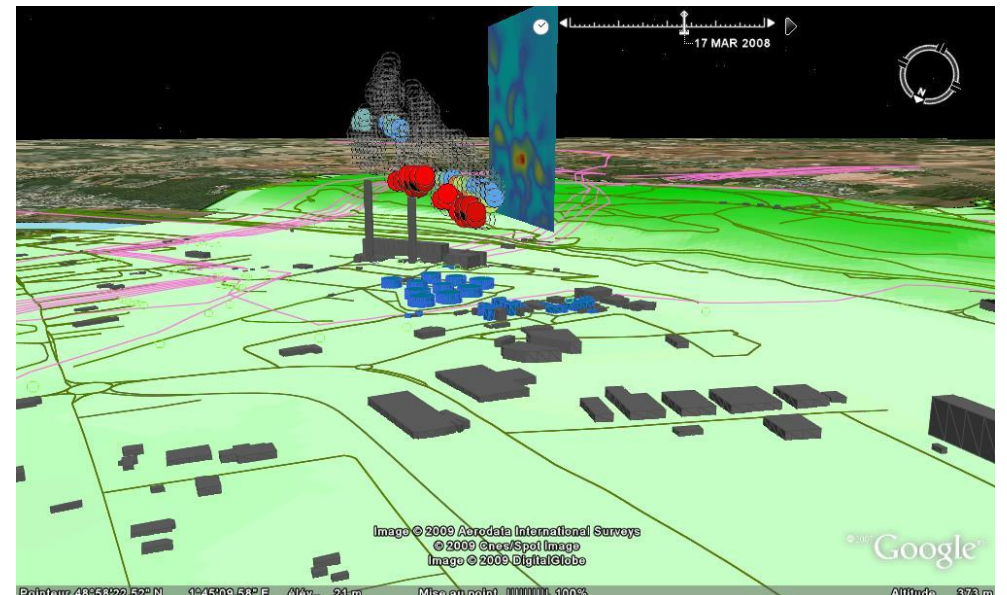
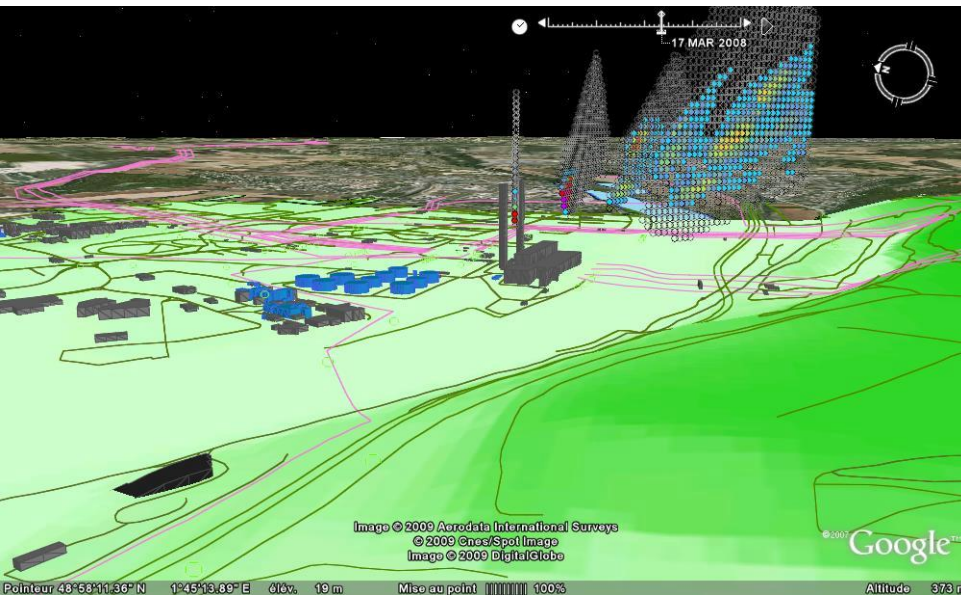
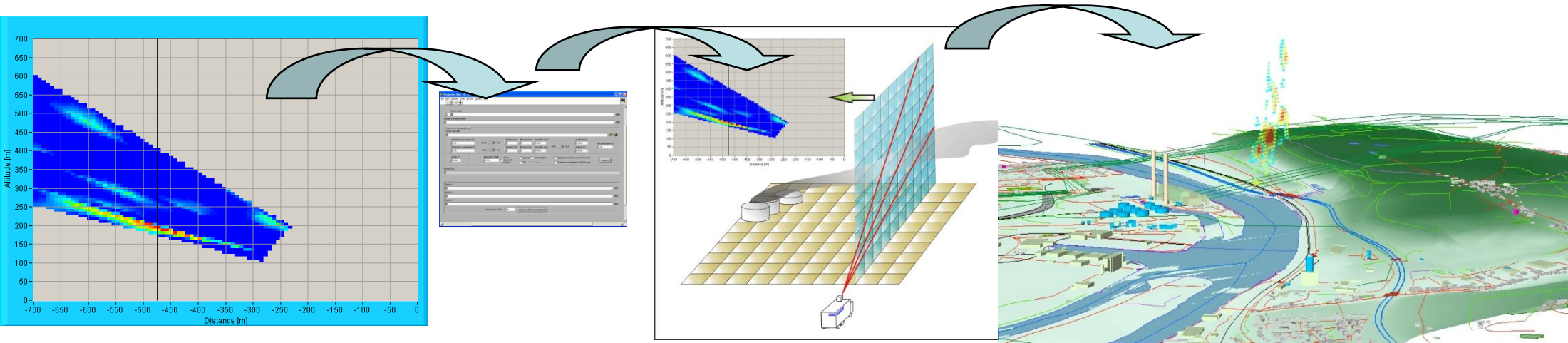
LIDAR <> Model if sea breeze effect  
underestimation of wind contribution

LIDAR = Model if stable north wind



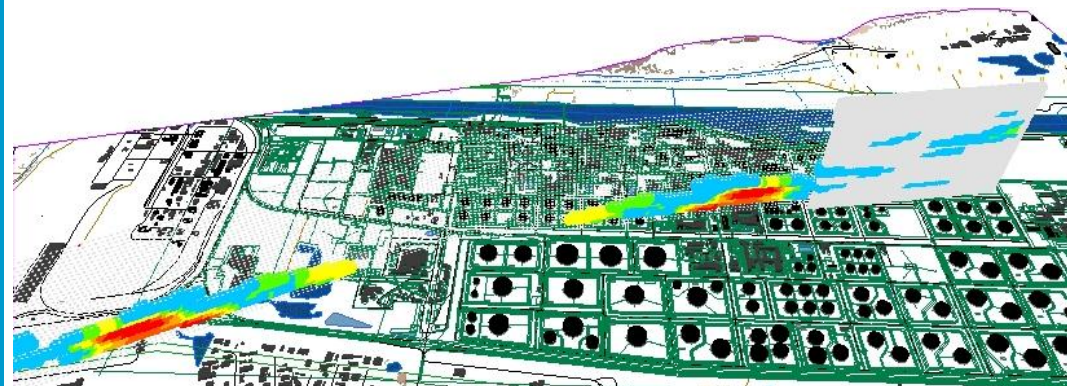
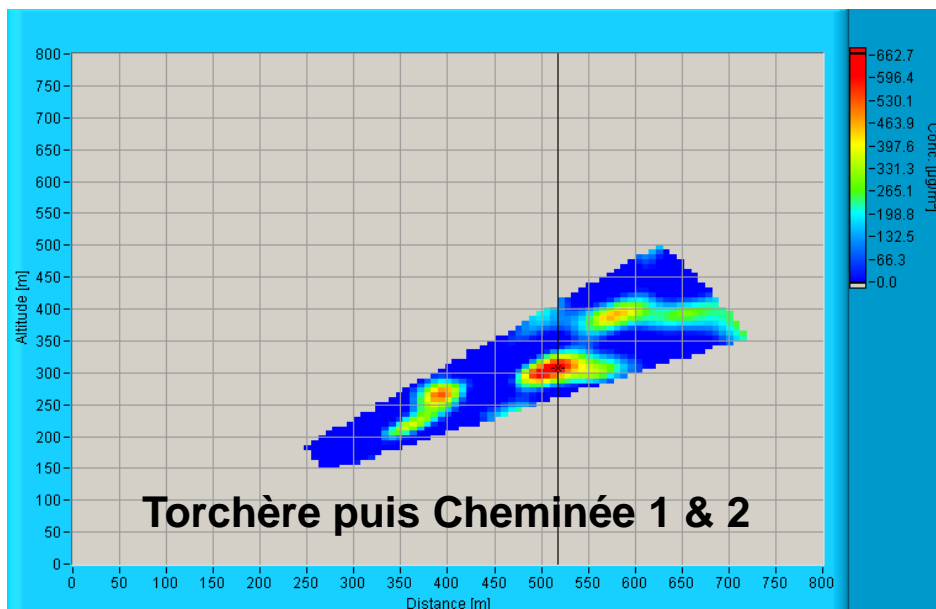
# Conversion LIDAR télémétriques en SIG → vers le monde industriel

Une nécessité pour l'application LIDAR sur site industrielle (hétérogénéité horizontale et verticale)  
Afin de comprendre les phénomènes, d'être opérationnel c'est-à-dire un outil décisionnel





# Application terrain des développements : application Surveillance industrielle: émissions SO<sub>2</sub> (torche, cheminée)



Mesures LIDAR converties en mesures SIG  
Longitude, latitude, altitude, concentration, erreur



## Résultats :

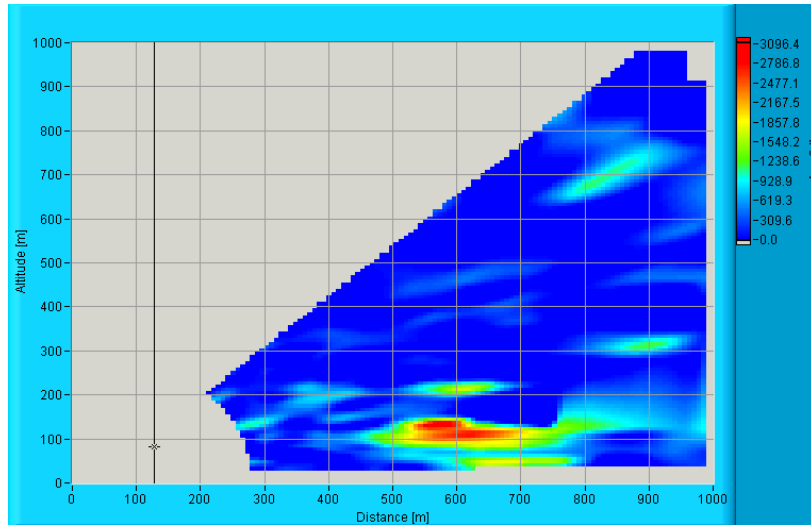
Caractérisation de la dispersion des panaches vs distance  
Évaluation d'émissions de torchères (données inconnues)

## Apports :

Données d'entrées pour des modèles de dispersion  
information en matière de régulation des émissions

## Calcul des flux de SO2 : principe de base

SO2 Concentration



$$F = V * \sin(\alpha) * S * \text{Conc}$$

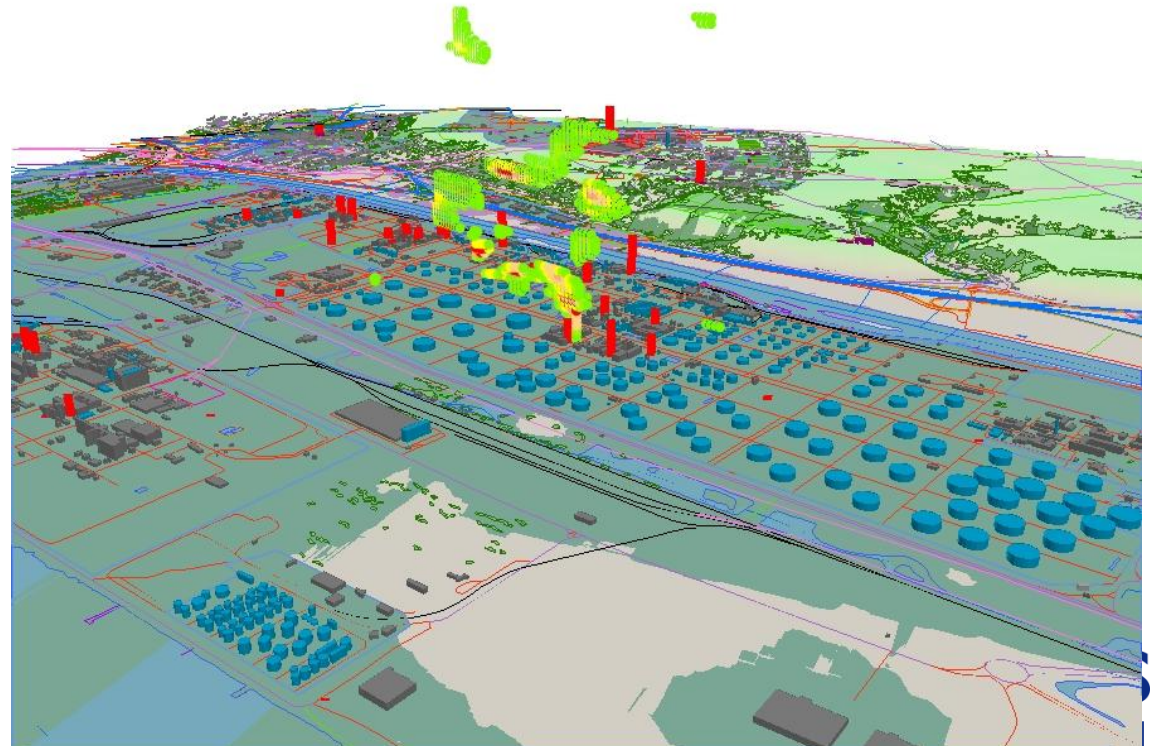
$$F = V * \sin(\alpha) * S * \text{Conc}$$

V = horizontal wind speed

a = angle between V and Lidar profile

S = plume surface

Conc = average concentration in plume



Comparaison Flux LIDAR/analyseurs

Ecart < 25%

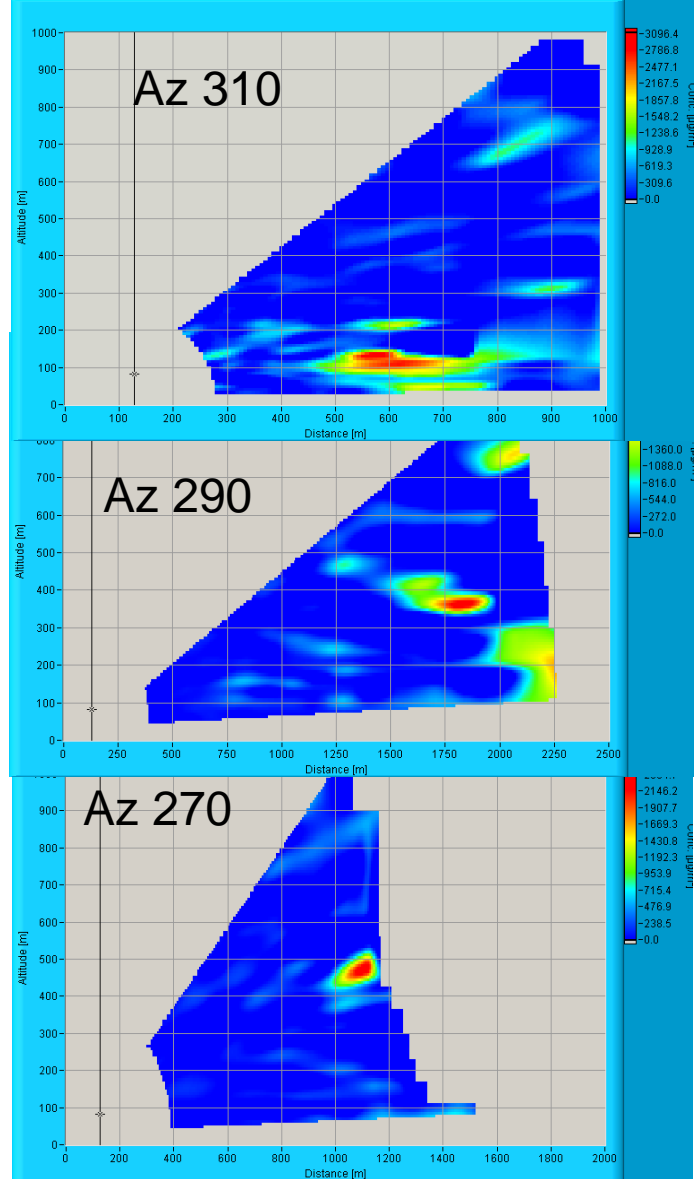
Principales sources d'erreur :

- Erreur sur direction du vent (Cos !)
- Erreur sur vitesse du vent (si V faible)
- Erreur sur définition de la surface/interpolation
- Erreur sur la mesure ( $2 * \sigma < 5\%$ )



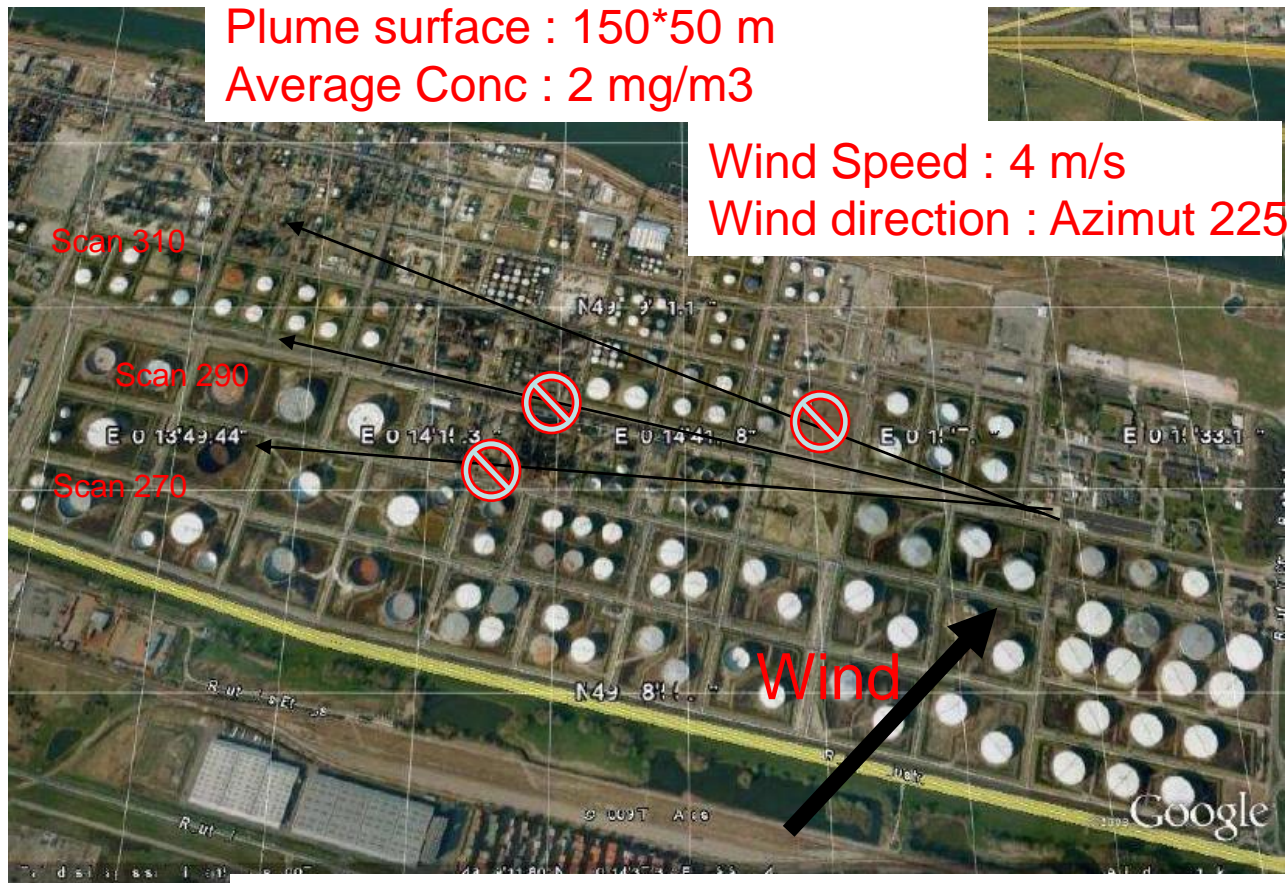
# Calcul de flux émis → Cas des torchères

## SO2 Concentration



LIDAR profile : Azimut 310, 290, 270  
 Plume surface : 150\*50 m  
 Average Conc : 2 mg/m3

Wind Speed : 4 m/s  
 Wind direction : Azimut 225

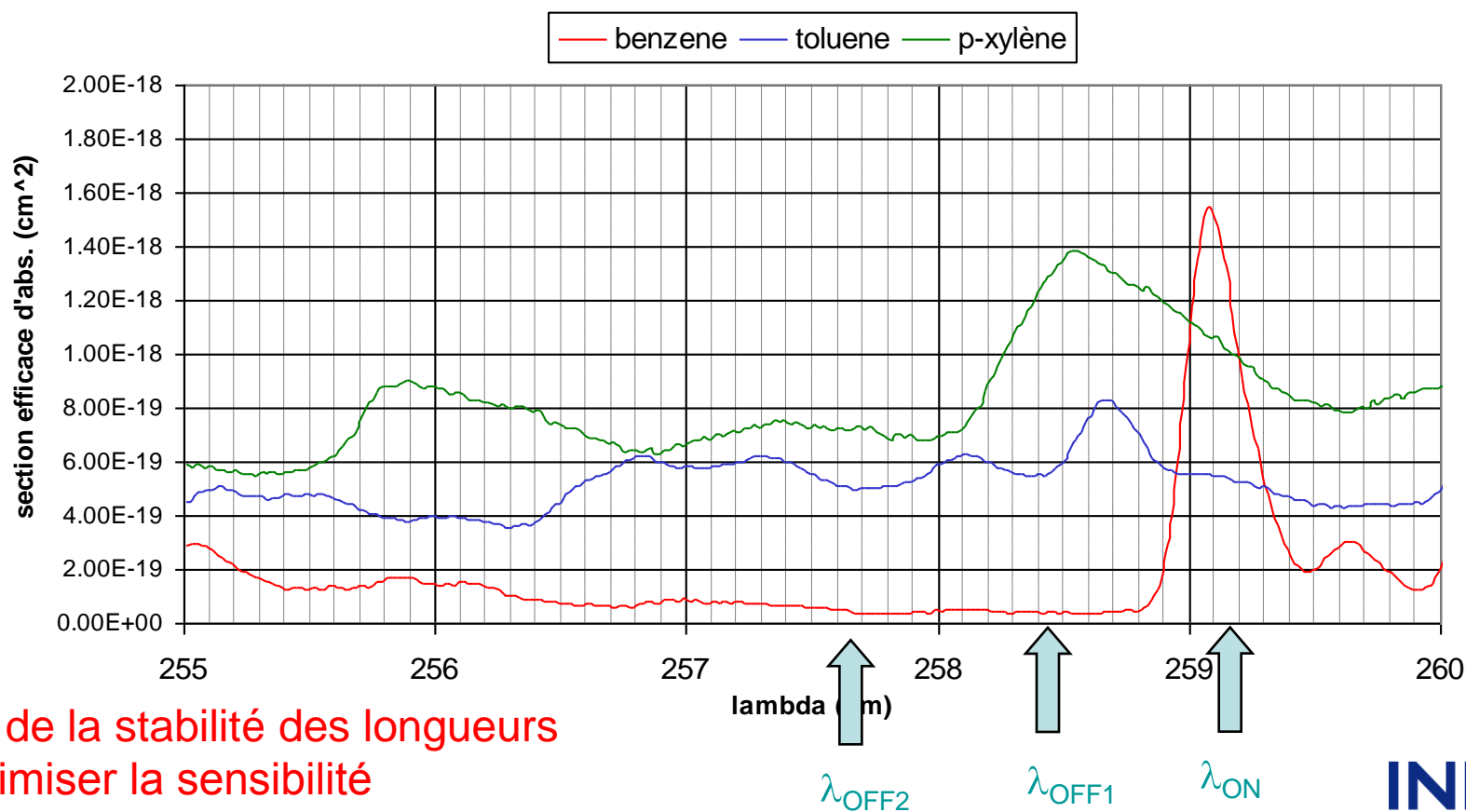


$F_{310} = 150 \cdot 50 \cdot 2 / 1000 \cdot \sin(56) \cdot 4 = 40 \text{ g/s}$   
 $F_{290} = 75 \cdot 50 \cdot 2 / 1000 \cdot \sin(36) \cdot 4 = 17 \text{ g/s}$   
 $F_{270} = 75 \cdot 100 \cdot 1,5 / 1000 \cdot \sin(16) \cdot 4 = 13 \text{ g/s}$

# Surveillance des émissions fugitives → Cas des composés organiques

Spectre d'absorption moléculaire: interférences de polluants sur le benzène  
Nécessité d'une approche M-DIAL (3 à 18 longueurs d'ondes suivant le polluant)

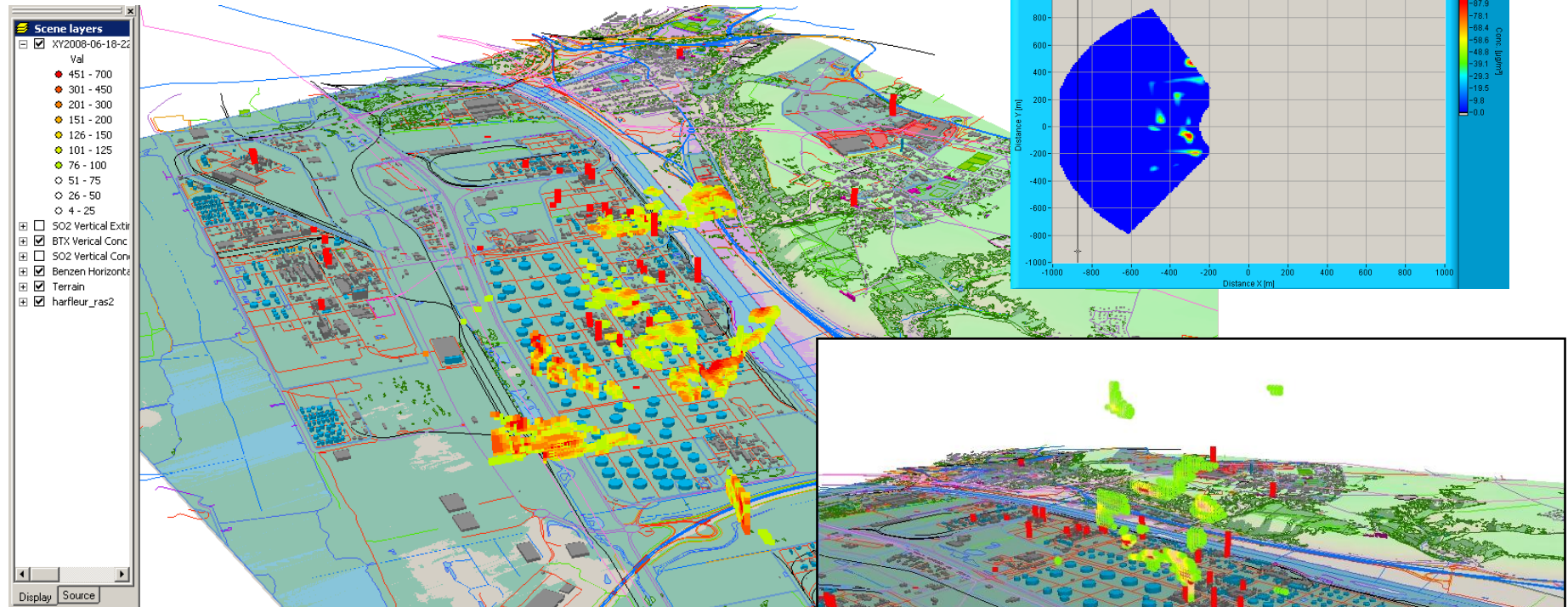
M-DIAL Wavelength for Benzene



Besoin : contrôle de la stabilité des longueurs d'ondes afin d'optimiser la sensibilité



# Application terrain des développements : application Surveillance industrielle: émissions diffuses (Benzène, Toluène)



- Apports des résultats LIDAR :
- Localise des émissions issues des :
- Unités de production (diurne)
  - Canalisations/vannes (continue)
  - Bacs (dépendances en T° et Pression)
  - Traitements des eaux (diurne)

→ 1 étude terrain / an

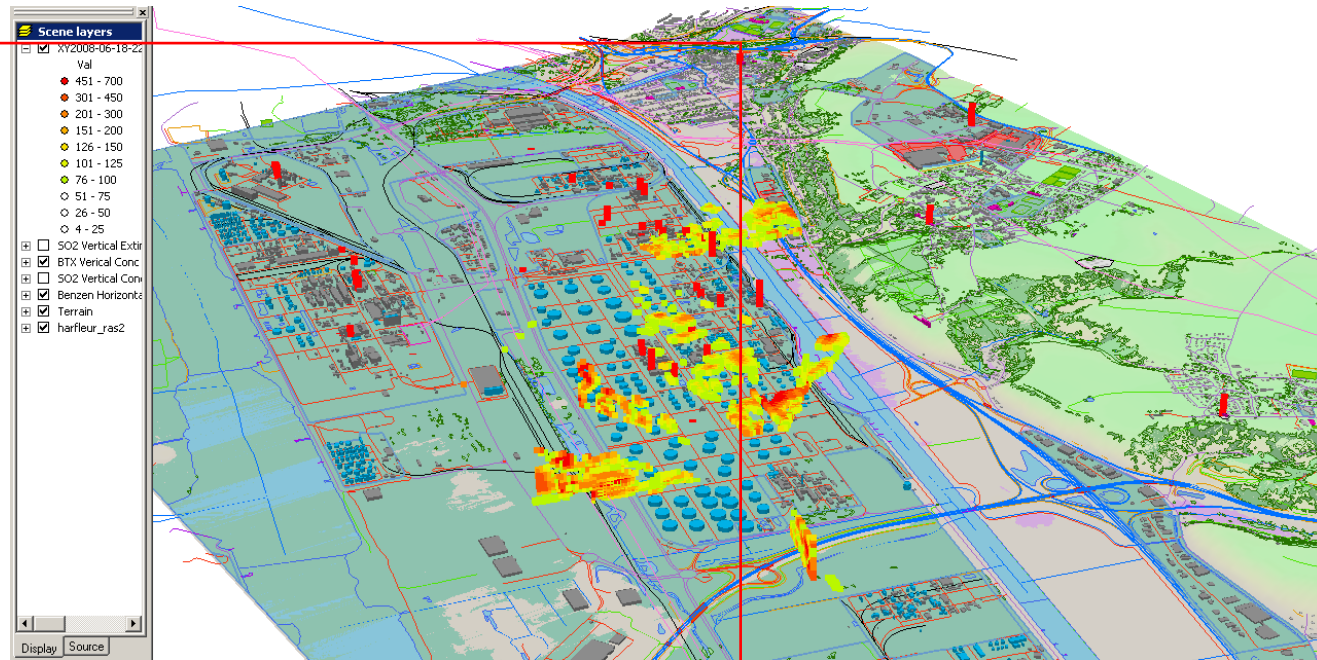
# Perspectives: rendre accessible les développements Par des prestations et des déploiements sur le terrain

Caractérisation de panaches  
- quantification des gaz  
- qualitatif /semi quanti particules

Caractérisation des flux émis  
Localisation d'émissions diffuses

Livrables :

Cartographie d'émissions canalisées et diffuses  
Données d'entrées pour des modèles de dispersion  
information en matière de régulation des émissions

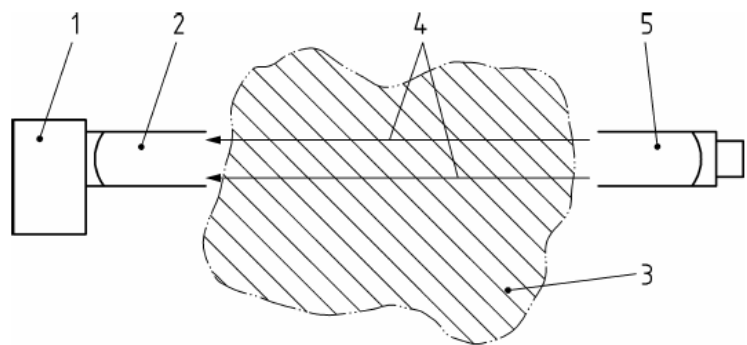




## Plan

- Introduction
- Contexte et enjeux adressant les techniques optiques
- LIDAR – Technique, Résultats et Perspectives
  - Mesures des gaz et des particules
  - à l'émission et dans l'air ambiant
- • **Autres techniques optiques à long trajet optique**
  - DOAS, SOF – Technique et résultats
- Autres techniques optiques / enjeux émergents
  - Nanoparticules et métaux lourds – LIBS
  - Emissions fugitives de COV – Imagerie IR
- Conclusion et perspectives générales

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-L \sum_i \sigma_i(\lambda) c_i)$$



**Key**

- 1 DOAS spectrometer
- 2 Telescope for radiation collection
- 3 Ambient air
- 4 Monitoring path
- 5 Radiation source with collimating optics



**Limite de détection  
ppb (\*)**

Dioxyde de soufre	SO <sub>2</sub>	0,2
Dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>	0,6
Ozone	O <sub>3</sub>	0,6
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,9
m-xylène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0,6
p-xylène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0,8
o-xylène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0,8
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0,8
Formaldéhyde	CH <sub>2</sub> O	1,1
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	0,3
Styrène	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	0,8
Acide nitreux	HNO <sub>2</sub>	0,9
Oxyde d'azote (**)	NO	1,5
Ammoniac (**)	NH <sub>3</sub>	3,5
nombreux autres gaz disponibles		

\* Seuils de détection mesurés sur une distance de 500 mètres.  
 \*\* Sur 250 mètres

La spectrométrie d'absorption optique différentielle-DOAS → long trajet optique, utilisant un émetteur et un détecteur distants l'un de l'autre de plusieurs centaines de mètres.

La technique DOAS utilise les propriétés optiques des molécules afin d'obtenir leurs concentrations respectives intégrées le long du trajet optique séparant l'émetteur du récepteur.

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-a(\lambda) \cdot c \cdot l) \quad D(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$$



# DOAS

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-a_R(\lambda) \cdot c_{LM} - a_M(\lambda) \cdot c_{AE} \cdot L + \sum_i -a_i(\lambda) \cdot c_i \cdot l\right) + S(\lambda)$$

and

$$I'_0(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-a_R(\lambda) \cdot c_{LM} - a_M(\lambda) \cdot c_{AE} \cdot l\right) + S(\lambda)$$

where

$I(\lambda, l)$  is the intensity of the radiation of wavelength  $\lambda$  incident on the receiver after passing the atmosphere along the monitoring path  $L$ ;

$I_0(\lambda)$  is the intensity of the radiation of wavelength  $\lambda$  emitted by the radiation source;

$I'_0(\lambda, l)$  is the initial intensity, taking into account broadband extinction by the measured constituent („differential initial intensity“);

$a_R$  is the Rayleigh scattering coefficient in  $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ;

$c_{LM}$  is the density of the ambient air in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$a_M$  is the Mie scattering coefficient in  $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ;

$c_{AE}$  is the aerosol concentration in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$l$  is the length of the monitoring path in m;

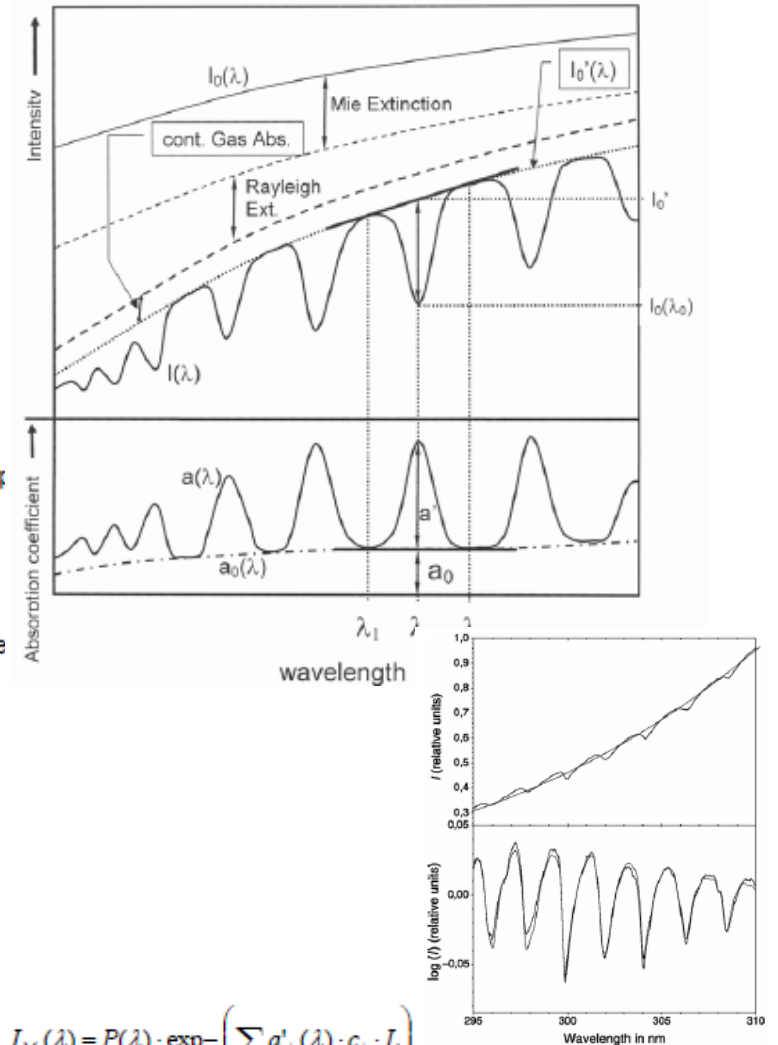
$i$  is the consecutive count number of the analyzed constituent;

$a_i(\lambda)$  is the specific absorption coefficient of the constituent  $i$  at wavelength  $\lambda$  in  $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ;

$c_i$  is the concentration of the constituent  $i$  in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$S(\lambda)$  is the intensity of scattered solar radiation.

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-a_R(\lambda) \cdot c_{LM} - a_M(\lambda) \cdot c_{AE} \cdot l + \sum_i a_{0i}(\lambda) \cdot c_i \cdot l\right) \cdot I(\lambda)$$



$$I_M(\lambda) = P(\lambda) \cdot \exp\left(-\sum_i a'_i(\lambda) \cdot c_i \cdot L\right)$$

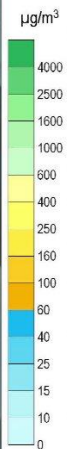
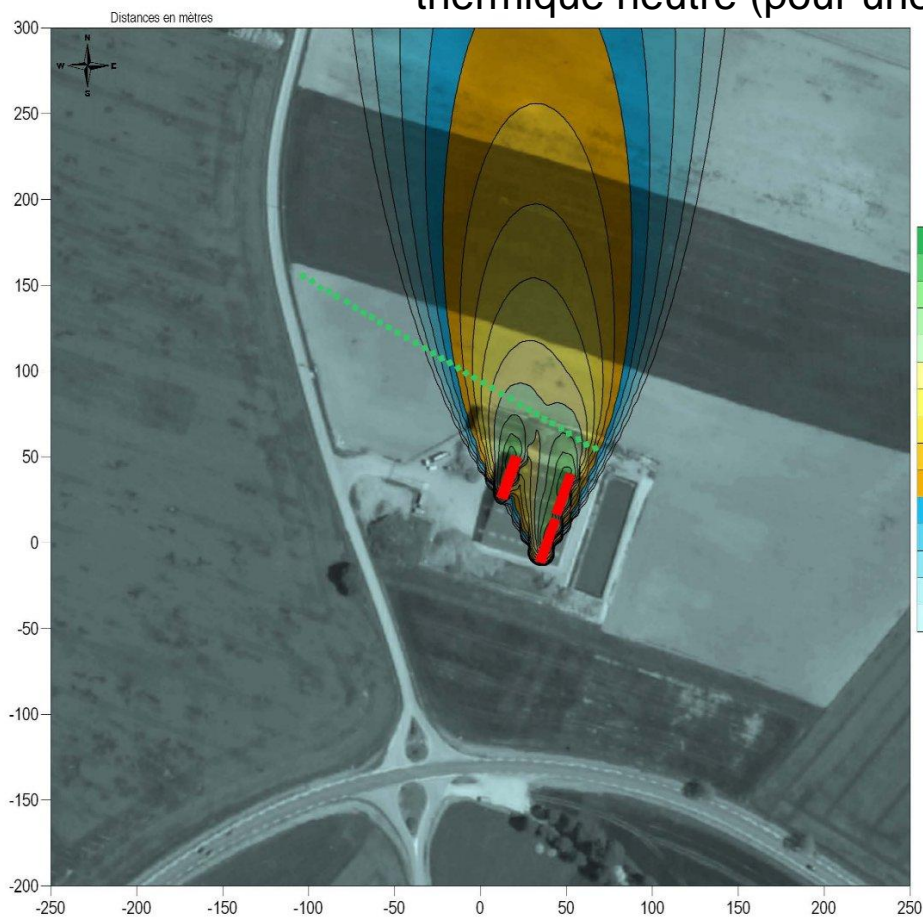
$$P(\lambda) \approx \sum_{j=0}^k d_j \cdot \lambda^j$$

$$\chi^2 = (I_M(\lambda) - I(\lambda))^2 = \text{minimal}$$

S

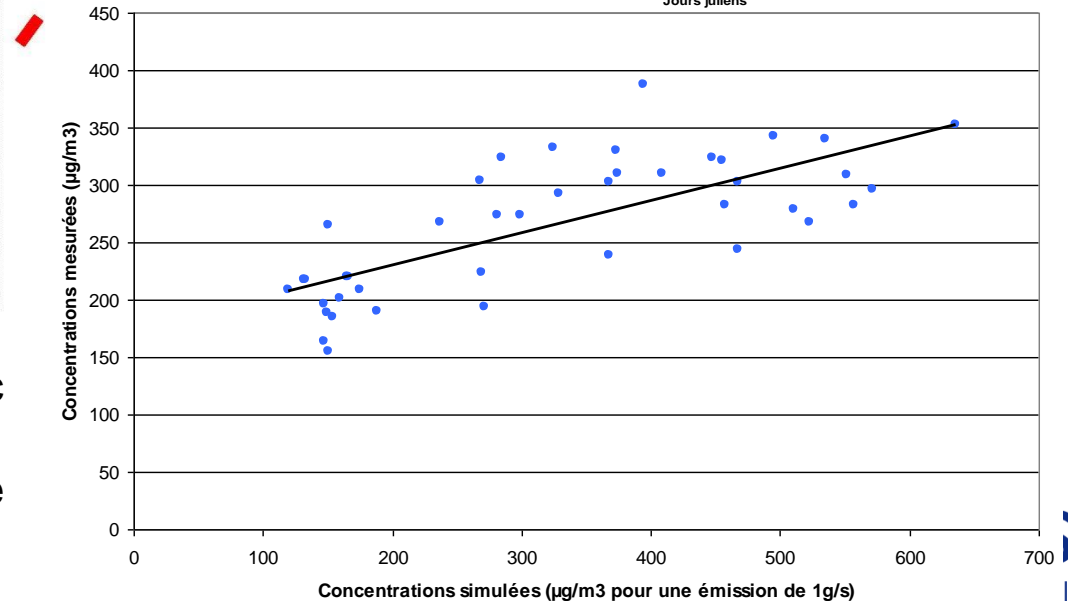
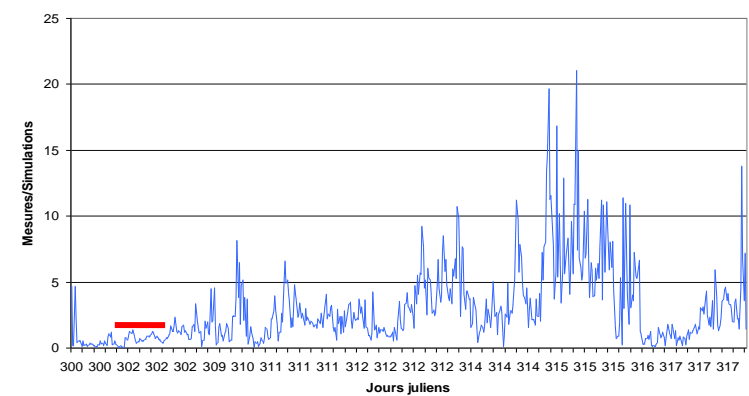
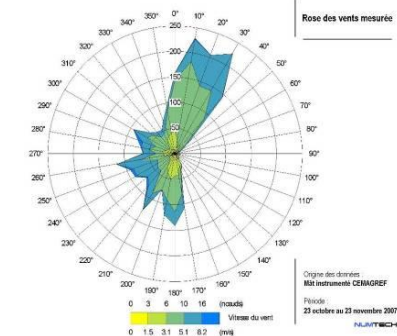
# DOAS

dispersion d'ammoniac, vent de sud et une condition de stabilité thermique neutre (pour une émission globale arbitraire de 1 g/s)

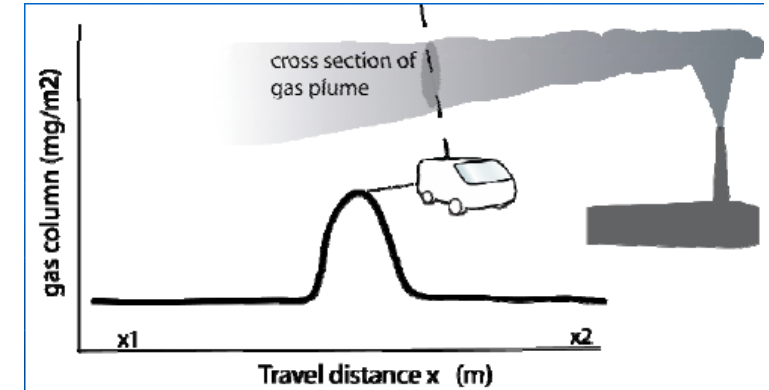
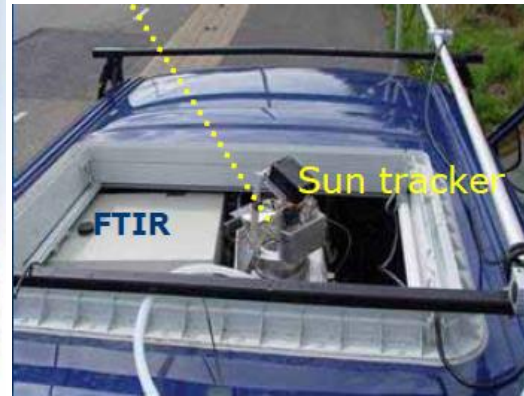
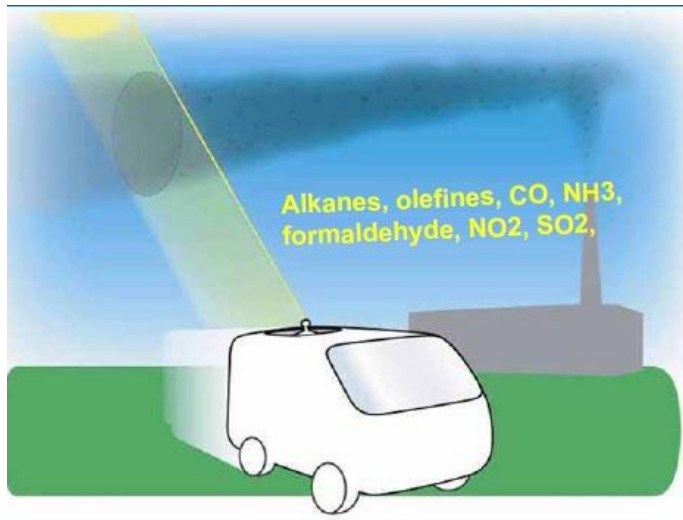


**Concentrations en NH3**

Domaine : 500 x 500 m<sup>2</sup>  
 Résolution : 5 mètres  
 Altitude : 1.5 mètre au dessus du sol  
 Unité : µg/m<sup>3</sup>  
 Temps d'intégration : quart horaire  
 Condition météorologique : **condition neutre, vent du sud**  
 Émission du site : 1 g/s



L'émission globale du site pour cette période peut donc être obtenue en multipliant le flux d'émission utilisé dans les simulations par le facteur 0.28 qui est la pente de la régression linéaire modèle/mesures DOAS. Soit une émission de 24Kg/j



$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\sigma(\lambda) \cdot \int_{x_1}^{x_2} \text{conc}(x) \cdot dx)$$

$$\text{flux} = \int_{x_1}^{x_2} \left( \int_0^{H_{\text{mix}}} \text{conc}(z) \cdot u'(z) \cdot dz \right) dx = u'_{\text{mw}} \int_{x_1}^{x_2} \text{column}(x) dx$$

$$\text{where } u'_{\text{mw}} = \frac{\int_0^{H_{\text{mix}}} \text{conc}(z) u'(z) \cdot dz}{\int_0^{H_{\text{mix}}} \text{conc}(z) dz} \quad \text{and } \text{column} = \int_0^{H_{\text{mix}}} \text{conc}(z) \cdot dz$$

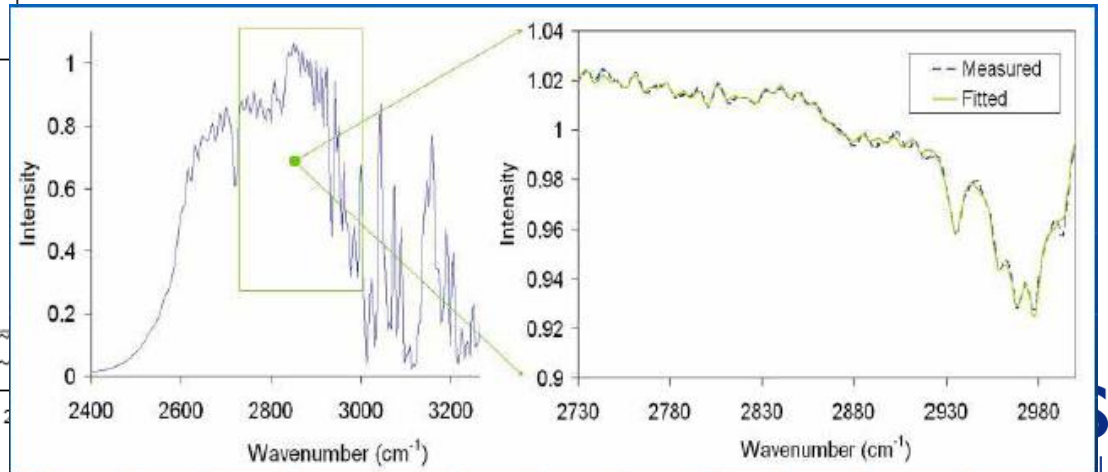
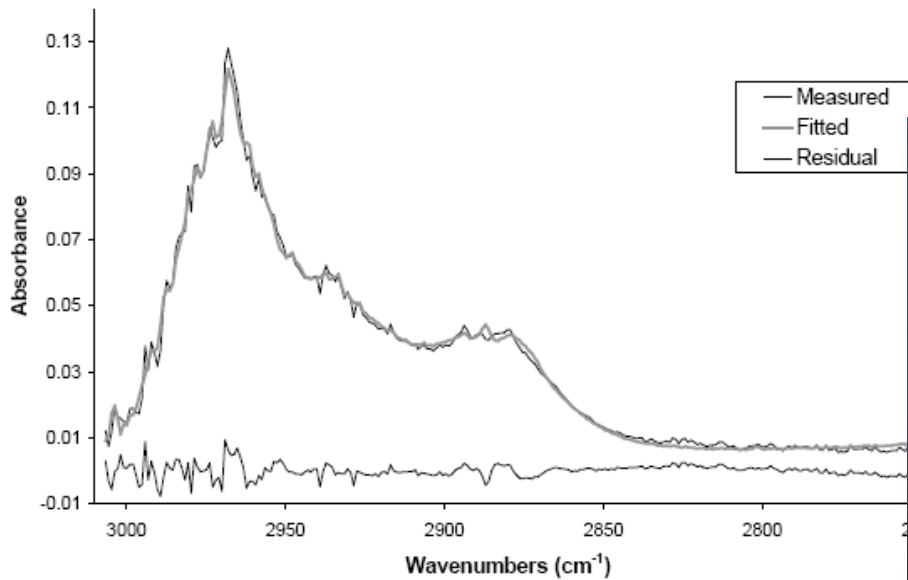
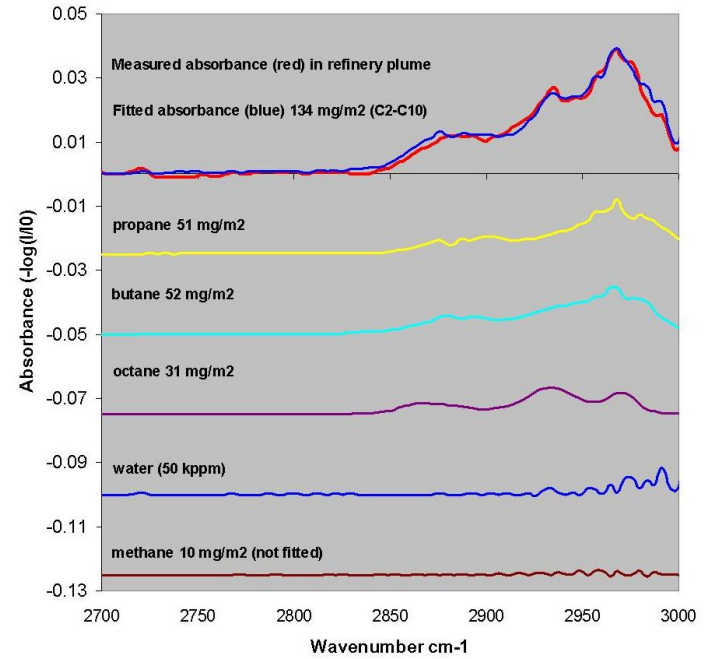
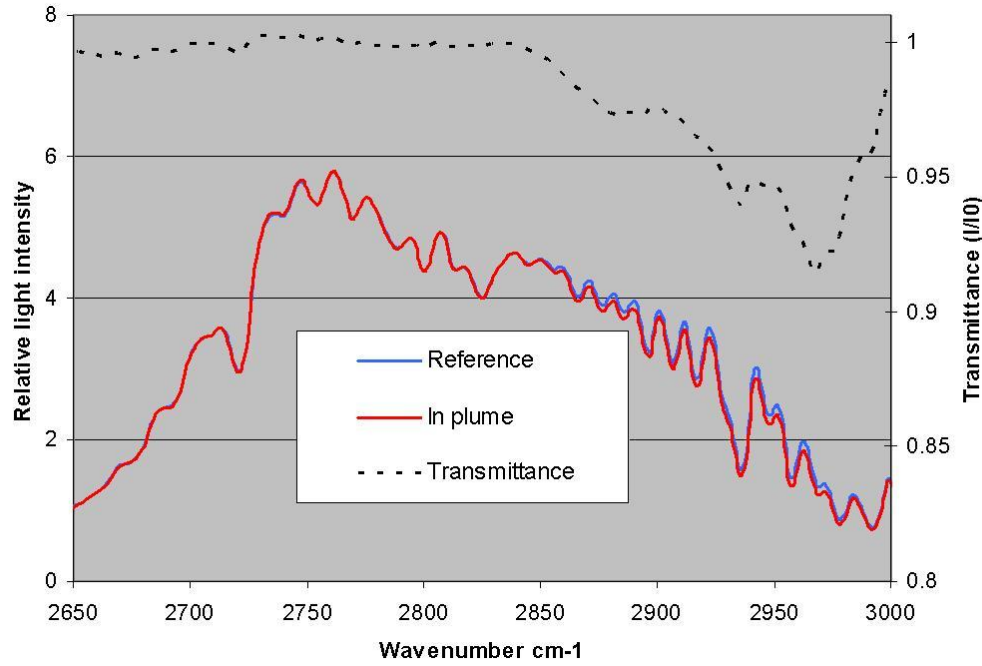
$$\text{flux} = F \cdot u'_{\text{average}} \int_{x_1}^{x_2} \text{column}(x) dx$$

$$F = \cos(\text{SZA}) \cdot \sin(u_\alpha - x_\alpha)$$

$$u'_{\text{average}} = \frac{\int_0^{H_{\text{mix}}} u' \cdot dz}{\int_0^{H_{\text{mix}}} dz}$$

La méthode SOF est une technique optique basée sur un FTIR passif dont la source est le soleil. Les mesures embarquées réalisées autour de sources potentielles permettent, via l'obtention de spectres IR correspondants, de qualifier et quantifier les émissions de cette source. Elle permet d'obtenir des mesures d'alcane ou d'alcènes, d'ammoniac.

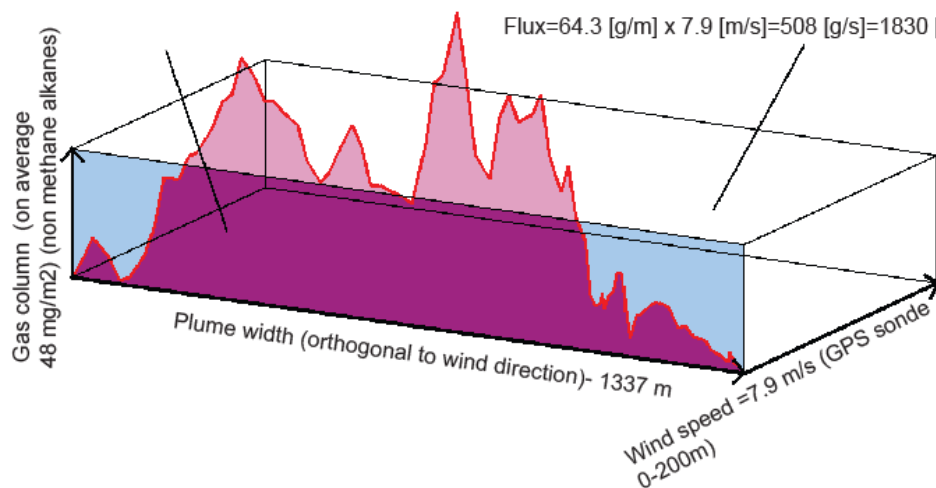
# SOF





Mass across plume = 0.048 [g/m<sup>2</sup>] x 1337 [m] = 64.3 [g/m]

Flux = 64.3 [g/m] x 7.9 [m/s] = 508 [g/s] = 1830 [kg/h]

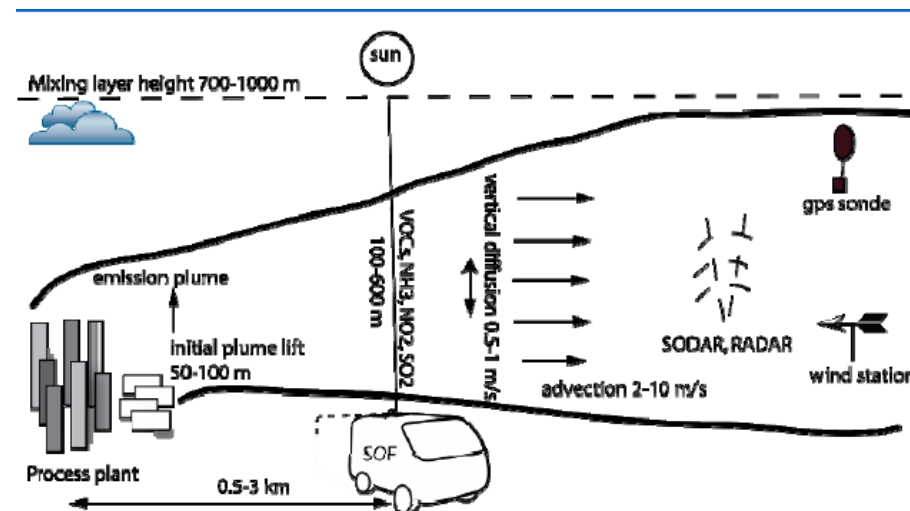


$$flux = F \cdot u'_{average} \int_{x1}^{x2} column(x) dx$$

$$F = \cos(SZA) \cdot \sin(u_{\alpha} - x_{\alpha})$$

$$u'_{average} = \frac{\int_0^{H_{mix}} u' dz}{\int_0^{H_{mix}} dz}$$

Alkanes	Cross sensitivity (alkane mass)	Alkenes	Cross sensitivity (alkane mass)
Ethane	0.753	ethylene	0.055
Propane	0.985	propylene	0.236
n-butane	0.993	1,3-butadiene	0.029
i-butane	1.079	c-2-butene	0.375
n-pentane	1.013	t-2-butene	0.375
i-pentane	0.965	1-butene	0.388
2m-pentane	0.969	t-2-pentene	0.549
3m-pentane	0.915	1-pentene	0.384
cyclo-hexane	1.217	c-2-pentene	0.425
n-hexane	1.003	<b>Aromatics</b>	
n-heptane	1.005	benzene	0
n-octane	1.009	toluene	0.092
i-octane	0.91	m+p-xylene	0.166
n-nonane	1.051	o-xylene	0.186
<b>Alkynes</b>		ethyl-benzene	0.224
ethyne	0	1,3,5-trim ethylbenzene	0.227
propyne	0.115	1,2,4-trim ethylbenzene	0.254
<b>Methane</b>	0.015	<b>Water</b>	0.00002



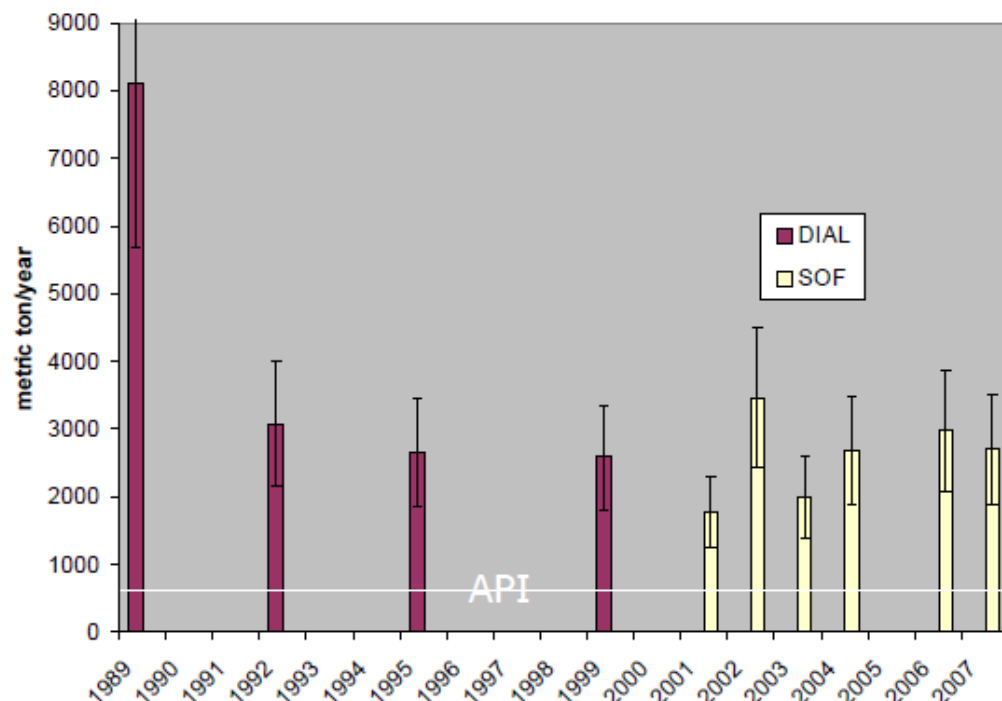
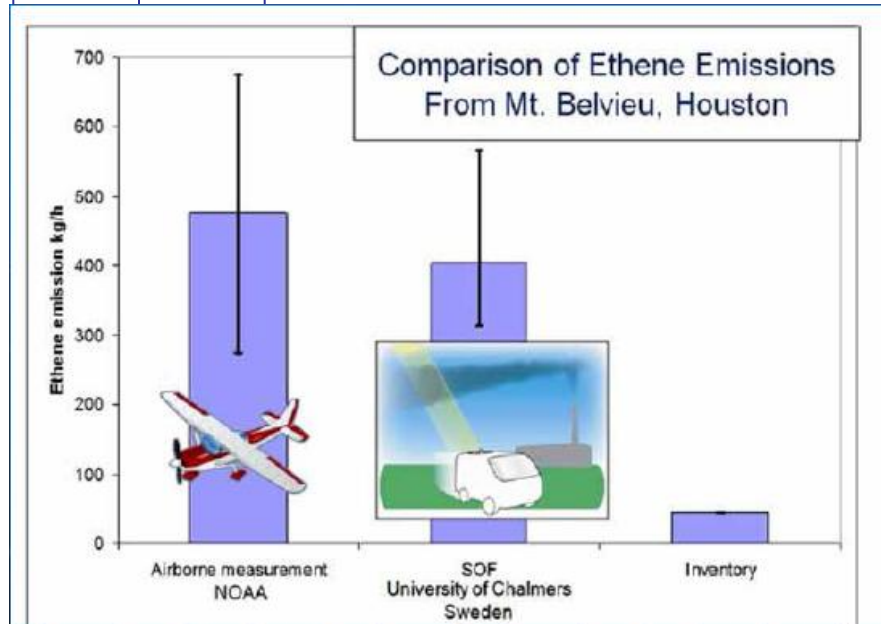
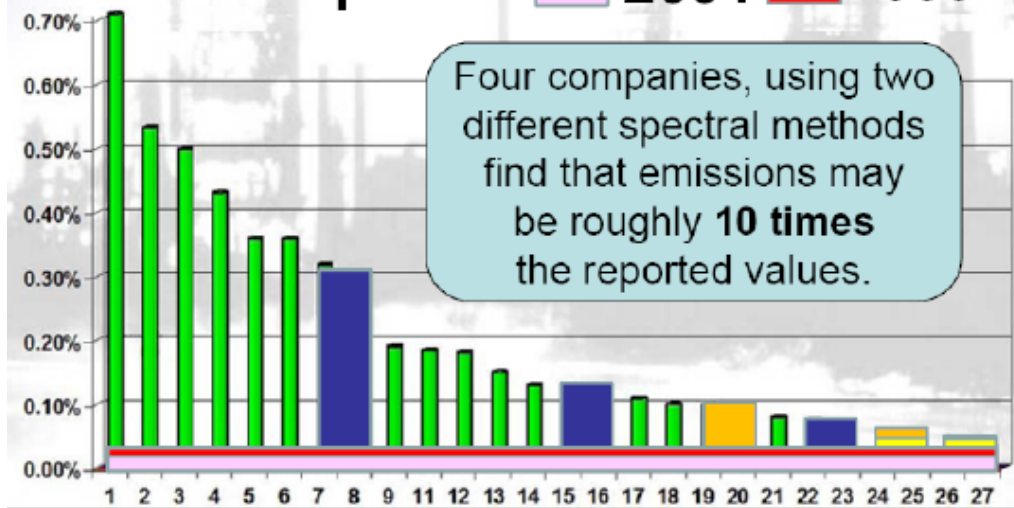
	Wind Speed	Wind Direct	Spectroscopy (cross sections)	Retrieval error	SOF alkane mass error	Composite flux measurement uncertainty
Alkanes	13% <sup>a)</sup>	19% <sup>b)</sup>	3.5% <sup>c)</sup>	5.9% <sup>d)</sup>	3.2% <sup>e)</sup>	24% <sup>d)</sup>

- Comparing all the wind data overlapping with the 0-200 m GPS sonde averages, the data spread 13 % (1σ, 68%).
- The 1σ deviation (68%) among the wind data compared to the 0-200 m sonde is 21°. For a plume transect orthogonal to the wind direction, which is always the aim, this would give a 11% error. On average for the sector 0-45°, the error is 19%, due to the uncertainty in wind direction of 21°.
- Includes systematic and random errors in the cross section database.
- The combined effects of instrumentation and retrieval stability on the retrieved total columns during the course of a plume transect.
- The error of the SOF alkane mass retrieval in the average plume composition measured

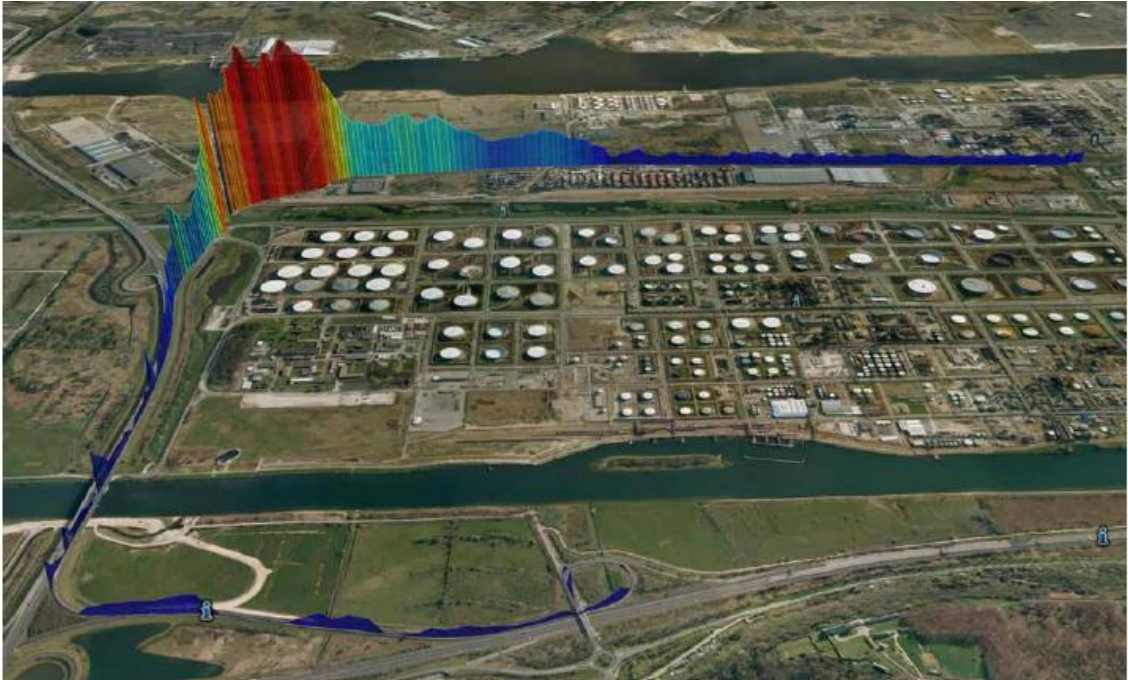
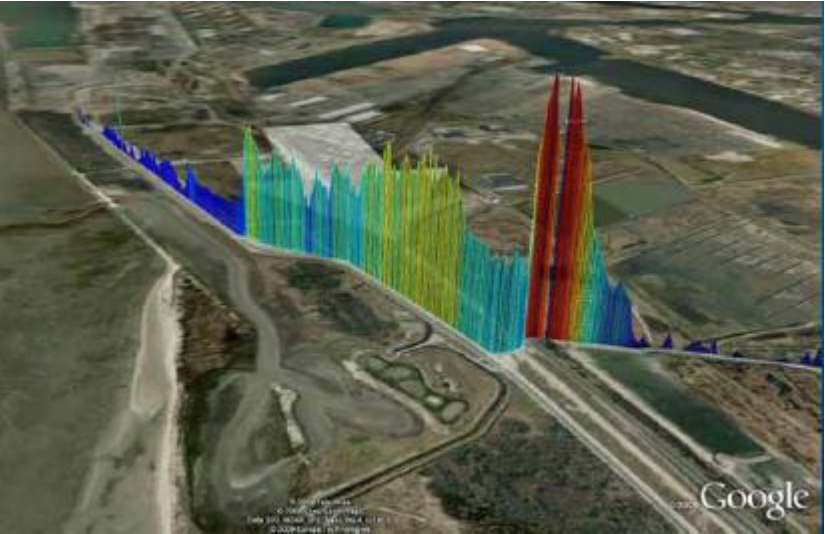
# SOF

## .15 Spectrasyne DIAL Refinery VOC Emission Comparisons

Percent of Throughput  
**.12 NPL** **.05 SOF** **.04 Shell**  
**HGB Reported** **.012 2004** **.018 1999**









## Plan

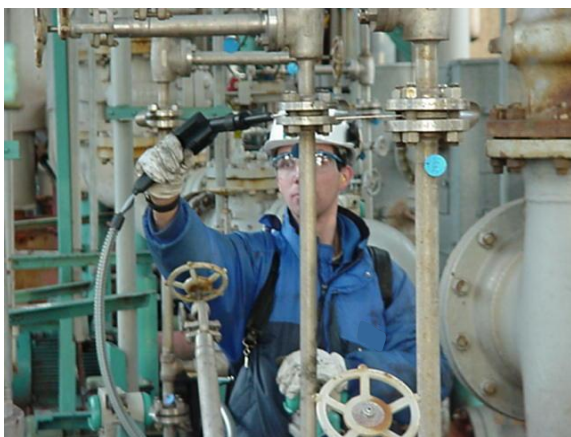
- Introduction
- Contexte et enjeux adressant les techniques optiques
- LIDAR – Technique, Résultats et Perspectives
  - Mesures des gaz et des particules
  - à l'émission et dans l'air ambiant
- Autres techniques optiques à long trajet optique
  - DOAS, SOF – Technique et résultats
- • **Autres techniques optiques / enjeux émergents**
  - Nanoparticules et métaux lourds – LIBS
  - Emissions fugitives de COV – Imagerie IR
- Conclusion et perspectives générales



# Détection locales d'émissions fugitives de COV

## le LDAR / Leak Detection And Repair

Deux méthodes de détection des émissions fugitives de COV sont réglementées et utilisées au sein des sites de production en France et dans le monde. Le *Bagging* (i.e. « ensachage ») et le *Sniffing* (i.e. « reniflage ») sont les méthodes qui permettent de détecter mais également de quantifier les émissions fugitives de COV.

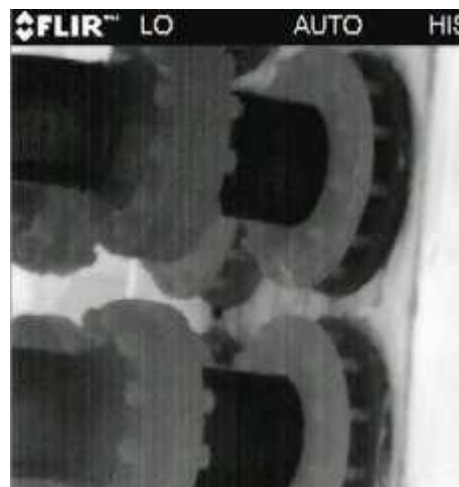


Techniques lourdes à mettre en œuvre  
Caractérisation d'un site .... Longue  
Le bagging est très rare !  
Le calcul du flux indirect (sniffing)  
Relation empirique C/F

Besoin de gain de temps  
Besoin d'en améliorer les perf.

# Optical Gaz Imaging : cas Imagerie passive

Les cameras IR utilisent les différences d'absorption IR dans leur champ de vision pour obtenir une détection. Un panache émis contenant des composés absorbant dans l'IR va occasionner une absorption des IR émis par le fond de scène, absorption susceptible d'être détectée et superposée à l'image réelle de la scène. Il en résulte l'apparition et la visualisation en temps réel des panaches émis. Chaque camera est plus ou moins spécifique à une famille de composés, en rapport à leur propriétés optiques: alcanes, alcènes, CFC, etc.



Systèmes :

Passif, multi ou hyper spectral,  
Actif (sur détection CH4) / BAGI

BESOINS :

Actuellement seulement les passives  
Mais pb de sensibilité (distance min/conc)  
Et pb de sélectivité gaz/vapeur d'eau/interf.

	Laser Imaging System	Sandia National Laboratory	Pacific Advanced Technology	FLIR
<b>Plage spectrale</b>	IR	IR	IR	IR
<b>Mode de fonctionnement</b>	Actif	Actif	Passif	Passif
<b>Visualisation en temps réel</b>	Oui	Oui	Oui	Oui
<b>Coût</b>	125 000 \$	200 000 à 300 000 \$	150 000 \$	110 000 \$

# La Spectroscopie de Plasma Induit par Laser (LIBS) : principe

## LIBS pour l'analyse de (nano)particules dans l'air

Surveillance des ambiances de travail : *FP6 NANOSAFE 2, Région CARMEN*

Vers le développement d'un prototype commercial



Surveillance d'effluents industriels gazeux : *ADEME Emilibs*

Vers le développement d'un prototype commercial



Surveillance des procédés de production : *ANR + FEDER NanoCara*



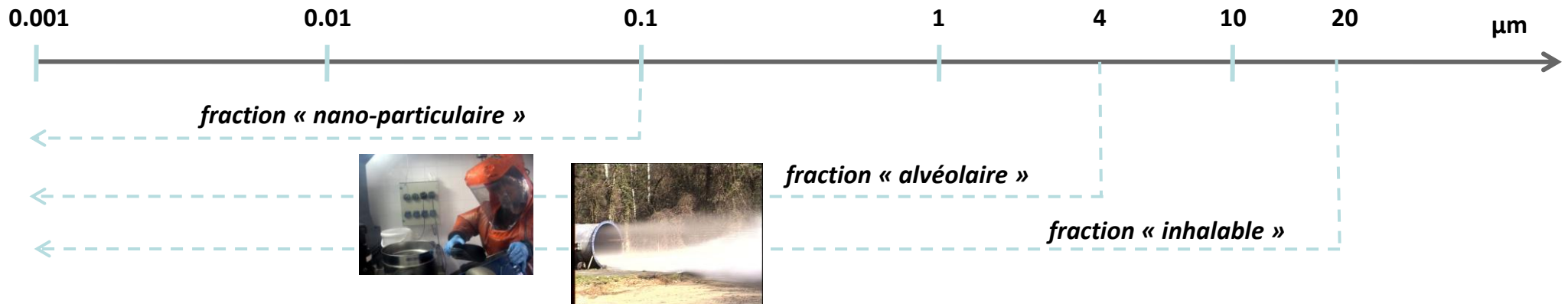
## LIBS pour l'analyse de (nano)particules dans des liquides

Surveillance des eaux de surface et des rejets industriels :

## LIBS pour l'analyse de (nano)particules sur des surfaces



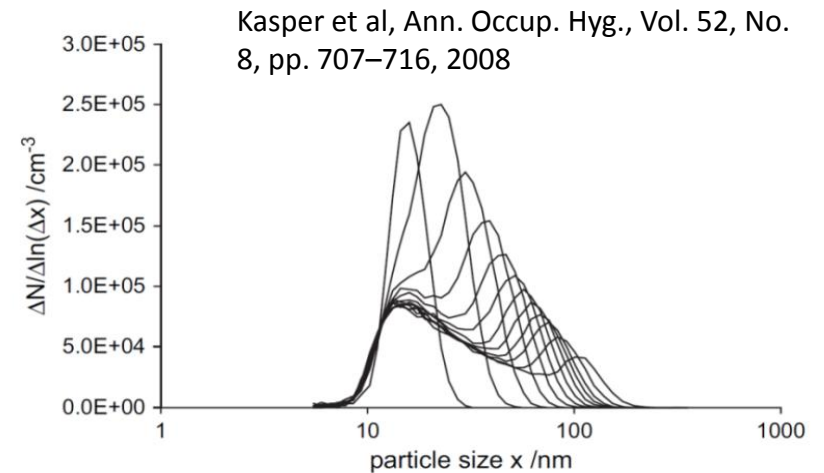
# La mesure des (nano)particules dans l'air : quel enjeu ?



## Comment mesurer les nanoparticules en matrice gazeuse :

**DIRECT**

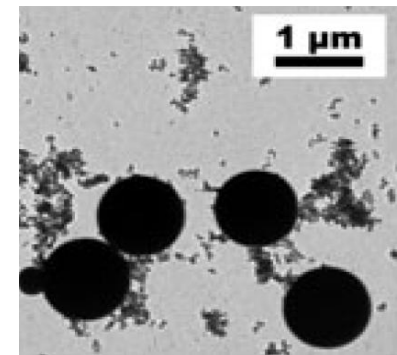
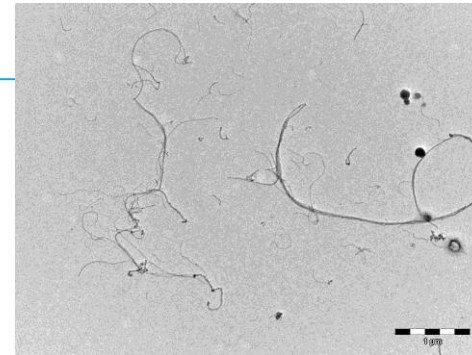
- Masse : Les nanoparticules représentent une fraction massique très faible (masse  $\sim d^3$ )
- Taille : Les nanoparticules manufacturées peuvent être sous forme agrégées et existent dans des gammes de taille  $>100$  nm
- Nombre : Un accroissement en nombre ne prend pas en compte l'agglomération  
Bruit de fond élevé ( $10^3$ - $10^4$  p/cc)  $\rightarrow$  différencier ?



Spéciation chimique résolue en taille ?

**DIFFERE**

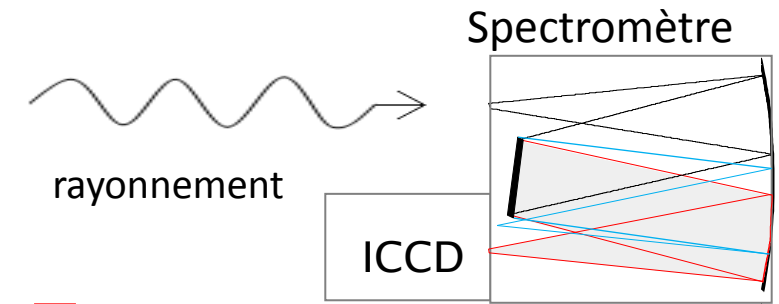
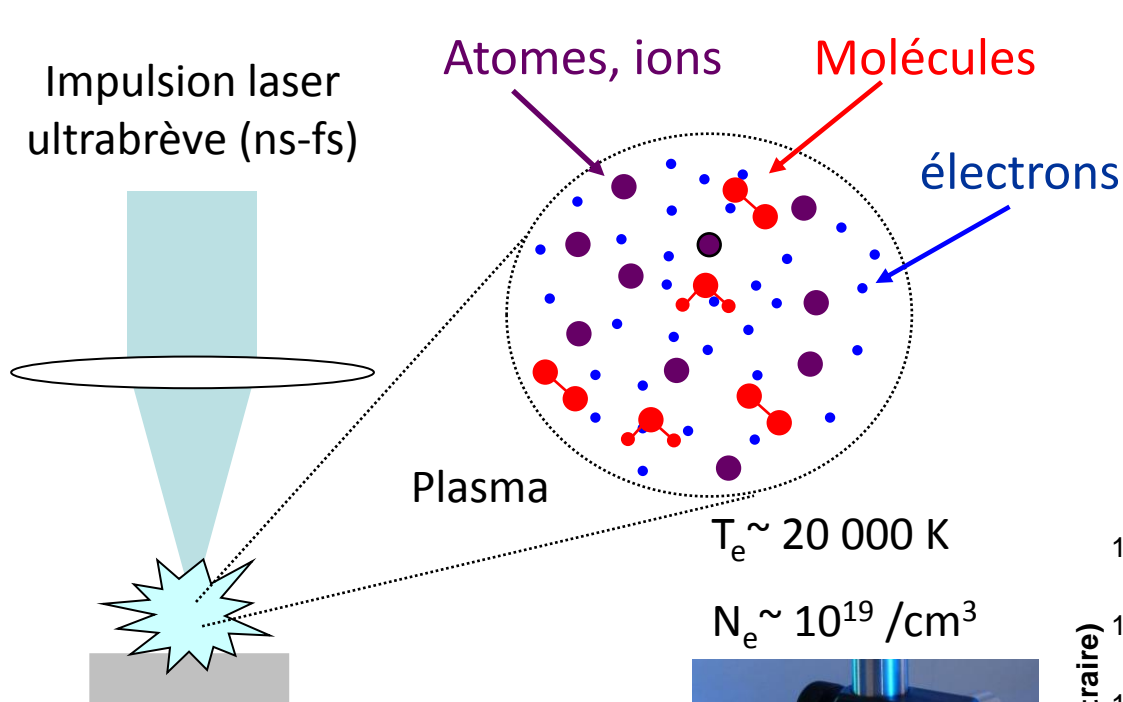
Efficace mais peu adapté à la surveillance  
(dans une logique de détection de fuite)



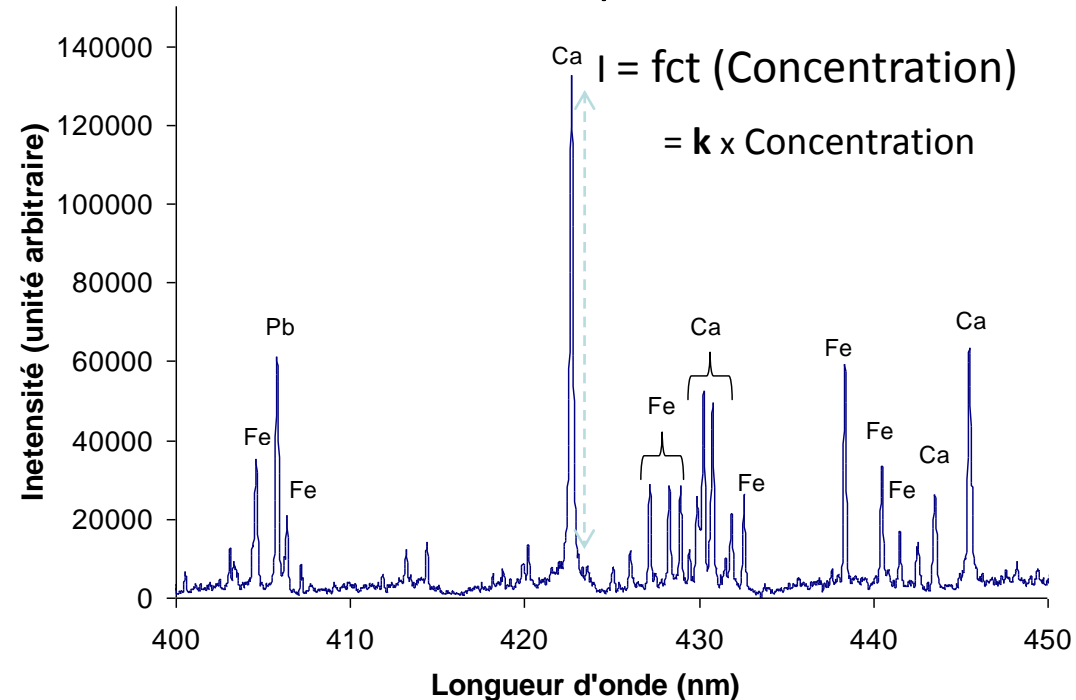


# Détection des (nano)particules dans l'air : choix de la LIBS

## → Spectroscopie de Plasma Induit par Laser : son principe

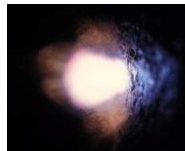


### Spectre d'émission atomique

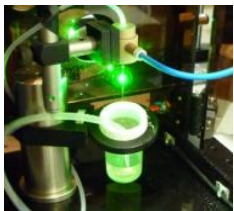


### Échantillon :

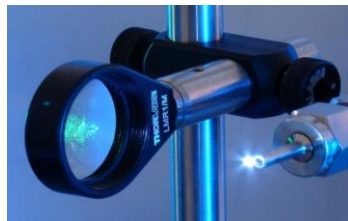
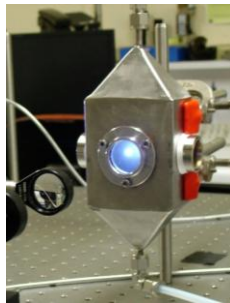
Solide



Liquide



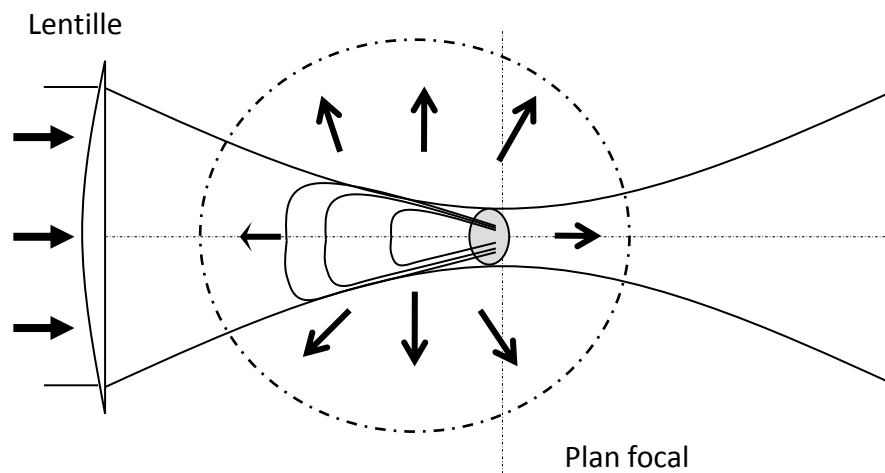
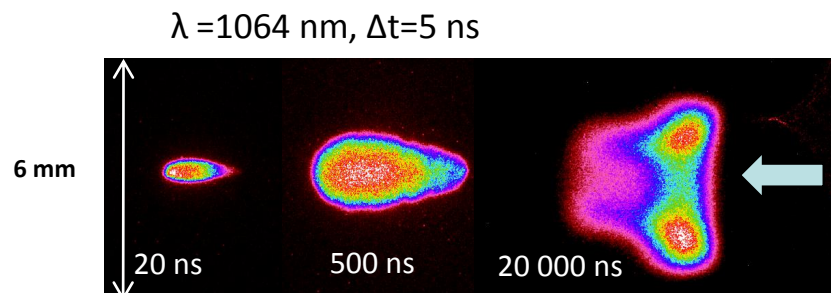
Gaz



# La mesure de particules par technique LIBS :

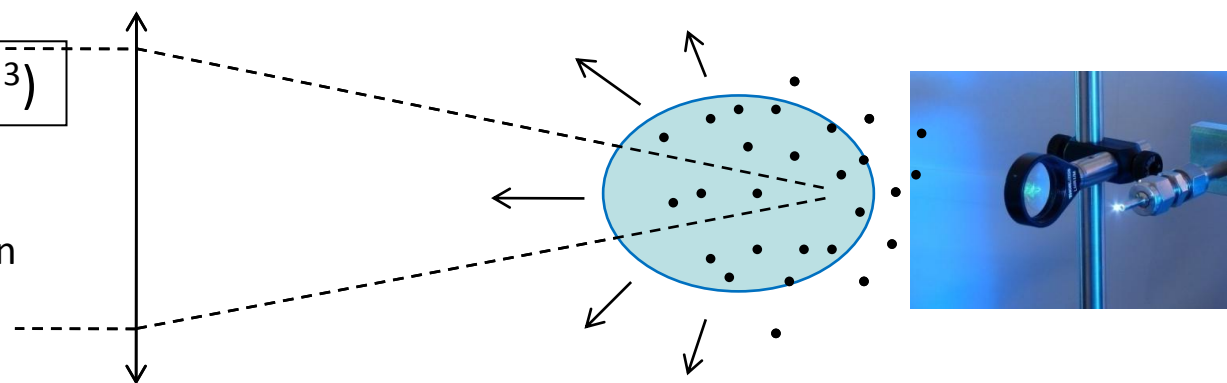
## *Détection des nanoparticules dans l'air → un enjeu fort*

### LIP dans un gaz



### LIP dans un gaz + particules ( $\sim < 10 \text{ mg/m}^3$ )

- Probabilité d'interaction laser particules : faible
- Le plasma englobe les particules dans son expansion
- LIBS particules = interaction plasma particules



Quelle est l'applicabilité de ce principe ?

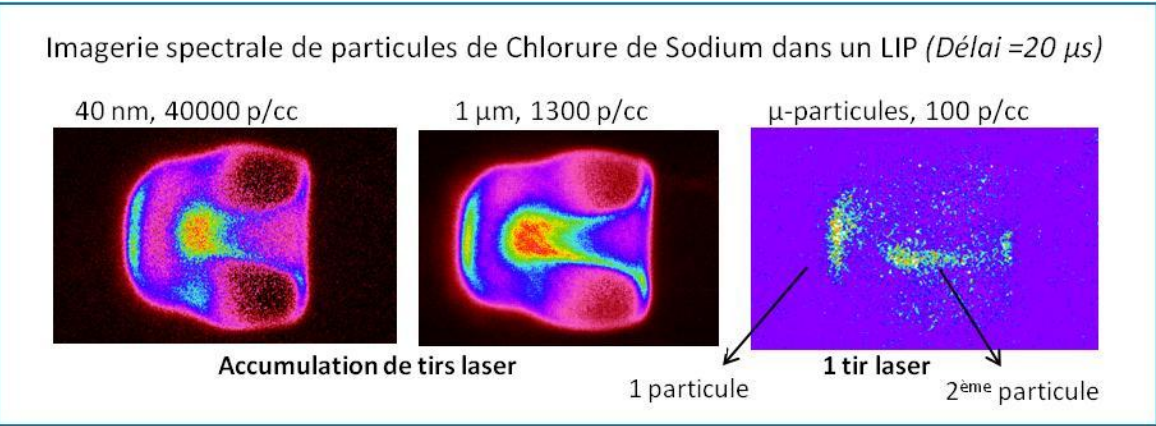
Verrous scientifiques :

Comprendre la cinétique des plasma, les paramètres d'influence  
définir le mode : Plasma – particule → laser – particules

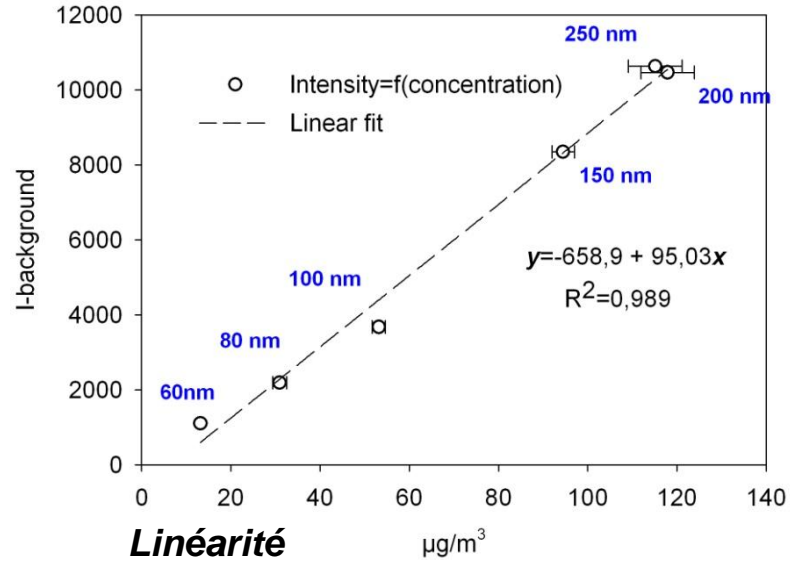


# LIBS pour l'analyse de (nano)particules dans l'air : résultats

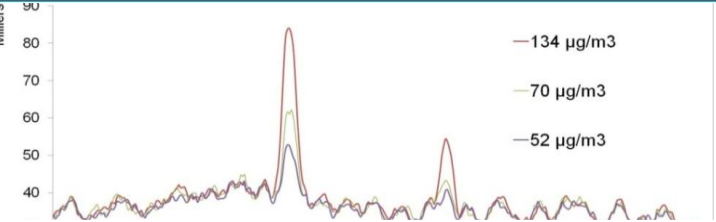
Imagerie → Compréhension, optimisation design



Na spectra intensity as a function of NaCl mass concentration for different particle sizes



**Linéarité**  
→ auto-absorption, écrantage, principe



**Sensibilité, interférence**  
**Reproductibilité**

Élément	Limite de Détection « LIBS »	VLE (INRS)	Guideline EU-OSHA "0,066"
Cu	52	1000	66
Al	445	10 000	660
Ti	400	10 000	660
Cr	45	500	33
Fe	200	5000	330
Si	500	4000	264

- ◆ Bonne reproductibilité
- ◆ Limite de détection : 1 µg/m<sup>3</sup> à 1 mg/m<sup>3</sup>
- ◆ Faible sensibilité du signal en fonction :
  - de l'énergie du laser.
  - de la taille des particules ( 60 → 500 nm).
  - de l'humidité des particules.

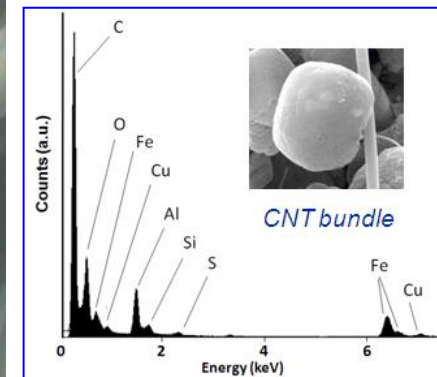
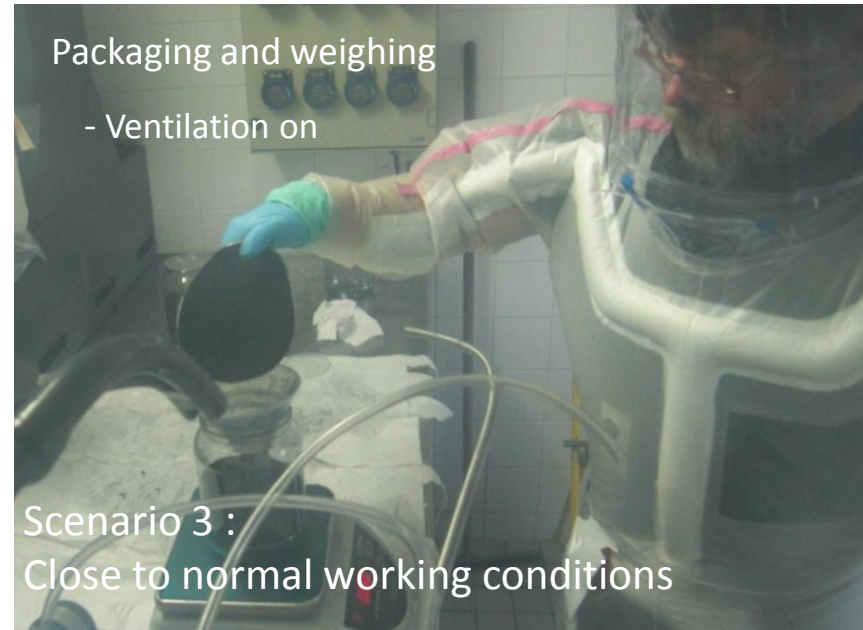
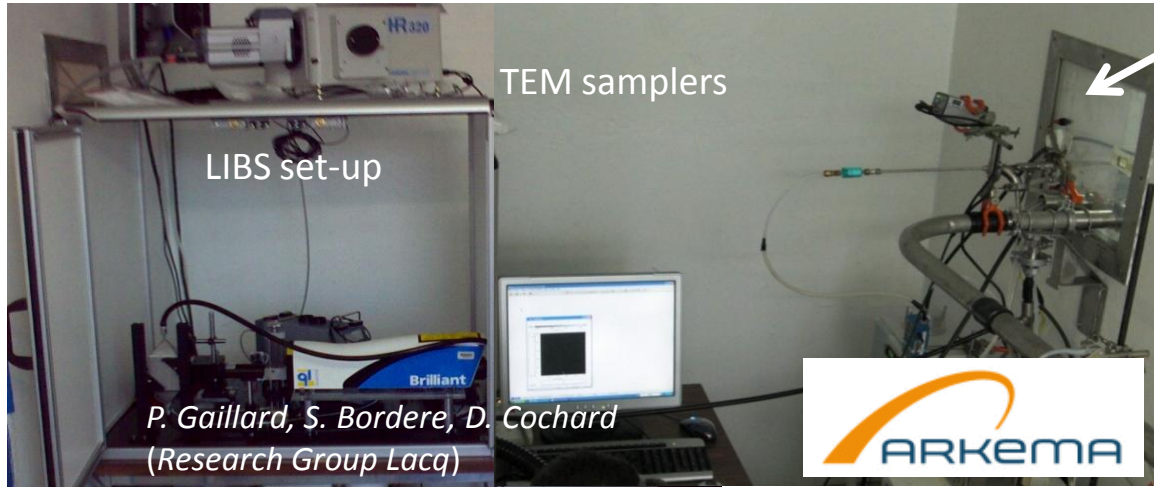
Adapté



# Détection des (nano)particules dans l'air : cas des nanotubes de carbone

Faisabilité de détection des nanotubes de carbone

Une transition : de l'analyse statistique à l'analyse conditionnelle de spectres



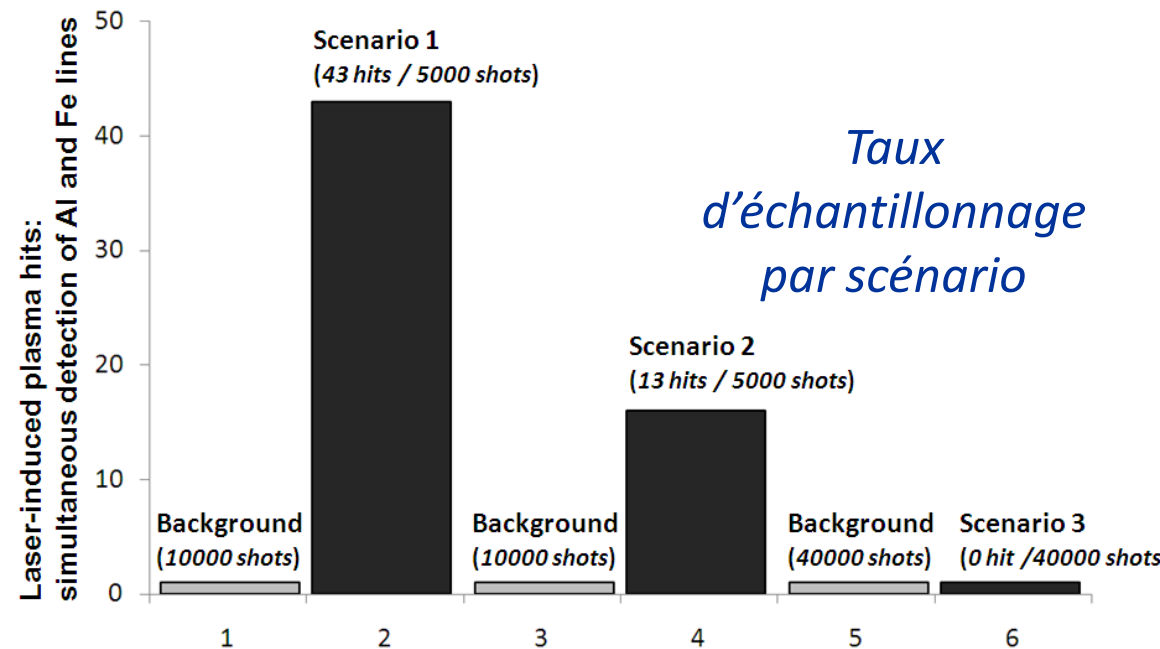
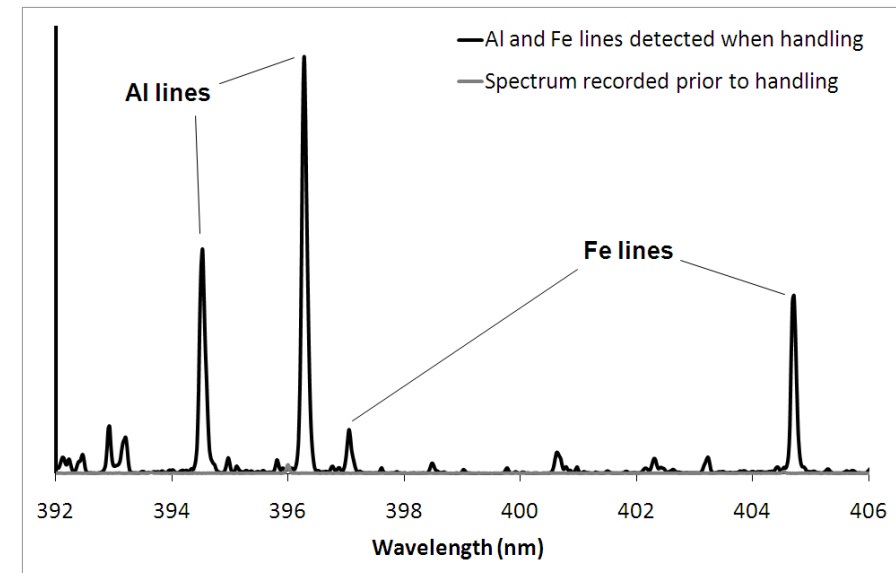
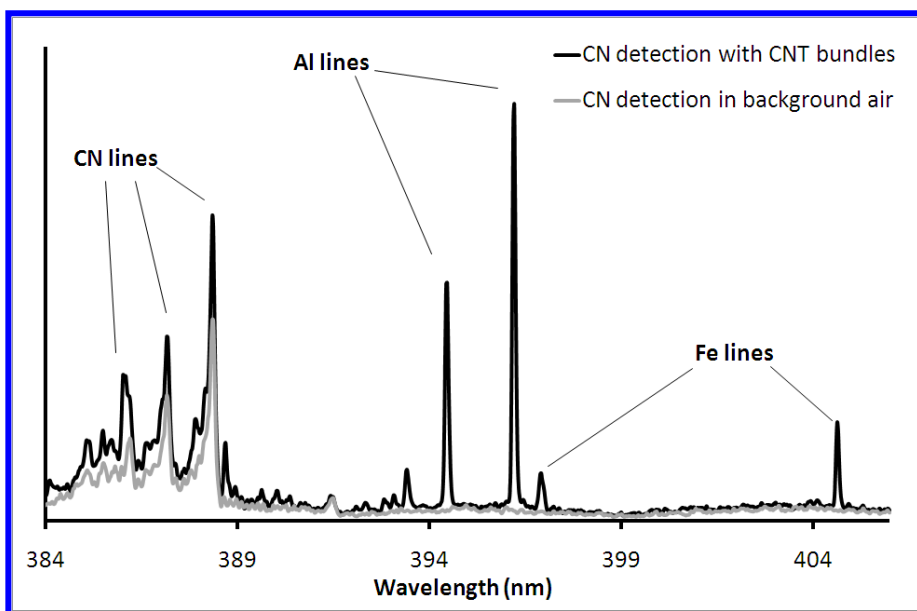


# Détection des (nano)particules dans l'air : cas des nanotubes de carbone

Un tir laser → détection simultanée de raies Al et Fe

- Scenario 1&2 :  
détection simultanée des raies Al et Fe
- Scenario 3 :  
Raies Al et Fe non détectées

## Détection du carbone

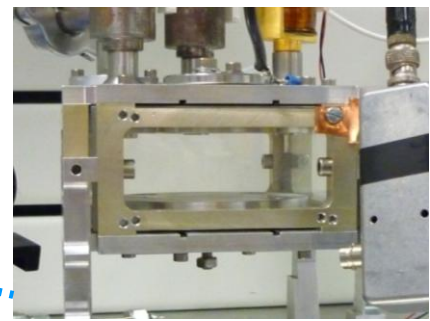
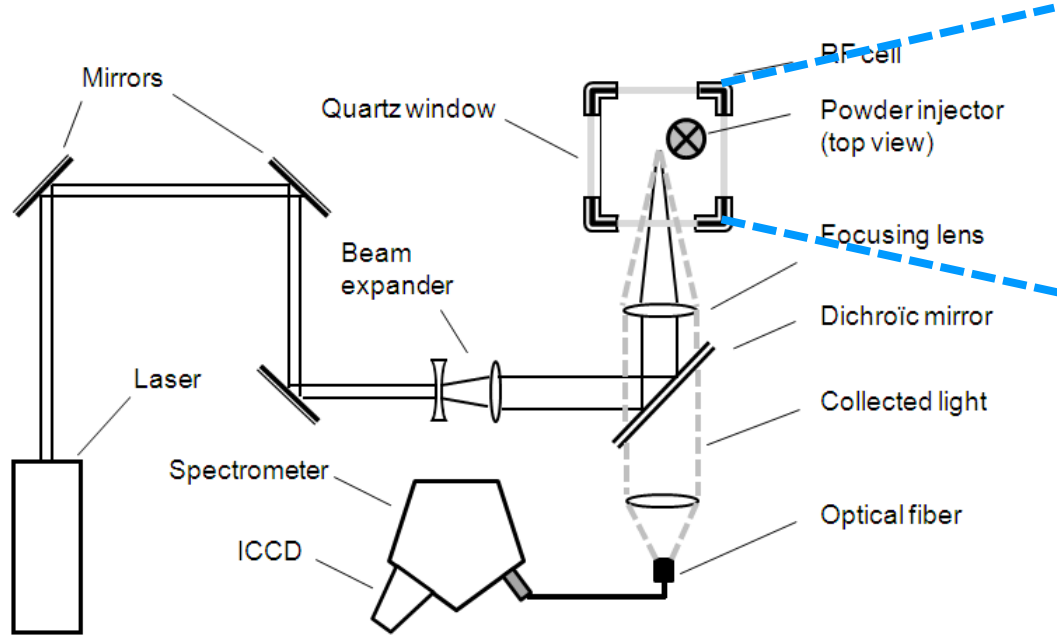


Faisabilité de l'analyse conditionnelle  
Appliquée aux pelotes de NTC  
Obtention signature spectrale « pelote de NTC »

B. R'mili et al., Jour. Of Nanopart Research (2010)

# Surveillance des procédés de production par technique LIBS

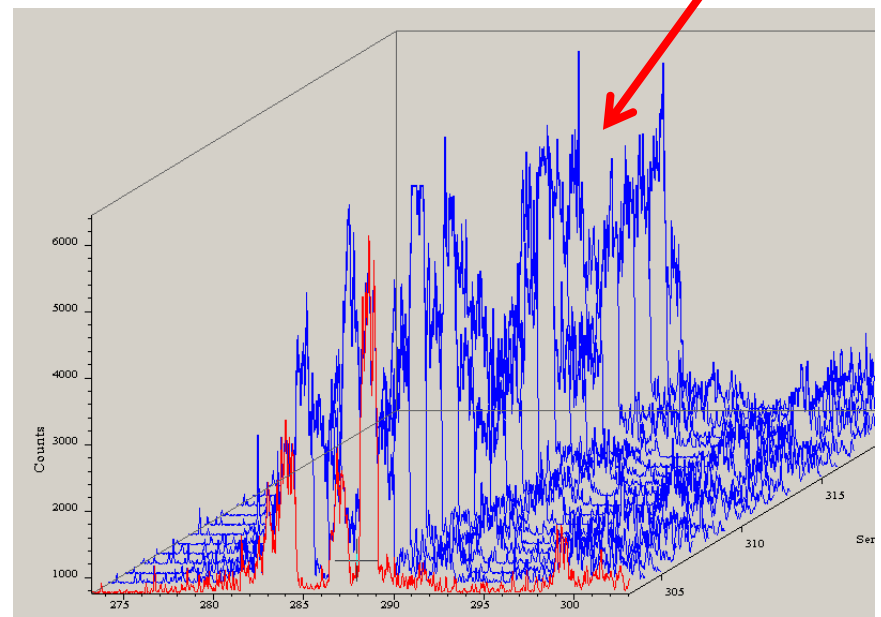
## Apport d'un couplage LIBS – plasma RF



Plasma dans un plasma RF  
→ Sélection en taille, confinement



- 😊 Amélioration du S/N / fonction de la Pression
- 😊 Stœchiométrie résolue en taille (sédimentation RF)
- 😊 Diagnostique optique complémentaire possible
- 😊 Détection des C, H, N, O sans interférence de l'air (pression réduite, gaz dopant)



Faisabilité démontrée → Brevet, article  
Projet ANR Blanc en construction



maîtriser le risque | pour un développement durable

# Surveillance des effluents industriels gazeux par technique LIBS

## De l'analyse conditionnelles et statistique : suivi des particules en suspension

→ Enjeux : prévention des pollutions atmosphériques et protection de la qualité de l'air



	Arrêté du 20/09/02
Hg	0,05
Cd+Tl	0,05
Sb+As+Pb+Cr+Co +Cu+Mn+Ni+V+Sn	0,5

Contexte réglementaire des émissions de métaux lourds par les sources d'émission fixes (incinérateur)

Unité :  $mg.m^{-3}$

Technique de référence

- 1) Prélèvement sur site
- 2) L'analyse en laboratoire / ICP OES/MS

→ Besoin : Mesure sur site : *in-situ et temps réel* / pour les particules  $< 10 \mu m$

⇒ LIBS pour l'analyse des métaux sous forme particulaire

⇒ Mise en application des acquis sur l'analyse conditionnelle (pelote de CNT)

⇒ Développement de moyens de qualification des performances ( $\mu$  et nano)particules

ADEME



INERIS

maîtriser le risque  
pour un développement durable



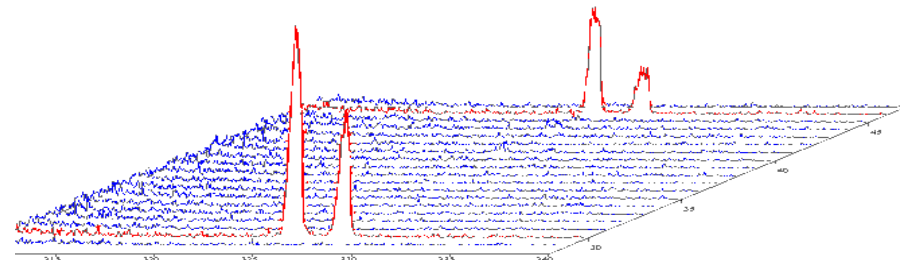
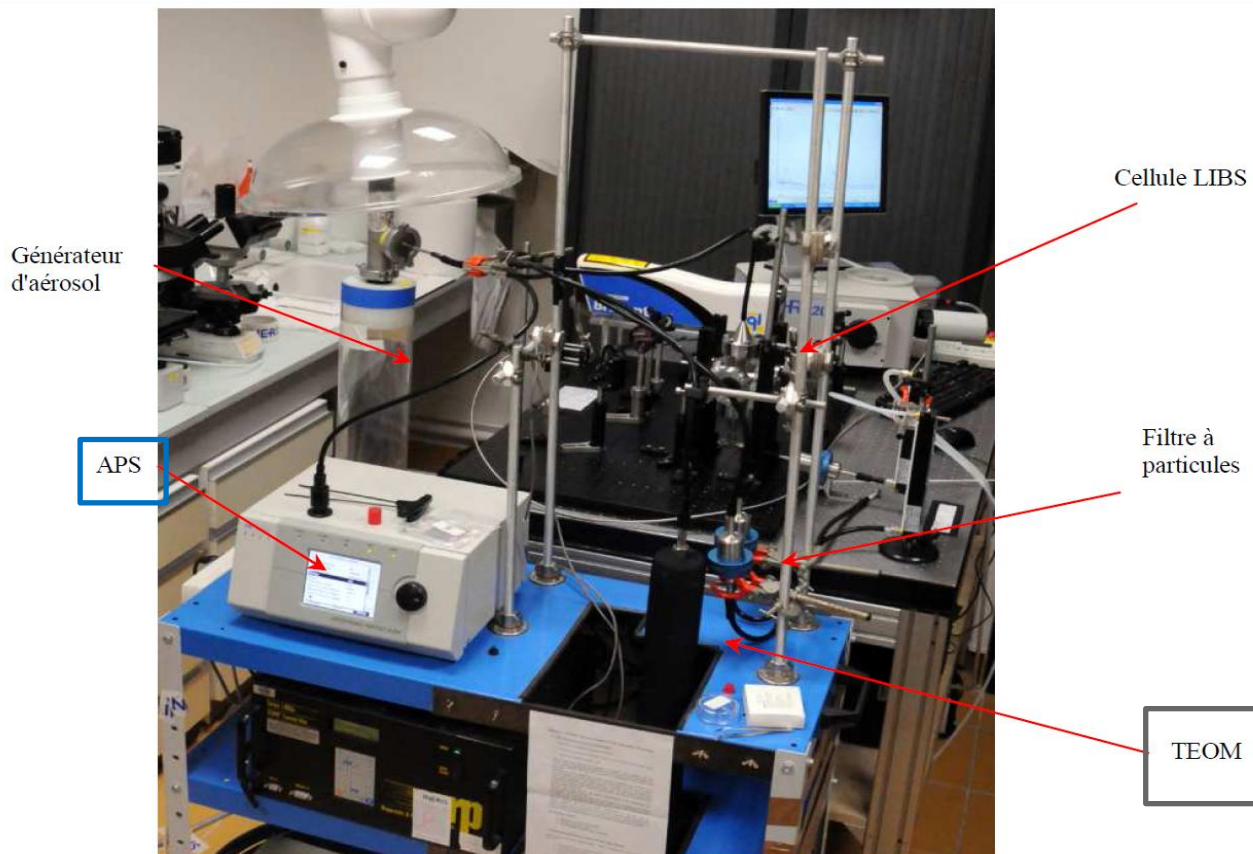
Finalité : un appareil pré commercial éprouvé sur site industriel (fonderie...)

Environnement S.A.  
Instrumentation de l'environnement

# Surveillance des effluents industriels gazeux par technique LIBS

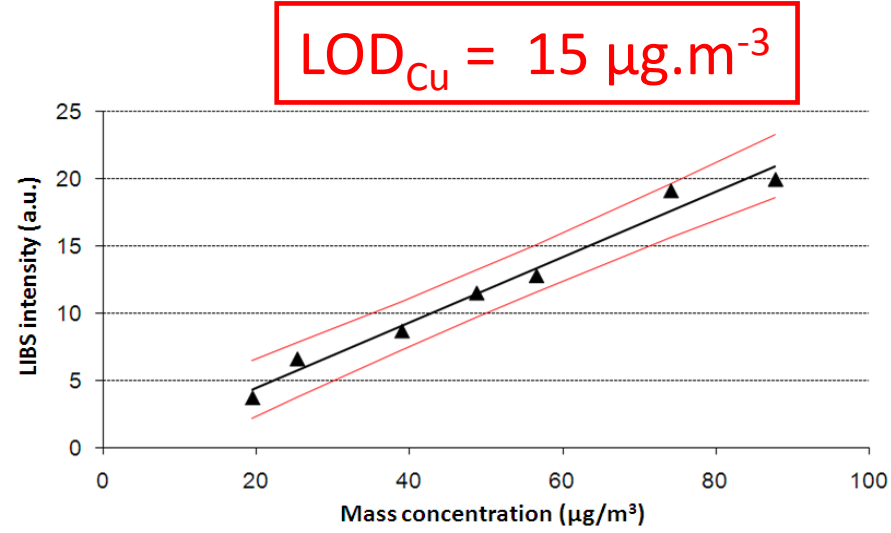
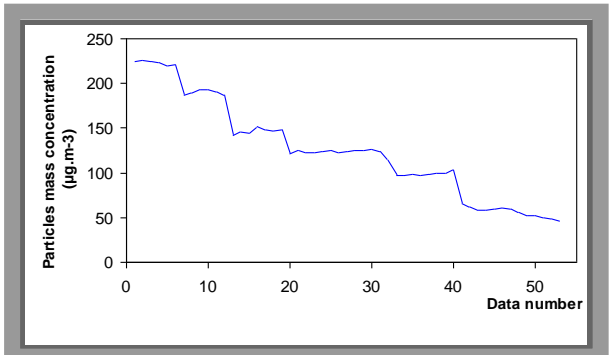
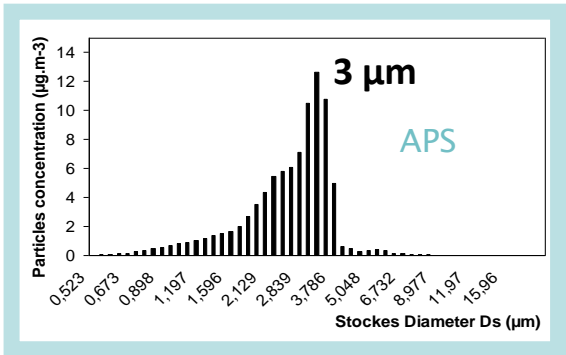
Essai laboratoire : génération et caractérisation de particules de Cuivre

Analyse Conditionnelle  
(tir à tir)



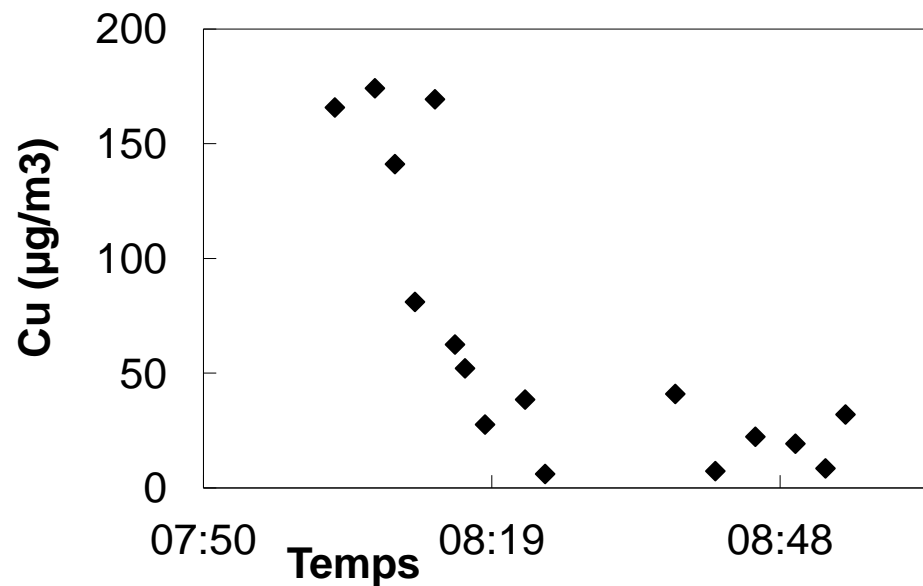
$$\text{Signal} = I(\text{Cu}) * N_s(\text{Cu}) / N_{\text{tot}}$$

$$\text{LOD}_{\text{Cu}} = 15 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

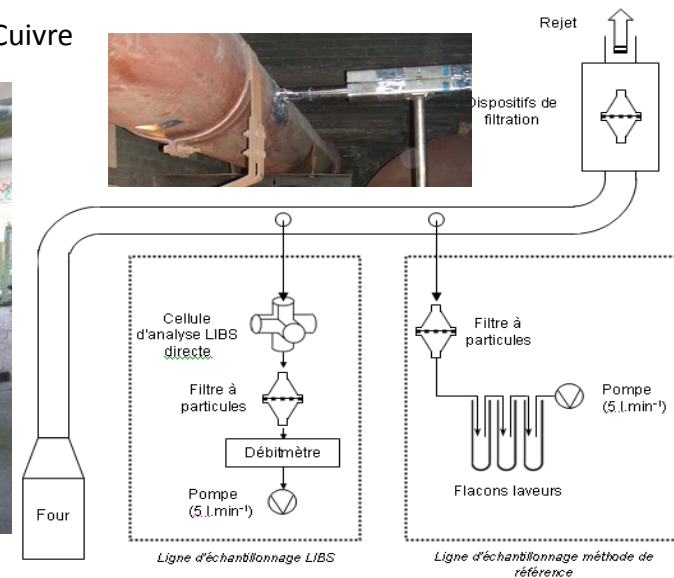




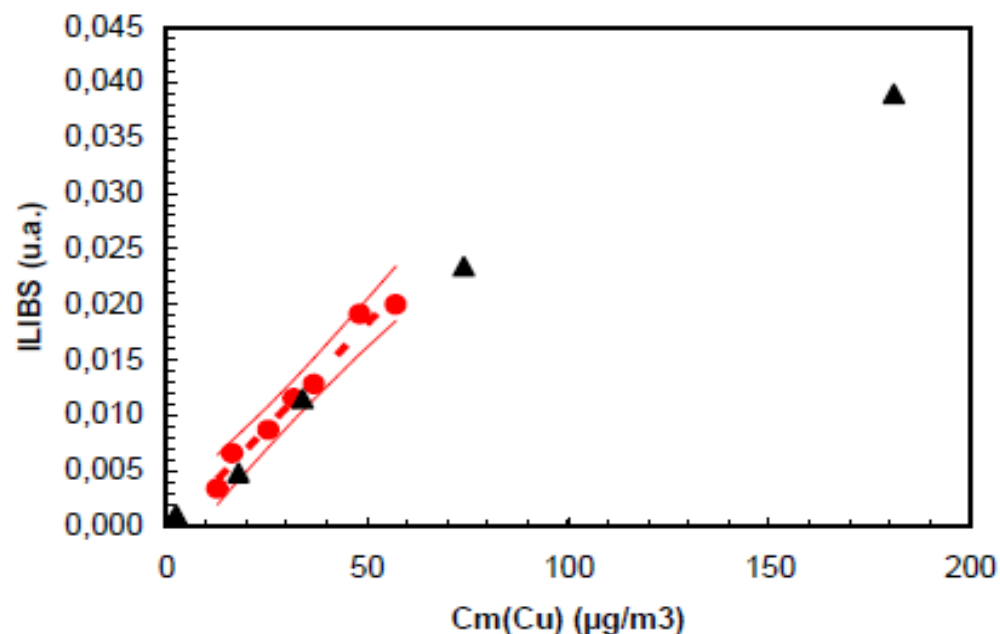
# Surveillance des effluents industriels gazeux par technique LIBS



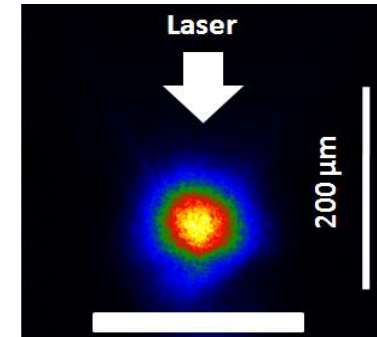
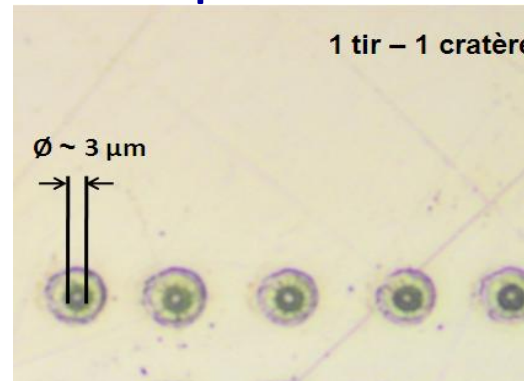
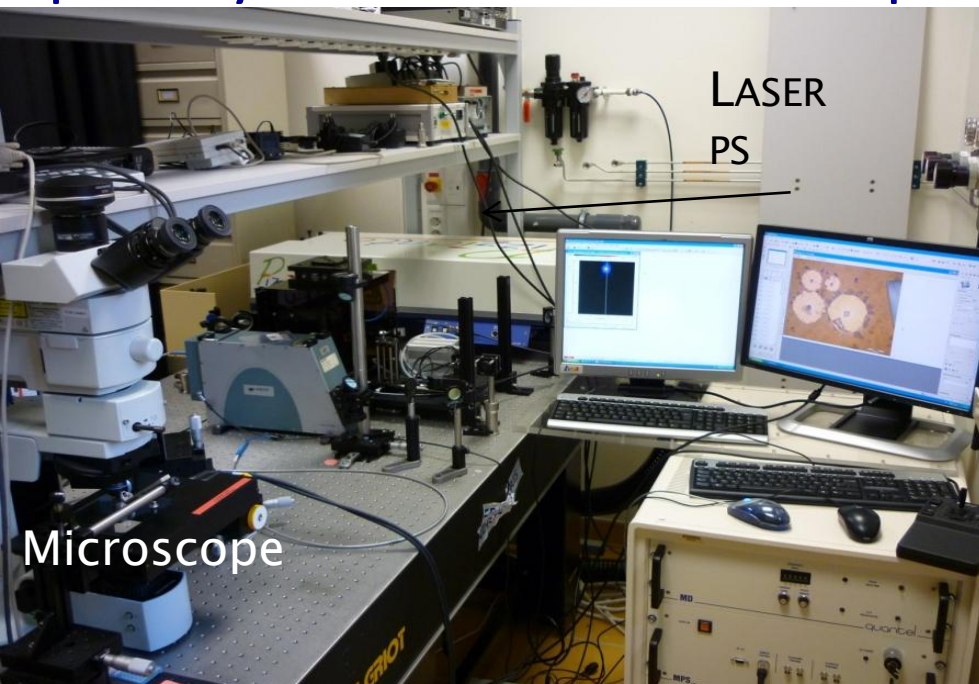
1<sup>er</sup> essai sur site CTIF / pilote de fusion Cuivre



Essai sur site à la fonderie Inoxyda : moyens de mesures installés

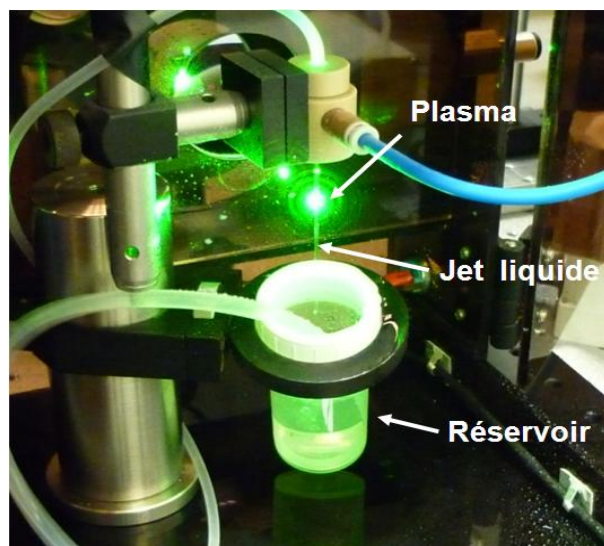


# $\mu$ analyse -LIBS : mesure des particules prélevées sur substrats



Collaboration en construction avec CEA-LITEN  
INERIS/ $\mu$ -LIBS/Olympus  
Badge : INERIS-Ecomesure  
Sur financement LABEX SERENADE

## Détection des (nano)particules dans les liquides



Thèse en cours (2011-2013 - B. Faye)

1/ Analyse sur jet liquide.

- Etude paramétrique ( $E_{laser}$ ,  $\lambda$ , ON, taille particules, Analyse conditionnelle,  $V_{ech}$ )
- Imagerie + spectroscopie

2/ Autre mode d'échantillonnage (déposition, nébulisation)

3/ Influence des paramètres laser sur le volume d'analyse



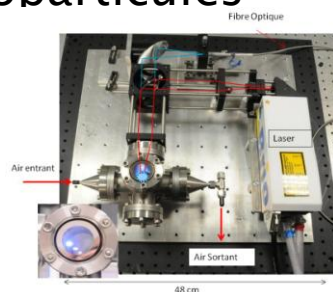
# Perspectives: rendre accessible les développements Par des transferts de technologie

Faisabilité démontrée de la technique LIBS pour :

surveillance d'ambiance de travail (particules et nano)

surveillance d'effluents gazeux canalisé et diffus

Préleveur : qualifié sur nanoparticules



Débouchés de la LIBS :

- Instruments commerciaux  
Surveillance des nanoparticules



Surveillance des émissions



Prélèvement de particules



- Mesures embarquées (avions, SDIS)



### Airborne Real Time Particle Selective Detector

- protection of the individual health and the environment
- work place monitoring
- work place qualification



- nano and micro particles chemical selective detection
- airborne particle concentration measurement
- multi-elements detection
- extremely low detection limit
- transportable instrument



ECOMESURE

MINI PARTICLE SAMPLER

MPS



- Portable Nano-sampler on TEM Grid support
- Easy Nano-particle characterization
- High efficiency particles collection rate
- Range of particle : 0,001 µm to 1 µm
- Adjustable flow rate between 0.3 and 1.5 l/min with portable pump
- Low maintenance – Robust – Easy handling

ECOMESURE



3, rue du Grand Cadeau - 95600 18010Y  
Tél : (+33) 01 64 90 55 55 - Fax : (+33) 01 64 90 55 66  
E-mail : info@ecomasure.com - www.ecomasure.com

INERIS

# Perspectives d'améliorations du prototype LIBS Pour la détection des (nano)particules dans l'air

## Optimisation des performances du prototype LIBS :

→ *Limites = Sensibilité, stabilité, Temps de réponse*

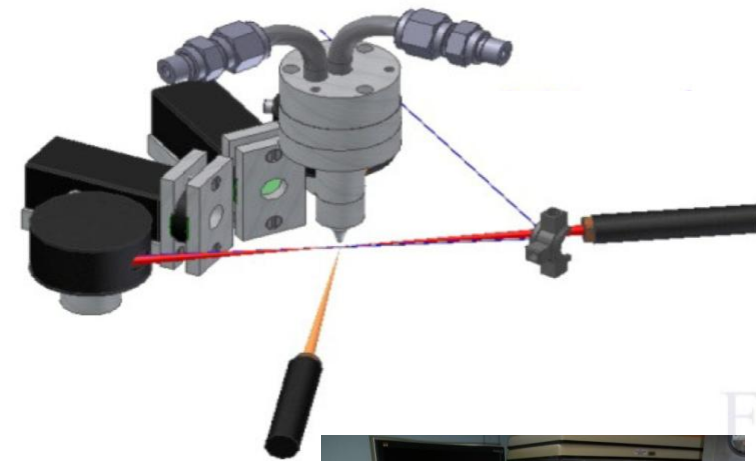
→ *Proposition : confiner l'échantillon (buse aérodynamique)*

→ *Proposition : synchronisation plasma/particule + taille*

- Mesure la taille et le nombre des particules entre 0.5 et 10  $\mu\text{m}$ .
- Détection : statistique → conditionnelle → conditionnée
- Stabilité : optimise la *variabilité spatio-temporelle* de l'interaction particule-plasma
- **OBJECTIF** : Prototype opérationnel mi 2013



UNIVERSITÉ  
DE GENÈVE  
FACULTÉ DES SCIENCES



## Elargissement à d'autres applications (bactériologique)

→ *Limites = fausse alarme, différenciation/organique*

→ *Proposition : couplage Détection - LIBS - LIF*

*Détection (nombre, taille) / LIF (typologie) / LIBS (famille)*

→ *pré-identification / abaissement du % de fausses alarmes*







## Plan

- Introduction
- Contexte et enjeux adressant les techniques optiques
- LIDAR – Technique, Résultats et Perspectives
  - Mesures des gaz et des particules
  - à l'émission et dans l'air ambiant
- Autres techniques optiques à long trajet optique
  - DOAS, SOF – Technique et résultats
- Autres techniques optiques / enjeux émergents
  - Nanoparticules et métaux lourds – LIBS
  - Emissions fugitives de COV – Imagerie IR
- • **Conclusion et perspectives générales**

# Conclusion et perspectives

## ➡ Faisabilité démontrée de la technique LIBS dans un contexte réglementaire

pour l'analyse des métaux lourds dans les effluents gazeux industriels  
pour la détection de nanoparticules en ambiance de travail

De la R&D reste à faire pour les nanomatériaux carbonés

Pour la détection de métaux lourds dans les liquides et éluats

R&D interaction laser-matière, étude de plasma sur film/substrat

Pour la chimie rapide dans des panaches, la chimie des aérosols atmosphérique

## ➡ Faisabilité démontrée des techniques LIDAR dans un contexte réglementaire

pour la caractérisation de certains polluants atmosphériques

effluents gazeux industriels canalisés ou diffus (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, BTX, PM\*)

polluants à l'air ambiant (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, PM\*)

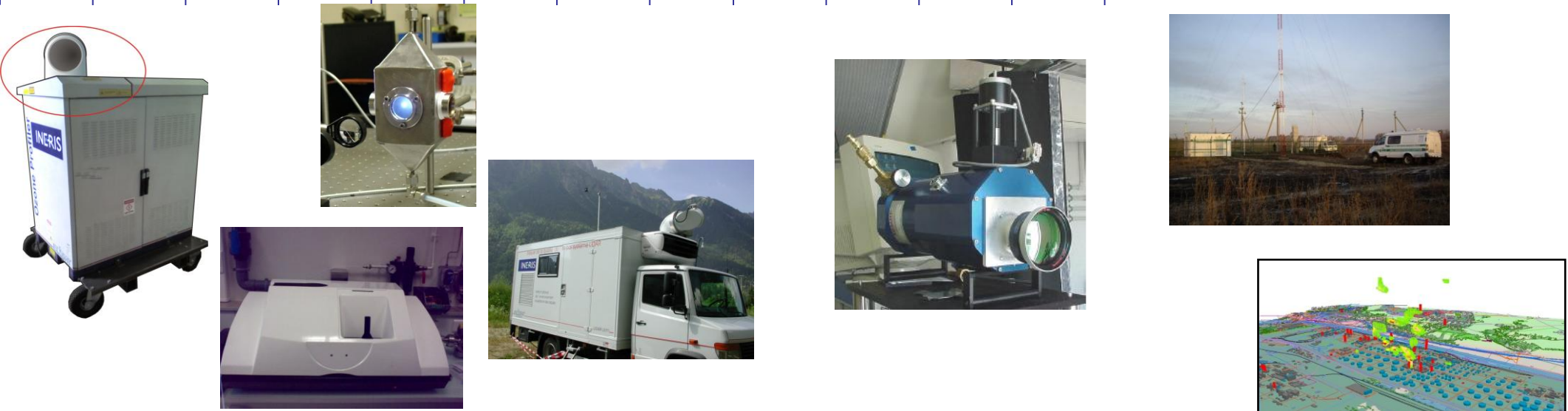
LE CAS des COV reste entier :

3-3,5 μm, bande étroite ou bande large + corrélation → ONERA ?

## ➡ Des potentialités à étudier en imagerie IR pour la quantification des fuites

Imagerie passive qui a fait ses preuves mais limitations (sélectivité, sensibilité, 2D)

R&D en imagerie active + corrélation photo acoustique+ Détection déclenchée



Merci de votre attention

Contributeurs :  
 Christophe Dutouquet  
 Tanguy Amodeo  
  
 Sylvain Geffroy  
 Clotilde Moppert  
 Guillaume Gallou  
 Badr R'Mili  
 Benoit Faye  
 Nathan Bossa

