



<http://libs-france.com>

# Journées LIBS France 2015

## La LIBS pour les applications environnementales et industrielles

INERIS, Verneuil-en-Halatte

17 et 18 juin 2015



Organisées par le Club LIBS de la  
Société Française d'Optique, en  
partenariat avec l'INERIS







### Les Journées LIBS France 2015

La LIBS est une technique d'analyse élémentaire des matériaux entièrement optique, reposant sur l'ablation laser et sur la spectroscopie d'émission. Rapide, directe, transportable voire portable, c'est une technique privilégiée pour les applications nécessitant de sortir du laboratoire. La surveillance de l'environnement et le contrôle industriel sont ainsi deux problématiques majeures pour lesquelles la LIBS est particulièrement pertinente. Cependant, la mesure sur site demande des développements instrumentaux et méthodologiques importants pour assurer la fiabilité de l'analyse. Ceci fait l'objet de nombreux travaux dans la communauté scientifique.

En France, la LIBS est développée par une vingtaine d'équipes de recherche et plusieurs industriels. Les compétences de la communauté nationale sont ainsi très larges, allant de la physique fondamentale de l'interaction laser-matière et des plasmas, jusqu'au transfert de technologie. Les applications étudiées sont variées : contrôle de procédé, diagnostic des œuvres d'art, mesures en milieu nucléaire, évaluation des risques industriels, analyse géochimique, mesures de pollution des sols, micro-analyse et cartographie, analyse en milieu biologique, etc.

Initiées en 2006, les septièmes Journées LIBS France mettront cette année l'accent sur les développements de la technique dans le domaine des **applications environnementales et industrielles**. Elles auront lieu les **17 et 18 juin 2015** à l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques).

La journée du **17 juin** rassemblera des contributions des équipes françaises en privilégiant les communications des doctorants.

La journée du **18 juin** aura pour objectif de faire le point sur quatre sujets en lien avec la thématique retenue :

- le positionnement de la LIBS par rapport aux autres techniques d'analyse élémentaire ;
- l'instrumentation actuelle ;
- la conception, la qualification et le suivi d'un système LIBS ;
- les différentes approches de l'analyse quantitative par LIBS.

Une session de présentations commerciales des industriels français du secteur de la LIBS sera également au programme de la deuxième journée.

Le comité d'organisation

Jean Baptiste Sirven (CEA Saclay)

Catherine Hercé (SFO)

Rania Hajjar (SFO)

Christophe Dutouquet (INERIS)

Christine Couverchel (INERIS)

Claudine Doucet (INERIS)



JOURNEES ORGANISEES AVEC LE SOUTIEN DE :

acal<sup>bfi</sup>

bertin  
TECHNOLOGIES

Ocean  
Optics

IDIL  
FIBRES OPTIQUES

OPTOPRIM

Quantel



## BERTIN TECHNOLOGIES

En France comme à l'international, Bertin Technologies, filiale du Groupe CNIM, propose une offre de conseil, d'ingénierie, de produits et logiciels à forte valeur ajoutée qui couvre l'ensemble du cycle de l'innovation, depuis la R&D jusqu'à l'industrialisation et la commercialisation.

### SON OFFRE

- ▶ La mise à disposition d'ingénieurs de haut niveau sur projets clients
- ▶ L'expertise, les études et le conseil technologique
- ▶ Le développement de logiciels scientifiques et techniques
- ▶ Le développement de prototypes et maquettes pour compte de tiers
- ▶ La fourniture d'équipements de petites et moyennes séries

### SES QUATRE GRANDES LIGNES D'ACTIVITES

- ▶ Conseil & Ingénierie, avec Bertin Expertises & Process Innovants et Bertin Ergonomie
- ▶ Systèmes & Instrumentation, avec Bertin Systèmes et Instrumentation
- ▶ Technologies de l'information, avec Bertin IT
- ▶ Pharma & Biotechs avec Bertin Pharma

### SON PRODUIT QUANTOM, ANALYSEUR ATOMIQUE NOUVELLE GENERATION BASE SUR LE PROCEDE LIBS

Bertin Technologie a développé QUANTOM pour le tri et le recyclage de polymères issus notamment des flux écrans de DEEE.

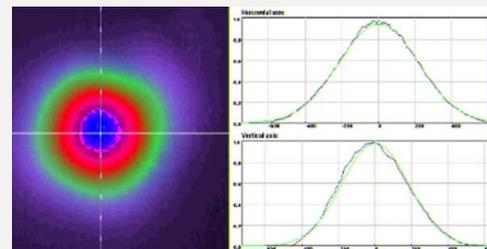
Quantom est directement déployable sur une ligne standard de dépollution et de démontage d'écrans de type moniteurs et TV, cathodiques ou écrans plats.



### SON PRODUIT VOLTAIRE, LASER Nd :YAG POMPE DIODE DEDIE A DES APPLICATIONS LIBS

Pour vos applications LIBS, Bertin propose le laser Voltaire.

Ce laser compact, pompé diode, refroidi par air, est une solution unique dédiée à la technique LIBS. Sa spécificité est liée à son excellente qualité de faisceau.



### LES APPLICATIONS, SYSTEMES A FAÇON ET MACHINES SPECIALES



**Environnement**  
Tri des déchets



**Défense et sécurité**  
Détection de contamination de surface



**Nucléaire**  
Analyse radiologique



**Industrie et géosciences**  
Analyse de roche



**Recherche**  
Analyse chimique et contrôle qualité

### LA FOURNITURE D'EQUIPEMENTS – OEM

Briques technologiques pour intégrateur ou laboratoire.

Bertin Technologies peut fournir des systèmes dédiés à des applications, sur cahier des charges, ou des modules pour intégration dans un banc d'analyse.

Site web

<http://www.libs-quantom.fr/>





Ocean Optics a développé depuis maintenant plus de 20 ans les premiers spectromètres miniatures couplés sur fibres optiques.

La société propose différents types de spectromètres permettant de cibler différentes techniques de mesures, comme les mesures de spectroscopie en réflexion, transmission, absorbance, irradiance, fluorescence, Raman, et LIBS.

Les applications visées par nos clients sont très variées comme la restauration d'œuvre d'arts, l'analyse des roches martiennes, la lutte contre la contrefaçon, et touchent différents secteurs de marché, incluant l'environnement, la sécurité, la géologie, le biomedical etc...

Après avoir coopéré avec l'armée américaine sur des projets de sécurité utilisant la technologie LIBS, Ocean Optics a étendu son savoir-faire sur cette technologie et a participé au projet Chemcam par la fourniture des spectromètres permettant aujourd'hui l'analyse des roches sur Mars.

De nombreuses collaborations avec des partenaires intégrateurs et scientifiques permettent aujourd'hui à Ocean Optics de poursuivre son développement et d'accroître sa présence sur les marchés LIBS.

Les spectromètres Ocean Optics font partie des détecteurs incontournables pour la LIBS pour leur faible coût, leur légèreté, leur cadence de mesures, associée à une résolution optique et sensibilité suffisante pour bon nombre d'applications.

Idil Fibres Optiques distribue les produits Ocean Optics sur la France.

Contacts:

Yi Mei Liu tel: 01 69 31 39 52 email: [yimei.liu@idil.fr](mailto:yimei.liu@idil.fr)

Bruno Volpe tel: 04 50 28 34 81 email: [Bruno.volpe@idil.fr](mailto:Bruno.volpe@idil.fr)

Pour plus d'informations: [alexis.feugier@oceanoptics.eu](mailto:alexis.feugier@oceanoptics.eu)



# Programme

## 17 juin - Journée de conférences

9:00 Accueil - Café

### 9:20 Introduction

C. Didier, Directeur scientifique adjoint (INERIS)  
J.-B. Sirven, CEA Saclay

### Session Environnement

#### 9:40 Analyses multi-techniques de matériaux géologiques

L. Bassel, IRAMAT-CRP2A, CNRS / Université Bordeaux 3

#### 10:00 Évaluation des mesures d'hydrogène effectuées par l'instrument ChemCam dans le cratère Gale, Mars

W. Rapin, IRAP, CNRS / Université Paul Sabatier

#### 10:20 Mesures LIBS des polluants dans les Calanques Marseillaises

J. Hermann, LP3, CNRS / Université d'Aix-Marseille

### 10:40 Session Posters Express

11:20 Pause café - Posters

### Session Environnement et industrie

#### 11:50 Analyse d'aérosol par LIBS pour le contrôle de procédé et la surveillance

M. Boudhib, INERIS

#### 12:10 Des instruments LIBS développés pour les opérations de démantèlement des installations nucléaires

D. L'Hermite, CEA LANIE

#### 12:30 Diagnostic plomb, problématique et question analytique

V. Detalle, LRMH

13:00 Déjeuner - Posters

### Session Aspects fondamentaux

#### 14:30 Modélisation du déséquilibre thermo-chimique dans un plasma induit par laser

A. Bultel, CORIA, CNRS / Université de Rouen / INSA Rouen

#### 14:50 La LIBS au laboratoire : pour quoi faire ?

V. Motto-Ros, ILM, CNRS / Université Claude Bernard Lyon 1

#### 15:10 Caractérisation d'un claquage induit par laser en mono et double-impulsion

R. George, EM2C, CNRS / CentraleSupélec / ONERA

### 15:30 Session Posters Express

16:10 Pause café - Posters

## Session Applications innovantes

16:40 Détermination directe d'éléments dans des poudres avec la LIBS

J. Yu, ILM, CNRS / Université Claude Bernard Lyon 1

17:00 Application de la LIBS dans le développement d'un système analytique potassium-argon pour la datation in situ de roches à la surface de Mars

P.-Y. Gillot, LGST, CNRS / Université Paris Sud XI

17:20 Interaction laser - nano-aérosol unique pour l'analyse de jets de nano-objets

J. Picard, CEA LEDNA

18:00 Pause - Posters

18:15 Navette spéciale INERIS - Gare de Creil

19:15 Dîner à l'INERIS

*Navette spéciale INERIS - Hôtels IBIS et Campanile après le dîner*

# Programme

## 18 juin - La LIBS en pratique

- 9:00 Accueil - Café
- 9:30 **L'analyse élémentaire de solides : quelle place pour la LIBS ?**  
M. Chausseau, Jobin Yvon
- 10:10 **Lasers et spectromètres pour la LIBS : besoins, état de l'art et innovations**  
O. Musset, ICB, CNRS / Université de Bourgogne
- 10:50 Pause café - Posters
- 11 :20 **Session industrielle (I)**
- 12 :05 Déjeuner - Posters
- 13 :00 Visite INERIS
- 14 :30 **Session industrielle (II)**
- 15 :15 **Conception, qualification et suivi d'un système LIBS**  
N. Coulon, CEA LANIE
- 15:55 Pause café - Posters
- 16 :25 **Approches de la quantification par LIBS**  
F. Pelascini, CRITT Matériaux Alsace
- 17 :05 Conclusion
- 17:20 Fin
- 18:15 Navette spéciale INERIS - Gare de Creil





<http://libs-france.com>

# Journées LIBS France 2015

## Résumés des présentations orales



# Analyses multi-techniques de matériaux géologiques

**L. Bassel<sup>1\*</sup>, F. Ammari<sup>1</sup>, R. Chapoulie<sup>1</sup>, D. Lacanette-Puyo<sup>2</sup>, C. Ferrier<sup>3</sup>, B. Bousquet<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> IRAMAT-CRP2A, UMR 5060, CNRS, Université Bordeaux Montaigne

<sup>2</sup> I2M-TREFLE, UMR 5295, CNRS, Université de Bordeaux

<sup>3</sup> PACEA, UMR 5199, CNRS, Université de Bordeaux, MCC

<sup>4</sup> CELIA, UMR 5107, CNRS, Université de Bordeaux, CEA

\* [lena.bassel@u-bordeaux-montaigne.fr](mailto:lana.bassel@u-bordeaux-montaigne.fr)

Ce travail s'inscrit dans le programme PHYT dont le but est d'étudier les mécanismes de formation des altérations calcaires recouvrant les parois de nombreuses grottes préhistoriques, comme c'est le cas en Dordogne, qui constitue un foyer important de sites préhistoriques. Lorsque les altérations sont situées en champs ornés, entraînant la disparition des gravures et des peintures, cela représente alors un enjeu majeur de conservation.

Une campagne d'étude sur deux des faciès représentatifs de ces altérations à savoir le mondmilch et le coralloïde a été mise en place. Les supports de ces altérations, soit la roche mère (calcaire), soit des argiles ont également été intégrés au corpus d'échantillons. L'analyse élémentaire de ces matériaux a été réalisée grâce à des mesures mettant en œuvre les techniques LIBS et XRF. L'objectif de cette étude est double : d'une part, déterminer si la composition chimique élémentaire peut permettre de comprendre la genèse des altérations et d'autre part, évaluer les performances des deux techniques d'analyse basées sur l'utilisation d'appareils portables, réalisée en laboratoire, en prévision de leur prochaine utilisation sur site, à l'intérieur d'une grotte. Le traitement des résultats obtenus par des méthodes chimométriques a permis de comparer les techniques LIBS et XRF présentées, permettant ainsi de souligner leurs limites et leur complémentarité.

# Etalonnage des mesures d'hydrogène effectuées par l'instrument ChemCam dans le cratère Gale, Mars

**W. Rapin<sup>1,2\*</sup>, P.-Y. Meslin<sup>1</sup>, S. Maurice<sup>1</sup>, O. Gasnault<sup>1</sup>, M. Nachon<sup>3</sup>, F. Ollagnier<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>IRAP - CNRS, Toulouse, France, <sup>2</sup>UPS, Toulouse, France, <sup>3</sup>LPGN - CNRS, Nantes, France

[\\*william.rapin@irap.omp.eu](mailto:william.rapin@irap.omp.eu)

L'instrument ChemCam à bord du rover Curiosity utilise la technique LIBS sur des cibles martiennes situées à une distance de 1.5 à 6 m [1,2]. Depuis l'atterrissage en août 2012, plus de 4000 points LIBS (série de 30 ou 50 tirs à 3Hz) répartis sur 600 cibles différentes ont été obtenus par l'instrument [3]. ChemCam a la capacité de détecter l'hydrogène dans le plasma grâce à la raie d'émission H alpha à 656.2 nm visible sur le spectromètre avec une résolution de 0.61 nm. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer la variabilité du signal H observé. En utilisant une normalisation au continuum, Schröder et al. [4] a étudié la variabilité de ces données martiennes en fonction de la matrice chimique et des propriétés physiques de la cible, soulignant un fort signal H dans les sols et la poussière superficielle et différents niveaux de signal par classification chimique.

Plusieurs études mettent en évidence les effets de matrice chimique et physique dans la quantification de l'hydrogène [5,6]. Afin d'estimer la contribution des différentes sources du signal H et l'importance de ces effets nous conduisons des expériences proches des conditions martiennes en utilisant la réplique de l'instrument ChemCam. L'instrument est opéré dans une chambre climatique à -10°C avec une énergie laser de  $9.9 \pm 0.2$  mJ et une durée d'impulsion de  $\sim 6.3$  ns. Les échantillons sont mis sous vide, puis en atmosphère martienne grâce à un gaz simulant (96% CO<sub>2</sub>, 1.9% Ar, 1.9% N<sub>2</sub>). In fine, ces expériences nous permettent de choisir une méthode de normalisation en vue de quantifier l'hydrogène. Nous présenterons l'état de nos travaux sur la variabilité du signal H en fonction de différents paramètres : la distance à la cible, l'énergie de l'impulsion laser, la focalisation, de la cratérisation (profil tir à tir), la pression, la pression partielle de vapeur d'eau.

De premiers résultats portant sur les mesures d'hydrogène réalisées sur Mars sont obtenus sur la caractérisation des niveaux d'hydratation des sulfates de calcium observés (Anhydrite, Bassanite à 6.2 wt.% H<sub>2</sub>O, Gypse à 20.1 wt.%) et des mélanges avec basaltes. Ces résultats ont permis l'identification de bassanite dans les veins de sulfates omniprésentes dans le fond du cratère Gale [7], ce qui permettra de mieux contraindre leurs conditions de formation.

## Références

1. Maurice et al., Space Sci. Rev. 170 (2012), 95-166.
2. Wiens et al., Space Sci. Rev., 170 (2012), 167-227.
3. Wiens RC, Maurice S, MSL Science Team, Elements 11 (2015), 33-38.
4. Schroder et al., Icarus (2015), 249, 43-61
5. Sobron, P., A. Wang, and F. Sobron, Acta Part B 68 (2015), 1-16.
6. Kurniawan et al., Applied Spectroscopy Review 49 (2014), 323-434.
7. Nachon et al., JGR Planets 119 (2014), 1991-2016.

# Mesures LIBS des polluants dans les Calanques Marseillaises

Christoph GERHARD<sup>1</sup>, Thierry SARNET<sup>2</sup>, Wolfgang VIÖL<sup>1</sup> et Jörg HERMANN<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>*Labor für Laser- und Plasmatechnologie, Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst, Von-Ossietzky-Straße 99, 37085 Göttingen, Allemagne*

<sup>2</sup>*LP3, Aix-Marseille Université – CNRS, Case 917, 163 av. de Luminy, 13288 Marseille*

*\*hermann@lp3.univ-mrs.fr*

Pendant deux siècles, le tissu industriel marseillais a hébergé des usines fabricant du plomb et d'autres métaux lourds. Bien que ces usines soient fermées depuis des années 1930, la pollution causée par cette période industrielle sur et autour des anciens sites de production existe toujours. Construits historiquement à l'extérieur de la ville au pied du massif des Calanques, les sites se trouvent aujourd'hui à proximité des habitations ce qui peut présenter un danger pour la santé publique.

Récemment, l'évaluation de la contamination du site des Calanques à proximité des habitations marseillaises a suscité un intérêt croissant, poussé par la volonté de démolir les anciennes usines pour y construire de nouveaux logements. Dans ce contexte, la possibilité de faire des mesures sur site et en temps réel, sans nécessité d'envoyer des échantillons pour l'analyse dans un laboratoire, est un atout qui permet une caractérisation rapide d'une zone polluée.

La spectroscopie du plasma induit par laser combinée à une procédure d'analyse « autocalibrée » est particulièrement intéressante pour la surveillance de l'environnement. Permettant une analyse quantitative sans nécessité d'un étalonnage préalable, les mesures basées sur la modélisation du plasma d'ablation laser peuvent s'appliquer à des matériaux de composition complexe (sols, verres, céramiques, etc...) pour lesquels un étalonnage est difficile [1].

Dans la présente étude, nous utilisons une procédure LIBS autocalibrée mise en œuvre au laboratoire LP3 qui a déjà été validée pour différents types de matériaux [2-4]. Deux sortes d'échantillons sont examinés : des pierres de calcaires avec des dépôts de surface et des scories provenant des procédés métallurgiques utilisés. Basée sur l'analyse d'une vingtaine d'échantillons récoltés de façon aléatoire dans huit endroits différents, l'étude met en évidence une pollution très importante dans les environs des anciennes usines. En particulier, le contenu en plomb et en arsenic mesuré dans les dépôts et dans les scories peut atteindre des fractions massiques respectivement de 15 et 1,5%.

## Références

1. E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 1–14.
2. C. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C.R. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis, W. Viöl, Spectrochim. Acta Part B 101 (2014) 32–45.
3. S. Beldjilali, D. Borivent, L. Mercadier, E. Mothe, G. Clair, J. Hermann, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 727-733.
4. E. Axente, J. Hermann, G. Socol, L. Mercadier, S. Beldjilali, M. Cirisan, C.R. Luculescu, C. Ristoscu, I.N. Mihailescu, V. Craciun, J. Anal. At. Spectrom. 29 (2014) 553-564.

# Analyse d'aérosol par LIBS pour le contrôle de procédé et la surveillance

**Mohamed Boudhib<sup>1,\*</sup>, Christophe Dutouquet<sup>1</sup>, Jörg Hermann<sup>2</sup>, Laïfa Boufendi<sup>3</sup>, Olivier Le Bihan<sup>1</sup>, Emeric Fréjafon<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS)*

<sup>2</sup>*Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques (LP3)*

<sup>3</sup>*Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés (GREMI)*

*\*E-mail : mohamed.boudhib@ineris.fr Tél. : 03 44 61 81 87*

L'émergence de l'industrie des nanotechnologies et des nanoparticules a créé des nouveaux besoins de contrôle de procédé et des espaces de travail. Particulièrement, le contrôle de qualité et la surveillance dans la production des nanoparticules nécessitent la détermination sur site des concentrations et de la composition chimique. Ceci requiert le développement de nouvelles techniques de caractérisation et de suivi in-situ et instantané.

Dans ce contexte, l'unité NOVA de la Direction des Risques Chroniques de l'INERIS, en partenariat avec le laboratoire LP3 et le laboratoire GREMI, a entamé des travaux pour développer un système LIBS avec deux approches différentes. La première méthode utilise une cellule à flux d'aérosol permettant de déterminer sa composition chimique sans calibration. La deuxième approche se base sur une cellule radiofréquence (RF) à basse pression utilisée comme un piège à particule. L'utilisation de la cellule RF a pour objectif d'améliorer les performances analytiques de la technique LIBS permettant ainsi de mesurer des faibles concentrations dans des aérosols.

Le montage expérimental consiste en un couplage entre les cellules d'analyse décrites précédemment et un montage LIBS optique. Dans le premier cas, un aérosol de particules micrométriques d'alumine ( $Al_2O_3$ ) a été utilisé pour l'analyse. Dans le cas de l'approche LIBS-RF, un plasma radiofréquence d'argon a été généré à une basse pression de quelques dizaines de Pascal. Les particules d'aérosol sont piégées en lévitation dans le plasma RF. Dans les deux cas, des impulsions de durée 5 ns d'un laser pulsé Nd :YAG à 1064 nm ont été focalisées sur des particules de l'aérosol dans chaque cellule.

Dans le cas de l'approche en flux avec analyse LIBS sans calibration, les spectres expérimentaux ont été comparés à des spectres théoriques calculés pour un plasma à l'Équilibre Thermodynamique Local [1]. Lorsque le spectre expérimental satisfait cette condition, il est possible de déterminer la composition stœchiométrique (abondance relative) du plasma et donc des particules en ajustant les spectres à l'aide de variables telles que la densité électronique et la température du plasma. L'utilisation du plasma radiofréquence comme piège à particule a amélioré l'échantillonnage en concentrant les particules. La configuration basse pression a permis de diminuer significativement le fond continu du plasma ce qui a amélioré le rapport signal sur bruit.

Des nouvelles analyses sur des aérosols de  $CaTiO_3$  et  $MnTiO_3$  sont en cours afin de valider le protocole LIBS auto-calibré sur les aérosols. Des études sur le LIBS-RF visant à déterminer la densité de particules d'un aérosol et ses concentrations élémentaires sont planifiées.

## Références :

1. C. Gerhard et al. Spectrochimica Acta part B 101 (2014) 32-45

# Des instruments LIBS développés pour les opérations de démantèlement des installations nucléaires

Daniel L'Hermite\*, Nadine Coulon, Jean-Baptiste Sirven, Evelyne Vors

*CEA, DEN, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France*

*[\\*daniel.lhermite@cea.fr](mailto:daniel.lhermite@cea.fr)*

A travers une description de la problématique de démantèlement des installations nucléaires, nous décrivons quels peuvent être les besoins en termes d'analyse et les contraintes associées à la mesure in-situ dans ces environnements. Il en découle que la technique LIBS par son adaptabilité peut répondre à des besoins de chantiers d'assainissement et de démantèlement pour détecter des éléments spécifiques, identifier des substances ou matériaux, ou trier des matériaux en vue de les traiter dans des filières adéquates. Un aperçu de configurations LIBS spécifiques et d'applications sera présenté à travers quelques exemples.

# Diagnostic plomb, problématique et question analytique

Vincent Detalle<sup>1</sup>, Dominique Martos-Levif<sup>1</sup>, Didier Brissaud<sup>1</sup>, Barbara Trichereau<sup>1</sup>, David Giovannacci<sup>1</sup>, Delphine Syvilay<sup>1</sup>, Frédéric Pelascini<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, USR 3224*

<sup>2</sup>*Critt Matériaux Alsace*

Le contrôle du plomb pour la santé des travailleurs fait l'objet de normes extrêmement précises et contraignantes. Dans le cadre des chantiers monuments historiques, cela a récemment entraîné une modification des façons de travailler, allant jusqu'à l'arrêt de chantier de restauration dans certain cas, et contraint les équipes à prévoir en amont un environnement adéquat pour assurer la mise en place de celui-ci.

Pour assurer l'habitation, il n'est pas rare qu'un diagnostic plomb soit réalisé. Aujourd'hui, même s'il ne correspond pas à une norme réelle, un certain nombre de recommandations existent et il se fait essentiellement par l'usage de la fluorescence X.

La question de la transposition vers une mesure LIBS de ce diagnostic peut donc se poser. Au travers d'une étude analytique et une évaluation sur des analogues, nous discuterons des différences entre ces techniques et la possibilité de mise œuvre d'une mesure par spectroscopie d'émission induite par laser.

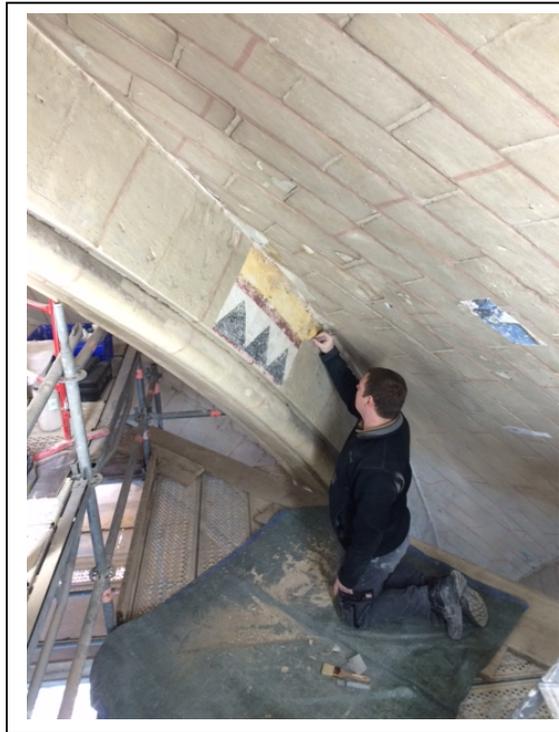


Figure 1 : Dégagement mécanique d'un badigeon de surface contenant du plomb sur le chantier de restauration des peintures murales de la voûte de la cathédrale de Poitiers (86).

# Modélisation du déséquilibre thermo-chimique dans un plasma induit par laser

**Arnaud Bultel et Vincent Morel**

<sup>1</sup>CORIA, UMR CNRS 6614, Université de Rouen, 76801 Saint-Étienne du Rouvray

[\\*arnaud.bultel@coria.fr](mailto:arnaud.bultel@coria.fr)

La mise au point de la LIBS comme moyen « universel » de caractérisation multi-élémentaire d'échantillons se heurte aux différents déséquilibres du plasma produit par l'impulsion laser. Les déséquilibres en question sont d'ordre :

- thermique : la température électronique  $T_e$  diffère de la température cinétique des lourds  $T_A$  en raison d'un manque d'efficacité des collisions élastiques,
- chimique : les densités de population des états excités s'écartent de l'équilibre d'excitation de Boltzmann en raison de fréquences de collision insuffisantes et de l'influence des pertes radiatives (émission spontanée et recombinaison radiative).

Ces déséquilibres résultent de l'interaction laser-matière initiale. Des niveaux de pression et de températures très élevés sont atteints suite à cette interaction, ce qui conduit à une expansion très rapide du plasma, à une diminution tout aussi rapide de l'énergie massique et à l'effondrement des fréquences de collision. Pour être pertinente et servir à l'identification d'un protocole expérimental permettant de faire de la LIBS ce moyen « universel » tant convoité, la modélisation doit tout à la fois (1) supposer le déséquilibre thermo-chimique, autrement dit supposer que  $T_e \neq T_A$  et que les états excités des espèces considérées échappent a priori à l'équilibre de Boltzmann, (2) prendre en compte les pertes radiatives et (3) être basée sur une description aérodynamique pouvant reproduire des régimes d'expansion supersoniques.

Le laboratoire CORIA est engagé dans la simulation des plasmas induits par laser, sur des solides ou dans des gaz, basée sur l'élaboration et la mise en œuvre de modèles collisionnels-radiatifs état-par-état. Nous détaillerons cette mise en œuvre et illustrerons quelques résultats obtenus :

- sur l'aluminium en régimes d'impulsion picoseconde et nanoseconde dans le vide [1, 2] ou dans l'azote [3] ou encore des gaz rares [4],
- dans des mélanges  $H_2-O_2$  en régime d'impulsion nanoseconde [5].

## Références

1. V. Morel, A. Bultel, B.G. Chéron, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 830-841.
2. V. Morel, A. Bultel, Spectrochim. Acta Part B 94-95 (2014) 63-70.
3. V. Morel et al., Spectrochim. Acta Part B 103-104 (2015) 112-123.
4. V. Morel et al., Phys. Plasmas (2015) submitted.
5. V. Morel et al., CAE XII Conference, Clermont-Ferrand (mars 2015).

# La LIBS au laboratoire : pour quoi faire ?

Frédéric Pelascini<sup>1</sup>, Vincent Motto-Ros<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>CRITT Matériaux Alsace, Strasbourg, France

<sup>2</sup>Institut Lumière Matière, Université de Lyon, ILM UMR5306 CNRS, France

\*[vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr](mailto:vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr)

Depuis plusieurs dizaines d'années, la technique Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) émerge dans de nombreuses applications car elle se distingue par sa simplicité de mise en œuvre et sa rapidité d'accès à un résultat analytique. Son principe repose sur l'analyse spectrale de l'émission du plasma créé en focalisant une impulsion laser sur l'échantillon d'intérêt. C'est une technique analytique sensible opérant à pression atmosphérique et s'affranchissant des étapes complexes de préparation d'échantillon nécessaires aux techniques plus classiques. Malgré ces avantages, des performances généralement assez médiocres en termes de répétabilité et reproductibilité semblent freiner cette technique pour qu'elle puisse s'établir comme une technique analytique de référence.

Dans cette présentation, nous passerons en revue les développements instrumentaux réalisés ces dernières années dans nos laboratoires dans le but d'améliorer les performances analytiques de cette technique. Nous insisterons en particulier sur le fait que le contrôle des paramètres expérimentaux tels que l'énergie laser, la position de la surface de l'échantillon et le positionnement du système de collection permet d'améliorer de manière significative la reproductibilité de mesure et ainsi les performances de la technique en termes de quantification (fig 1a). Nous décrirons ensuite nos instruments et leurs fonctionnalités avant d'insister plus longuement sur les performances accessibles en termes d'imagerie élémentaire. Plusieurs exemples d'applications seront finalement proposés sur des domaines couvrant la géologie, l'industrie et le biomédical (fig 2b) ceci avec l'idée de donner une petite revue de ce que « la LIBS de laboratoire » permet de faire.

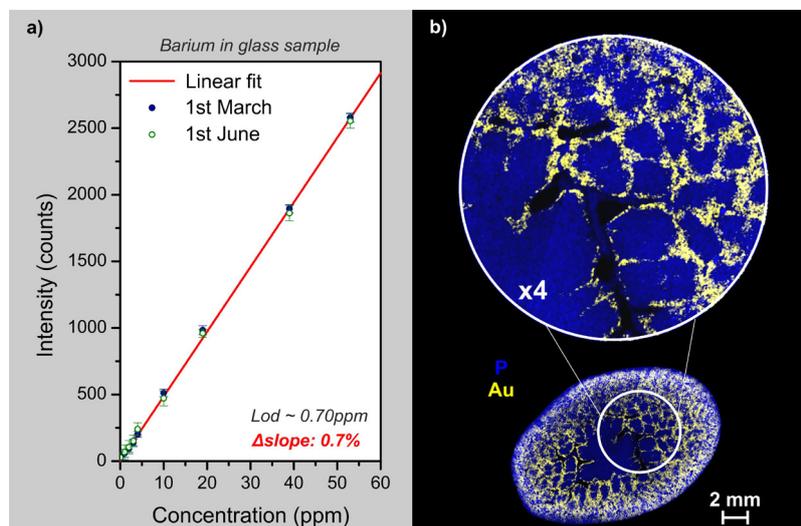


Figure 1 : a) exemple de droites d'étalonnage obtenues à 3 mois d'intervalle, b) exemple d'images élémentaires de tissu biologique montrant la distribution de nanoparticules d'or dans un rein de rat.

# Détermination d'éléments contenus dans poudre dispersée dans liquide ou en solution avec LIBS

H. C. Cheung<sup>1,3</sup>, X. Zhang<sup>1</sup>, Y. Tian<sup>1,5</sup>, J. Menneveau<sup>1</sup>, L. J. Zheng<sup>4</sup>, Q. L. Ma<sup>6</sup>, Y. P. Chen<sup>6</sup>, N. Gilon<sup>2</sup>, R. E. Zheng<sup>5</sup>, H. P. Zeng<sup>4</sup>, N. H. Cheung<sup>3</sup> and J. Yu<sup>1,6,\*</sup>

<sup>1</sup> Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, France

<sup>2</sup> Institut des Sciences Analytiques, UMR5280 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, France

<sup>3</sup> Department of Physics, Hong Kong Baptist University, Waterloo Road, Kowloon, Hong Kong, China

<sup>4</sup> State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai, China

<sup>5</sup> Optics and Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, Qingdao, China

<sup>6</sup> Department of Physics and Astrophysics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China

[\\*jin.yu@univ-lyon1.fr](mailto:*jin.yu@univ-lyon1.fr)

Powdered matter corresponds to a large variety of materials. Beside the fact that the elemental composition can be very different, the size of particles constituting powders varies from tens of nanometers to tens of micrometers. Elemental analysis of such materials can be an important issue for various domains including industry (wear metals in lubricating oils, coal powder, cosmetics and pharmaceuticals powders...), food (milk powder, flour...), environment (aerosols, soot, soil...) and art works (pigments). Classical methods for elemental analysis of powder often require a complex pretreatment which may be time-consuming and environmentally incompatible because of the use of solvents. Direct elemental determination in powders is very attractive, especially with the LIBS technique that promises sensitive analysis and fast response. The usual way of preparation of a powder sample for LIBS analysis consists in pressing it into pellet. Microscopic inhomogeneity and/or non-uniformity of a pellet lead however often to a strong matrix effect when it is directly ablated with a pulsed laser. [1] Indirect ablation of a surface coating layer is a configuration recently introduced to improve the sensitivity and to reduce the matrix effect in LIBS analysis when a powder is suspended into a viscous liquid or solvated into a solution. Two types of surface coating have been tested which respectively correspond to thin film and dried solution deposited on the polished and cleaned surface of a solid state target (pure metal for example). The first type is suitable for all viscous liquids or soft materials (oil, cream...) with powdered particles in suspension or mixture [2-5] inside, while the second type is applicable to solutions.

In this talk, we will address the analytical performance of LIBS for elemental determination in powders with the configuration of indirect ablation of surface liquid coating. We will present our results in the assessment of the method in terms of the limit of detection, the matrix effect, and for the case of high concentration, the strategy of spectral line selection to reduce self-absorption and improve the precision. The effect of size distribution of particles constituting a powder will be also discussed. Typical powders analyzed include wear metals in lubricating oils, metal oxide nanoparticles in creams, cosmetics powders and pigments.

## Références

1. W. Q. Lei, J. El Haddad, V. Motto-Ros, N. Gilon-Delepine, A. Stankova, Q. L. Ma, X. S. Bai, L. J. Zheng, H. P. Zeng, and J. Yu, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 3303-3313.
2. J. S. Xiu, X. S. Bai, E. Negre, V. Motto-Ros, and J. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 244101.
3. J. S. Xiu, V. Motto-Ros, G. Panczer, R. E. Zheng and J. Yu, *Spectrochim. Acta B*, 91 (2014), 24 - 30.
4. L. J. Zheng, F. Cao, J. S. Xiu, X. S. Bai, V. Motto-Ros, N. Gilon, H. P. Zeng and J. Yu, *Spectrochim. Acta B*, 99 (2014), 1 - 8.
5. J. Menneveau, F. Wang, X. S. Bai, Y. P. Chen, V. Motto-Ros, N. Gilon and J. Yu, *Spectrochim.* in press (2015).
6. M.A. Aguirre, S. Legnaioli, F. Almodóvar, M. Hidalgo, V. Palleschi, A. Canals, *Spectrochim. Acta B* 79-80 (2013) 88-93.

# Application de la LIBS dans le développement d'un système analytique potassium-argon pour la datation *in situ* de roches à la surface de Mars

Pierre-Yves Gillot<sup>1</sup>, Damien Devismes<sup>1\*</sup>, Fanny Cattani<sup>1</sup>, J-C. Lefèvre<sup>2</sup>, C. Boukari<sup>1</sup>

(1) Laboratoire GEOPS, UMR 8148, Université de Paris Sud, 91405 Orsay ; \* Present adress : NASA Marshall SFC, Huntsville AL, EDU ; (2) Centre de datation radiocarbone, UMR 138, U. Lyon 1

\*[pierre-yves.gillot@u-psud.fr](mailto:pierre-yves.gillot@u-psud.fr)

La méthode de datation potassium-argon est la plus favorable pour réaliser un appareil embarqué pour dater *in situ* des roches à la surface de Mars. En effet, le potassium est l'un des 8 composants majeurs des roches silicatées. Son isotope 40 se désintègre avec une période de 1,25 Ga, bien adaptée à l'histoire planétaire.

Pour dater, par la méthode potassium-argon, il faut doser la teneur en potassium ainsi que l'argon extrait d'une quantité déterminée du minéral. Nous avons développé une installation permettant de faire cette mesure par ablation laser de la roche, dosage du potassium par la LIBS et mesure de l'argon extrait par spectromètre de masse quadripole.

La spectroscopie LIBS sert à la qualification du minéral cible, par analyse du spectre émis par le plasma développé à l'impact ; la nature et l'abondance des éléments présents permettent d'identifier sa nature par sa stœchiométrie. Par ailleurs, les intensités des pics du potassium, comparées à des minéraux de référence en normalisant par rapport au sodium ou à l'oxygène, permettent de définir la teneur relative en potassium.

Pour mesurer l'argon extrait par l'ablation, il est nécessaire de travailler sous ultraviolette ( $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  T). Nous avons établi une procédure pour réaliser des spectres LIBS d'échantillons basaltiques à  $10^{-7}$  T afin de quantifier leur teneur en potassium. Les spectres sont acquis durant 10 secondes d'ablation et sont donc affectés par les variations de la pression et les modifications de la géométrie du cratère durant cette ablation prolongée. Cela provoque des évolutions opposées sur les pics. Fonction de la durée de l'ablation et de la qualité du minéral ablaté, la variation de la géométrie a une forte incidence sur le spectre. Pour pallier cet effet, nous n'utilisons que les premiers spectres de spectroscopie LIBS pour quantifier la teneur en potassium. Les spectres suivants ne sont utilisés que pour confirmer l'homogénéité du minéral cible.

Les variations de pression mais surtout celles de la géométrie du cratère durant l'ablation influent à l'évidence sur le continuum observé dans les spectres LIBS, vraisemblablement conséquence de l'approfondissement du cratère d'ablation et de l'évolution du plasma. Sur cette hypothèse, Damien Devismes et al. démontrent que la différence de surface de ce continuum entre le début et la fin d'ablation est proportionnelle au volume ablaté mesuré *a posteriori* par microscopie CCD (Keyence ou interférométrie) et pourrait ainsi permettre une estimation directe du volume ablaté.

## Références

1. D Devismes, B Cohen, JS Miller, P-Y Gillot, J-C Lefevre, C Boukari, (2014), SCIX conf., Reno, NV
2. Sole Jesus, chem. Geol. (2014), DOI 10.1016/J.Chemgeo.2014.08.027
3. Devismes, P-Y. Gillot, J-C. Lefèvre, F. Chiavassa, F. Rocard et C.Boukari, (2014) Spectrochimica Acta, à paraître.

# Interaction laser – nano-aérosol unique pour l’analyse de jets de nano-objets

J. Picard<sup>1,2</sup>, F-A. Barreda<sup>1,2</sup>, C. Nicolas<sup>2</sup>, J-B. Sirven<sup>3</sup>, F-X. Ouf<sup>4</sup>, J-L. Lacour<sup>3</sup>, E. Robert<sup>2</sup>, J. Yon<sup>5</sup>, C. Miron<sup>2</sup>, J. Bozek<sup>2</sup>, O. Sublemontier<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>CEA, DSM/IRAMIS/NIMBE-UMR 3685/LEDNA, 91191 Gif Sur Yvette

<sup>2</sup>Synchrotron SOLEIL, L’Orme des Merisiers, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex

<sup>3</sup>CEA, DEN, DPC, SEARS, LANIE, 91191 Gif Sur Yvette

<sup>4</sup>Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), BP68, 91192 Gif-Sur-Yvette Cedex

<sup>5</sup>UMR 6614 CORIA, CNRS, Université et INSA de Rouen, BP12, 76801 Saint-Etienne du Rouvray cedex

\*Auteur correspondant, Email : [Olivier.sublemontier@cea.fr](mailto:Olivier.sublemontier@cea.fr)

Une lentille aérodynamique permet le transfert d'aérosols de la pression atmosphérique au vide secondaire. La focalisation aérodynamique des particules est réalisée par compression et expansion successives du gaz porteur à travers une série d'orifices coaxiaux de diamètres différents [1]. Grâce à des effets d'inertie, les nanoparticules sont progressivement séparées du gaz porteur et sont focalisées le long de l'axe de symétrie de la lentille aérodynamique. Ces systèmes sont couramment utilisés comme outil d'injection dans les spectromètres de masse en raison de leur capacité à concentrer les aérosols avec une efficacité de transmission élevée et de larges distributions de taille dans un faisceau de taille submillimétrique. Plus récemment, de tels systèmes ont également été utilisés pour l'étude de nano-objets isolés à l'aide du rayonnement synchrotron [2].

Bien que les lentilles aérodynamiques aient été largement caractérisées par des simulations numériques, les tentatives expérimentales pour évaluer systématiquement leurs propriétés de focalisation sont rares. Nous proposons donc d'appliquer la technique LIBD (Laser-Induced Breakdown Detection) [3] pour caractériser des faisceaux de nanoparticules générés par une lentille aérodynamique. Le procédé utilise une microsonde laser qui génère un plasma local induit par son interaction avec une particule unique. Une détection optique en mode comptage permet la réalisation de cartographies 2D des jets de nanoparticules avec un temps d'analyse réduit grâce à l'utilisation d'un laser infrarouge à haute cadence.

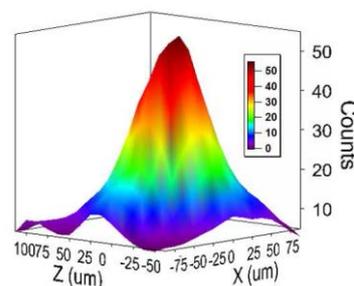


Figure 1 : Cartographie 2D du faisceau de particules de tryptophane.

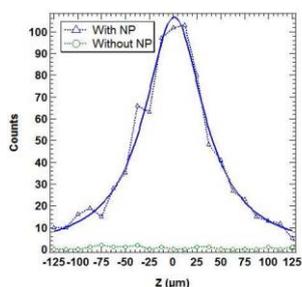


Figure 2 : Profil 1D du faisceau de particules de tryptophane.

Des cartographies 2D ont été réalisées avec différents types d'aérosols. Un exemple est donné sur la figure 1 avec un faisceau de nanoparticules de tryptophane. Le profil 1D correspondant est donné sur la figure 2. Grâce au taux de répétition élevé du laser, les profils 1D peuvent être effectués en seulement quelques minutes et les cartographies 2D en 20 minutes environ. La moyenne des profils expérimentaux donne une largeur à mi-hauteur de  $70 \mu\text{m} \pm 6 \mu\text{m}$  avec une largeur totale de  $211 \mu\text{m} \pm 22 \mu\text{m}$ .

## Références

1. X. Wang and P. H. McMurry, *Aerosol Science and Technology* (2006), 40(5), 320.
2. O. Sublemontier et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 19 (2014) 3399.
3. J.W. Kim, J.A. Son, J.I. Yun, E.C. Jung, S.H. Park and J.G. Choi, *Chem. Phys. Lett.* 462 (2008), 75.

# L'analyse élémentaire de solides : quelle place pour la LIBS ?

**Matthieu Chausseau**\*

*HORIBA Scientific*

*\*HORIBA Jobin Yvon, 16-18 rue du canal, 91165 Longjumeau Cedex*

L'analyste dispose d'un vaste choix de techniques en analyse élémentaire. Ce choix devient plus restreint lorsqu'il s'agit de l'analyse directe de solides avec un éventail de techniques présentant des avantages certains mais aussi des inconvénients bien identifiés la plupart du temps.

Cette présentation propose de faire un point sur les techniques existantes, leurs avantages et inconvénients et comment la LIBS peut trouver sa place dans l'éventail de ce qui est mis à disposition de l'analyste, Fluorescence X, GDOES, Spectrométrie d'émission étincelle, couplages ablation laser et ICP-OES ou ICP-MS, Spectrométrie à décharge lumineuse...

La LIBS proposant des avantages indéniables pour l'analyse de solides, il reste surprenant qu'elle ne soit pas plus largement étudiée ou adoptée dans le milieu de l'analyse élémentaire. Quels sont les éléments qui peuvent être un frein à l'adoption de la technique dans les plateformes d'analyse ou dans l'ensemble des laboratoires utilisant des techniques d'analyse élémentaire ? Cette dernière partie ne prétendra pas fournir la solution mais entend développer une discussion entre les participants ou être source de discussions futures.

# Lasers et spectromètres pour la LIBS : besoins, état de l'art et innovations

Olivier Musset<sup>1</sup>

Michael Claudon<sup>1</sup>, Clément Roux<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) – UMR CNRS 6303

Université de Bourgogne Franche-Comté - Faculté des Sciences Mirande, 9, Av. Savary - B.P. 47 870,  
21078. DIJON

[Olivier.musset@u-bourgogne.fr](mailto:Olivier.musset@u-bourgogne.fr)

La Spectroscopie de Plasma Induit par laser (LIBS) est annoncée comme une solution analytique alternative depuis de nombreuses années. Mais malgré l'enthousiasme généré par le potentiel de cette technique, sa réussite économique reste encore à démontrer. Pendant de longues années la LIBS s'est donc essentiellement cantonnée aux laboratoires avec néanmoins des signes encourageants de croissance dans quelques domaines tels que l'environnement ou le contrôle en ligne. La réussite et le déploiement de la LIBS peuvent aujourd'hui être considérés comme directement liés au développement de ses deux cœurs qui sont la compréhension et l'analyse du plasma associés aux traitements et modèles numériques évolués ("SOFT") [1], et l'amélioration des briques technologiques clés que sont le laser d'ablation et d'excitation et le spectromètre d'analyse ("HARD") [2]. La quête de la technique LIBS vers le graal du quantitatif sur matériaux inconnus est donc intimement liée à l'amélioration de ces deux dispositifs technologiques. Pour le laser on peut par exemple évoquer les sources solides pompées par diodes laser, continues ou impulsives, basées sur des milieux massifs ou fibrés avec des longueurs d'onde d'émission (IR, Eyesafe, Uv, etc.), des régimes de fonctionnement (ns, fs, faible ou forte cadence) et des caractéristiques générales (masse, volume, coût) très variables. Pour les spectromètres on peut s'intéresser, liste non exhaustive, à la résolution, la dynamique, la stabilité, les temps de réponse et d'intégration et bien sûr le rapport performance/encombrement/coût.

Après un rappel des besoins et des capacités des dispositifs existants, seront présentées quelques pistes de réflexion sur les nouveaux choix technologiques intégrables dans de futurs systèmes d'analyse, qu'ils soient de types fixes, transportables ou portables [3]. Quelques exemples de systèmes proposés soit par les acteurs industriels traditionnels soit par de nouveaux entrants serviront à éclairer la diversité des solutions envisageables aujourd'hui.

## Références

1. J. El Haddad, L. Canioni, B. Bousquet, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 101, pp. 171-182, 2014
2. D. W. Hahn, N. Omenetto, PART I Appl. Spectrosc. **64**, 335A-366A (2010), PART II Appl. Spectrosc. **66**, 347-419 (2012)
3. J. Rakovsky, P. Cermak, **O. Musset**, P. Veis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 101, pp. 269-287, 2014

# Conception, qualification et suivi d'un système LIBS

**N. COULON**\*, D. L'HERMITE, J-B. SIRVEN, J.-L. LACOUR, E. VORS, C. QUERE et T. VERCOUTER

*CEA, DEN, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.*

*\*[nadine.coulon@cea.fr](mailto:nadine.coulon@cea.fr)*

La LIBS est une technique très versatile que l'on peut mettre en œuvre, en principe, pour répondre à une grande diversité de problématiques analytiques, ce qui présente l'avantage de pouvoir adapter au mieux l'instrument au besoin visé. Cette multitude d'appareillages possibles peut cependant poser certaines difficultés pour rédiger un cahier des charges ou pour sélectionner les composants constitutifs du système LIBS. En vue de faciliter la tâche du futur acheteur ou concepteur, nous proposerons des critères de choix de ces différents composants pour des systèmes LIBS dédiés à des études R&D ou à des applications plus industrielles. La démarche de qualification à réception ainsi que celle du suivi de l'appareil seront ensuite décrites à travers des exemples de tests et de protocoles à suivre pour vérifier l'état de fonctionnement de l'instrument.

## **Références**

1. H. Fabre, Blanchin M-D. et C. Perrin, "Qualification de l'appareillage analytique", Techniques de l'ingénieur, SL290 (2008).
2. L'Hermite D. et Sirven J-B., "LIBS : spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser", Techniques de l'ingénieur, P2870 (2015).

# Approches de la quantification par LIBS

Vincent Motto-Ros<sup>1</sup>, Frédéric Pelascini<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>*Institut Lumière Matière, Université de Lyon, ILM UMR5306 CNRS, France*

<sup>2</sup>*CRITT Matériaux Alsace, Strasbourg, France*

*\*[f.pelascini@critt.fr](mailto:f.pelascini@critt.fr)*

Depuis les premières expériences LIBS par Brech et Cross, les succès de la LIBS comme méthode d'analyse élémentaire sont nombreux et n'ont plus à être démontrés. Nous pouvons la trouver sur de nombreux sites industriels où elle est utilisée pour des contrôles et des suivis de procédés, mais également dans des endroits très « exotiques » pouvant aller des sommets de cathédrales aux planètes lointaines, où elle généralement utilisée comme aide au diagnostic. Cependant, malgré ces avantages nombreux, cette technique peine toujours à s'établir comme une technique analytique de référence et il est encore rare de la trouver dans un laboratoire de chimie analytique. Ce constat assez négatif s'explique sans doute par ses performances « quantitatives », souvent considérées comme assez médiocres par les utilisateurs. Aujourd'hui cette tendance semble s'inverser grâce aux développements instrumentaux réalisés dans les laboratoires. Ces développements tendent à rendre cette technique plus stable et plus reproductible et ainsi améliorer ses performances analytiques.

Dans cette présentation je vais essayer, par quelques exemples, de faire un état des lieux de l'analyse quantitative en LIBS. Je commencerai par définir les caractéristiques d'une « bonne » méthode analytique avant de passer en revue quelques exemples intéressants de la littérature. Je terminerai en présentant plusieurs résultats<sup>1</sup> obtenu avec des systèmes développés récemment dans nos laboratoires<sup>2</sup>.

## Références :

<sup>1</sup> E. Negre, V. Motto-Ros, F. Pelascini, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015), 417-425.

<sup>2</sup> V. Motto-Ros, E. Negre, F. Pelascini *et al.*, *Spectrochim. Act. B* 92 (2014), 60-69.





<http://libs-france.com>

# Journées LIBS France 2015

## Résumés des posters



# Imagerie spectrale de plasma pour l'identification de plastiques

**E.Negre<sup>1,2</sup>, F.Pelascini<sup>1</sup>, V.Motto-Ros<sup>2</sup> and J.Yu<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> CRITT Matériaux Alsace, 19 rue de St Junien, 67305 Schiltigheim, France

<sup>2</sup> Institut Lumière Matière (ILM), UMR5306 Université Lyon 1-CNRS

Université de Lyon, 69622 Villeurbanne cedex, France

[erwan.negre@etu.univ-lyon1.fr](mailto:erwan.negre@etu.univ-lyon1.fr)

**MOTS CLES :** Discrimination des plastiques, imagerie spectrale

La spectroscopie de plasma induit par Laser (LIBS) est une technique adaptée pour fournir des analyses directes et rapides et ne nécessitant pas, ou quasiment pas, de préparation des échantillons. Cela permet en particulier la cartographie rapide d'échantillons organiques, par exemple pour la détection d'explosifs ou le recyclage des déchets plastiques<sup>1,2</sup>. Un concept dérivé de la LIBS a été développé sous la forme d'imagerie spectroscopique différentielle. Nos récents travaux ont montré l'efficacité de cette technique innovante pour la discrimination des plastiques en étudiant l'émission des molécules de C2 et CN<sup>3</sup>. En effet, il a été démontré que la distribution spatio-temporelle de ces espèces est directement corrélée à la structure même du polymère étudié.

Dans le travail présenté ici, la discrimination des plastiques est étudiée dans un premier temps pour 3 familles de polymères purs : polyéthylène (PE), polyoxyméthylène (POM) et polystyrène (PS), dont les images spectroscopiques respectives sont montrées en figure 1. Pour pouvoir appliquer cette méthode aux flux de plastiques réels, il est important d'observer la robustesse de cette identification dans le cas de polymères chargés avec les additifs couramment employés dans l'élaboration des plastiques. Dans notre cas, du graphite a été mélangé aux polymères purs dans une proportion allant de quelques ppm à plusieurs %. Le comportement spatio-temporel des molécules ainsi que leurs intensités ont été suivis.

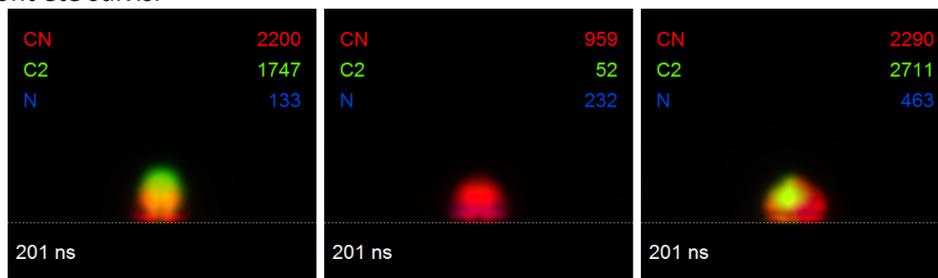


Figure 1. Images spectroscopiques des plasmas issus de PE, POM et PS pur, montrant les différentes distributions des espèces moléculaires, pour un délai de 201ns après le pulse laser.

## Références :

- <sup>1</sup> J. Serrano, J. Moros, C. Sanchez, J. Macias and J.J. Laserna, *Analytica Chimica Acta* 806 (2014) 107-116.
- <sup>2</sup> S. Barbier, S. Perrier, P. Freyermuth, D. Perrin, B. Gallard and N. Gilon, *Spectro Chimica Acta Part B* 88 (2013) 167-173.
- <sup>3</sup> S. Grégoire, V. Motto-Ros, Q.L. Ma, W.Q. Lei, X.C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle and J. Yu, *Spectrochimica Acta Part B* 74-75 (2012) 31-37.

# Imagerie 3D de tissus biologiques

Y. Gimenez<sup>1</sup>, L. Sancey<sup>1</sup>, B. Busser<sup>1</sup>, F. Pelascini<sup>2</sup>, F. Trichard<sup>1</sup>,  
G. Panczer<sup>1</sup>, P. Dugourd<sup>1</sup>, O. Tillement<sup>1</sup>, V. Motto-Ros<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Institut Lumière Matière, Université de Lyon, ILM UMR5306 CNRS, France

<sup>2</sup>CRITT Matériaux Alsace, Strasbourg, France

\*[vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr](mailto:vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr)

Nous avons récemment démontré que la technique LIBS présentait un potentiel très attractif pour l'imagerie élémentaire de tissus biologiques<sup>1,2</sup>. Comparée aux techniques généralement utilisées pour ce type d'analyse, telles que la  $\mu$ XRF (Micro fluorescence à Rayons X synchrotron) ou l'ablation laser ICP-MS (spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif), cette approche est à la fois plus simple à mettre en œuvre, entièrement compatible avec la microscopie optique et beaucoup plus rapide. Actuellement démontré avec des vitesses d'acquisition de 10 à 20 pixels par seconde, elle pourrait assez facilement atteindre des cadences supérieures à 100 Hz, et devenir ainsi 100 fois plus rapide que les méthodes plus classiques souvent limitées au Hz. Cette haute cadence d'acquisition est un atout fort de la LIBS car l'imagerie élémentaire 3D d'organes devient possible à des résolutions proches de l'échelle cellulaire ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) et ce dans un temps d'analyse raisonnable.

Dans cette présentation, nous proposons une nouvelle méthodologie d'imagerie élémentaire 3D appliquée aux tissus biologiques. Ce travail a été réalisé sur des reins de rongeurs avec l'objectif de déterminer la distribution à l'échelle de l'organe et en 3 dimensions de nanoparticules à base de gadolinium, préalablement injectées par voie intraveineuse. Ces nanoparticules, de quelques nm de diamètre, sont éliminées par le rein et l'étude de leur bio-distribution rénale est primordiale pour évaluer leur toxicité. Nous présenterons les résultats obtenus en insistant à la fois sur les protocoles expérimentaux et sur les méthodologies de reconstruction d'images utilisées (Fig.1).

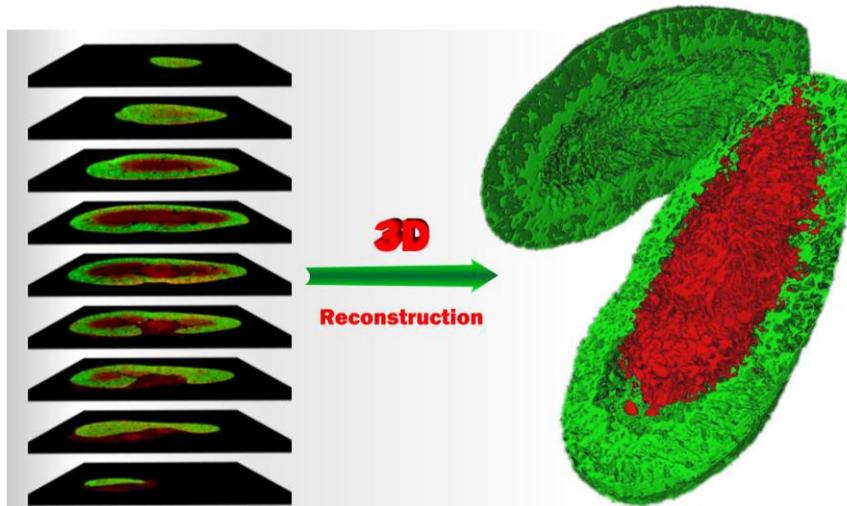


Figure 1 : Principe de la reconstruction 3D d'images LIBS multi-élémentaire.

## Références

<sup>1</sup> L. Sancey *et al.*, *Nature Scientific Reports* 4 (2014), 6065.

<sup>2</sup> L. Sancey *et al.*, *ACS Nano* 9 (2015), 2477.

# Rare earth elements quantification in Mg alloys

S. Veis<sup>1,2</sup>, J.Plavčan<sup>1</sup>, M.Hornáčková<sup>1</sup>, P. Doležal<sup>2</sup>, P. Veis<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Comenius University in Bratislava, Faculty of Math., Phys. and Informatics, Mlynska dol. F2,  
842 48 Bratislava, Slovakia

<sup>2</sup>Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Material Science and  
Engineering, Technická 2896/2, 616 69 Brno, Czech Republic

\*[pavel.veis@fmph.uniba.sk](mailto:pavel.veis@fmph.uniba.sk)

**KEY WORDS:** Mg alloys, ZE41, REE, La, Ce, Nd, CF-LIBS

Mg alloys are widely used in automotive and space industry due to their low specific mass and good mechanical properties. Alloying them with different rare earth elements (REE) can, increase structure homogeneity, corrosion resistance and mechanical properties (e.g. creep resistance). The research of biodegradable Mg alloys with addition of La, Ce and Nd for implants proved their effect on corrosion resistance<sup>1</sup>. Recently LIBS spectroscopy was used for the identification<sup>2</sup>, detection<sup>3</sup> and quantification<sup>4</sup> of REE's content in different samples.

In our experiment plasma was generated by Nd:YAG laser operating at 532 nm. The measured spectra were recorded by two spectrometers: broadband Mechelle spectrometer (230 nm – 975 nm, Andor Technology) equipped with iCCD camera (iStar DH743, Andor Technology) and a high resolution THR 1500 spectrometer (JobinYvon), coupled with the iCCD camera (iStar DH740, Andor Technology) for the separation of closed REE's spectral lines. The measurements were taken under open air atmosphere at atmospheric pressures. The spectra were recorded in different gate delays (200 ns, 500 ns, 1 μs, 2 μs, 5 μs and 7 μs). Gate width was always set to the same value as the gate delay. Electron density was determined using Stark broadening of H alpha spectral line at 656.23 nm and the electron temperature from Saha-Boltzmann plot of Zr I-II spectral lines. We measured the elemental composition of ZE41 Mg alloy. The average content of Mg, Zr, Zn and REE's (La, Ce, Nd...) was determined using CF LIBS method by scanning accumulations over the sample surface. For the CF LIBS quantification the multiple Mg I-II, Zn I, Zr I-II, La II, Ce II and Nd II lines were used.

**Acknowledgement:** The authors thank for financial support from the Scientific Grant Agency of the Slovak Republic (VEGA) under the contract No. 1/0925/14 and Slovak Research and Development Agency under the No. DO7RP-0021-12 and also project 7AMB14SK080 by the Ministry of Education, Youths and Sports of the Czech Republic.

## References

1. E. Willbold, X. Gu, D. Albert, K. Kalla, K. Bobe, M. Brauneis, C. Janning, J. Nellesen, W. Czayka et al.: Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum, neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium. *Acta Biomaterialia*, 11 (2015) 554-562.
2. K.M. Abedin, A.F.M.Y. Haider, M.A. Rony, Z.H. Khan : Identification of multiple rare earth and associated elements in raw monazite sands by LIBS, *Optics & Laser Technology* 43 (2011) 45–49.
3. M. Hornackova, J. Plavan, S. Veis, P. Dolezal, P. Veis: Rare Earth Elements Detection in Mg-alloys by LIBS, 8-th int. conf. LIBS, Beijing, 2014, P-147.
4. M. Martin: Quantification of Rare Earth Elements using LIBS, invited contribution, 8-th int. conf. LIBS, Beijing, 2014.

# Technique LIBS sur le rover Curiosity : test de calibrations par la méthode univariée

V. Payré<sup>1,\*</sup>, C. Fabre<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Géoressources, Nancy, France

*\*GeoRessources, Bvd des Aiguillettes, Campus des Sciences, BP70239, F-54500 Vandoeuvre les Nancy, France, valerie.payre@univ-lorraine.fr*

Le rover Curiosity a atterri sur Mars, dans le cratère de Gale le 6 Août 2012. Depuis, il s'est déplacé de plus de 11km et a investigué des environnements géologiques variés. L'instrument ChemCam [1,2] est le premier outil à utiliser la technique de Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) sur cette planète, pour l'accès à la composition élémentaire des roches et sols rencontrés. Ce laser permet d'obtenir des spectres d'émission par acquisition de l'émission lumineuse optique produite par le plasma à une distance comprise entre 2 et 7 mètres. Ces spectres sont ensuite traités et normalisés [3]. Une caméra à très haute résolution appelée RMI (Remote Micro Imager) permet de contextualiser en image les points d'analyse LIBS. Aujourd'hui, plus de 177 000 spectres accompagnés de 3300 images RMI ont été acquis sur plus de 400 cibles martiennes.

Afin de quantifier la teneur en éléments majeurs des différentes cibles, plusieurs méthodes ont déjà été explorées : l'algorithme Partial Least Squares (PLS) qui interpolent les compositions à partir d'une base de données (66 standards analysés par le LIBS de ChemCam avant le décollage) [4], l'Independent Component Analysis (ICA) qui se base sur le même jeu de données [5], et la méthode univariée [6] décrite ici, qui utilise les dix standards à bord du rover (ChemCam Calibration Targets, CCCTs). Cette technique consiste à mesurer l'aire sous un pic LIBS spécifique à un élément majeur, et qui interfère peu avec les autres atomes ou molécules présents dans le plasma. Une courbe de calibration est établie en utilisant les compositions élémentaires des CCCTs en fonction des aires d'émission relatives à chaque élément. Pour se faire, une fonction Lorentzienne est utilisée afin de fitter au mieux les pics du spectre martien. En cas d'interférence avec un ou plusieurs autre(s) élément(s), une déconvolution de pic est réalisée. L'intensité et la largeur à mi-hauteur (FWHM) sont ainsi calculées et l'aire peut être déduite.

Les compositions géochimiques en éléments majeurs de toutes les cibles martiennes ont ainsi été calculées via l'univarié. Afin de vérifier leurs exactitudes, elles sont comparées à des cibles martiennes particulières dont nous pouvons contraindre au mieux la gamme de composition via les RMIs (plagioclases, orthoses, veines de sulfate de calcium, oxydes de fer et de titane). De plus, les tendances géologiques entre différents éléments tels que Al et Si, sont utilisées pour mettre en avant de possibles compositions aberrantes.

## Références

1. S. Maurice, R. C. Wiens, M. Saccoccio, B. Barraclough, O. Gasnault, O. Forni, ... & E. Miller, *Space science reviews*, 170(1-4) (2012) 95-166.
2. R. C. Wiens, S. Maurice, B. Barraclough, M. Saccoccio, W. C. Barkley, J. F. Bell III, ... & C. McKay, *Space science reviews*, 170(1-4) (2012) 167-227.
3. R. C. Wiens, S. Maurice, J. Lasue, O. Forni, R. B. Anderson, S. M. Clegg, ... & D. Vaniman, *Spec. Chem. Acta B*, 82 (2013) 1-27.
4. S. M. Clegg, E. Sklute, M. D. Dyar, J. E. Barefield & R. C. Wiens, *Spec. Chem. Acta B*, 64(1) (2009) 79-88.
5. O. Forni, S. Maurice, O. Gasnault, R. C. Wiens, A. Cousin, S. M. Clegg, ... & J. Lasue, *Spec. Chem. Acta B*, 86 (2013) 31-41.
6. C. Fabre, A. Cousin, R. C. Wiens, A. Ollila, O. Gasnault, S. Maurice, ... & N. Melikechi, *Spec. Chem. Acta B*, 99 (2014) 34-51.

# Analyse en ligne de la composition de la fonte liquide dans la rigole du haut-fourneau

**G. Monfort<sup>1\*</sup>, L. Bellavia<sup>1</sup>, M. Tonteling<sup>2</sup>, C. Ojeda<sup>1</sup>, O. Anseau<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>CRM Group, Liège (Belgique)

<sup>1</sup>TMT - Tapping Measuring Technology, Luxembourg (Grand-Duché de Luxembourg)

<sup>\*</sup>CRM Group, Avenue du Bois Saint Jean, 21 - B4000 LIEGE (Belgique)

Ce poster résume les développements entrepris par le CRM Group, avec le support d'ArcelorMittal et Tata Steel, pour déterminer la composition de la fonte liquide directement dans la rigole du haut-fourneau.

Le but de ces analyses est d'optimiser la qualité de la production malgré une variabilité de plus en plus grande des matières premières utilisées dans le haut-fourneau. Pour ce faire, il est essentiel de garantir un suivi aussi fréquent et précis que possible de la composition de la fonte. En particulier, la teneur en silicium est un indicateur important parce qu'elle est liée à la température interne du creuset dont le contrôle permet à la fois d'économiser de l'énergie, d'assurer la constance de la qualité et d'éviter des incidents coûteux.

D'un point de vue analytique, la détermination quantitative de cette teneur en silicium en sortie du haut-fourneau constitue un véritable défi, vu les conditions de température (1500°C), l'environnement poussiéreux et les concentrations relativement faibles à mesurer (entre 0.1 et 0.9%). Pour arriver à ce but, un système de mesure basé sur la LIBS a été mis au point. Si cette technique a déjà été utilisée pour l'analyse de métaux fondus [1-4], elle n'avait pas encore, à notre connaissance, été testée à des températures de 1500°C, en environnement industriel et pendant des périodes prolongées.

Le poster présente les différentes étapes du développement, depuis les tests de laboratoire jusqu'au prototype industriel en passant par les essais au stade pilote. Le travail en commun avec la société TMT en vue de la mise au point d'un système commercial est également abordé. Les difficultés rencontrées, au niveau de l'optique, de la gestion des poussières et de la température ainsi que les contraintes analytiques sont exposées en parallèle avec les solutions originales qui y ont été apportées.

## Références

1. E. Baril, L. St.-Onge, M. Sabsabi and J. M. Lucas, "Novel Method for On-Line Chemical Analysis of Continuous Galvanizing Baths", Galvatech Conference Proceedings, 2004
2. J. Gruber, J. Heitz, H. Strasser, D. Bauerle and N. Ramaseder, "Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy", Spectrochim. Acta Part B, 56, (2001), 685-693.
3. C. Aragon, J. Aguilera and J. Campos, "Determination of carbon content in molten steel using laser-induced breakdown spectroscopy", Applied Spectroscopy, vol. 47, pp. 606-608, 1993.
4. L. X. Sun, H. B. Yu and Y. Xin, "On-Line Monitoring of Molten Steel Compositions by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," Chinese Journal of Lasers, Vol. 38, No. 9, 2011, Article ID: 091500

# Détection de claquages produits par laser (LIBD) pour la caractérisation de nanoparticules en suspension

**J.-B. Sirven<sup>1,\*</sup>, P. Mariet<sup>1</sup>, A. Détruit<sup>1</sup>, J.-L. Lacour<sup>1</sup>, T. Vercouter<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> CEA, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex

<sup>\*</sup>[jean-baptiste.sirven@cea.fr](mailto:jean-baptiste.sirven@cea.fr)

La technique LIBD (laser-induced breakdown detection) a été mise au point dans les années 90 dans le but de détecter et caractériser des nanoparticules en suspension dans un liquide. Elle consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel dans le milieu et à détecter les claquages sur les particules soit par voie acoustique, soit par voie optique. Dans le premier cas, on détermine la probabilité de claquage en fonction de l'énergie de l'impulsion. Le seuil et la pente de la courbe en S ainsi obtenue permettent d'obtenir la taille et la concentration moyenne des particules. Dans le deuxième cas, on fixe l'énergie de l'impulsion et on image le volume focal en accumulant un certain nombre de tirs laser. La distribution des claquages dans l'axe de propagation du laser permet également de déterminer la taille et la concentration moyenne des particules.

La LIBD a plusieurs avantages essentiels par rapport aux techniques conventionnelles de caractérisation de nanoparticules en suspension, notamment celles basées sur la diffusion de lumière ou sur la microscopie électronique : elle est rapide, elle permet de détecter des nanoparticules individuelles jusqu'à des tailles inférieures à 10 nm et en très faible teneur, et on peut la mettre en œuvre in situ. Elle permet donc de caractériser des suspensions de colloïdes environnementaux, de particules manufacturées, ou encore de déterminer précisément l'initiation de mécanismes de précipitation. Ces différents domaines ouvrent la voie à des applications innovantes notamment dans le secteur de la chimie en milieu nucléaire.

Un montage de LIBD a été mis en place au laboratoire. Son pilotage a été réalisé sous LabView, en mode de détection acoustique et optique. Les premiers résultats expérimentaux seront présentés, obtenus sur des suspensions de nanoparticules de polystyrène.

# La méthode LIBS appliquée au développement d'un système analytique K-Ar pour la datation in situ de roches à la surface de Mars

F. Cattani<sup>1</sup> - P-Y Gillot<sup>2</sup> – D. Devismes<sup>3</sup> – F. Rocard<sup>4</sup> - J-C Lefevre<sup>5</sup> – C. Boukari<sup>6</sup>

Laboratoire GEOPS, Université Paris Sud<sup>1,2,6</sup> - NASA Marshall Space Flight<sup>3</sup>

Center CNES (Paris, France)<sup>4</sup> - Université Lyon 2<sup>5</sup>

[fanny.cattani@u-psud.fr](mailto:fanny.cattani@u-psud.fr)

Inactive depuis 2 Ga, Mars est un terrain propice à l'observation d'anciennes formations géologiques (de 4.5 à 2.5 Ga) ce qui n'est pas le cas sur Terre. Actuellement, la datation de la surface de Mars est contrainte par une méthode de datation relative basée sur le comptage des cratères d'impact ; cette chronologie est relative et nécessite d'être calibrée grâce à des âges acquis par des méthodes de datation absolue. Notre projet propose de développer un système de datation *in situ* des roches de Mars qui permettrait cette calibration et favoriserait la compréhension de l'activité géologique de Mars. Pour cela, la méthode K-Ar s'avère être la plus adaptée. En effet, la mésostase vitreuse et les minéraux des roches volcaniques de la surface de Mars pourraient être datés en dosant la quantité d'Ar accumulée et la teneur en K, à condition de quantifier la masse d'échantillon dont ils ont été extraits.

Pour cette étude, une expérimentation systématique sur des analogues terrestres sera réalisée pour déterminer les conditions d'analyses et les capacités de mesure de datation sur les roches et les minéraux qu'il est possible de rencontrer à la surface Mars (conditions optimales de mesure, les volumes ablatés et la fiabilité de mesures de datation).

Dans le cadre d'un programme de recherche CNES-CNRS, le laboratoire GEOPS a développé une installation basée sur l'ablation laser permettant de vaporiser un volume reproductible de roche ou de minéral et d'en doser le K par mesure LIBS et l'Ar par spectrométrie de masse quadripolaire.

Actuellement les résultats obtenus par la LIBS [1], sont contraints par la limite de quantification (LQ) de la machine. Il est à noter que les basaltes martiens présentent des teneurs en %K comprises entre 0.3-0.4%. Cela met en évidence la difficulté de la détection LIBS du K à la surface de Mars sachant que la LQ de notre machine est actuellement de 0.6%K. La mesure du %K pourrait s'effectuer sous atmosphère martienne [2] ce qui permettrait d'obtenir des quantifications de meilleure qualité et des LQ plus basses que celles du protocole actuel.

La technique LIBS, en parallèle du dosage de la teneur en K des échantillons, pourrait être utilisée pour mesurer la masse ablatée lors des expérimentations de datation. En effet, il semblerait que le volume ablaté soit fortement corrélé à l'intensité du continuum détectée par la LIBS. Cette corrélation donne une estimation de volume dont l'incertitude est inférieure à 15% [3,4]. Cette méthode peut être testée et calibrée en comparaison des volumes des cratères d'ablation mesurés par profilomètre (microscope CCD ou interféromètre).

## Références

1. Devismes D., Gillot P-Y, Lefevre J-C, Chiavassa F. "A new k-ar development for in situ geochronology on the surface of mars: calibration and first results." AGU fall meeting (2012).
2. Farley K.A., Hurowitz J.A., Asimow P.D., Jacobson N.S., Cartwright J.A. "A double-spike method for K-Ar measurement: A technique for high precision in situ dating on Mars and other planetary surfaces." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 110, 1–12, (2013).
3. Devismes D., Cohen A., Gillot P-Y "Developing a relationship between libs ablation and pit volume for in situ dating of geologic samples." 46th Lunar and Planetary Science Conference, The Woodlands, Texas (2015).
4. Lazik V., Barbini R., Colao F., Fantoni R., Palucci A. "Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments." *Spectrochimica acta part B*, 56(6), 807-820, (2001).

# Analyse du phosphate du Maroc par la spectroscopie sur plasma induit par laser

S. FARRES, L. SRATA, F. FETHI et H. CHATEI

*Laboratoire de Physique de la Matière et de Rayonnements (LPMR), Université Mohamed Premier, Faculté des Sciences, BP : 6000, Oujda, Maroc*

*fethi.fouad@yahoo.fr et chateihassan@yahoo.fr*

La spectroscopie sur plasma induit par laser (LIPS), aussi appelée LIBS (Laser Induced breakdown Spectroscopy) s'est beaucoup développée ces dernières années grâce au développement des sources lasers de fortes puissances ainsi que des spectrophotomètres compacts et sensibles. Vu l'efficacité de cette technique et sa rapidité par rapport aux autres techniques d'analyses classiques, elle intéresse un grand nombre de chercheurs et d'industriels dans différents domaines. Dans ce travail, nous nous intéressons à l'analyse par LIBS de certains échantillons solides, notamment les phosphates du Maroc. Le laser utilisé est un YAG (532 nm) impulsionnel (10 Hz), de largeur à mi hauteur 4 ns, délivrant une puissance moyenne de 1,82 Watt. L'émission du plasma est collectée par une fibre optique puis dispersée par un spectrophotomètre dans la gamme spectrale 200 - 1100 nm. Les spectres obtenus ont révélé les éléments chimiques comme : Ca, Na, K, P, Cr et Cd. Nous avons aussi exploité ces données spectrales pour déterminer la température  $T_e$  et la densité  $N_e$  du plasma.

Cette technique d'analyse qui est simple, non polluante, utilisée en temps réel et in situ peut être intéressante pour l'Office Chérifienne du Phosphate (OCP) afin de détecter des éléments chimiques traces dans les phosphates.

# Analyse de verres optiques par mesures LIBS autocalibrées

C. Gerhard<sup>1</sup>, J. Hermann<sup>2\*</sup>, T. Sarnet<sup>2</sup>, L. Loewenthal<sup>1</sup>, E. Axente<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Labor für Laser- und Plasmatechnologie, Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst, Von-Ossietzky-Straße 99, 37085 Göttingen, Allemagne

<sup>2</sup>LP3, Aix-Marseille Université – CNRS, Case 917, 163 av. de Luminy, 13288 Marseille

<sup>3</sup>Laser-Surface-Plasma Interactions Laboratory, NILPRP, Măgurele, Romania

\*[hermann@lp3.univ-mrs.fr](mailto:hermann@lp3.univ-mrs.fr)

Les verres optiques sont des matériaux complexes avec une large variété de compositions chimiques. Typiquement composés d'un nombre élevé d'éléments, les verres de ce genre sont caractérisés par de larges variations d'éléments majeurs et mineurs ce qui rend leur analyse particulièrement difficile. Comparée à l'analyse des métaux, la performance analytique obtenue sur des verres est généralement plus faible [1]. L'étalonnage des mesures se heurtent souvent à la difficulté de trouver des étalons de composition adéquate, dû à la grande variété des verres optiques existants [2].

Récemment, l'analyse des verres par technique LIBS a suscité un intérêt grandissant dans de nombreux domaines d'applications tel le contrôle industriel (par exemple de la masse fondue de verre), le recyclage des matériaux, la conservation d'œuvre d'art, la recherche forensique [3]. La plupart de ces applications ne nécessite pas une grande précision de mesure et l'analyse LIBS prend l'avantage de ses caractéristiques uniques : mesure en temps réel, *in situ*, quasiment non destructive et sans nécessité de préparation de l'échantillon.

Cependant, l'analyse LIBS est particulièrement sensible aux effets de matrice et nécessite un étalonnage à l'aide de matériaux références dont la composition élémentaire est proche de l'échantillon à analyser. Pour remédier aux difficultés d'étalonnage, des méthodes d'analyse LIBS « autocalibrées » ont été proposées [4]. Basée sur la modélisation du plasma d'ablation laser, la composition élémentaire est déduite de la comparaison du spectre d'émission mesuré au spectre calculé à partir du modèle. Dans la présente étude nous évaluons les possibilités à analyser différents verres optiques par technique LIBS autocalibrée. Les compositions obtenues sont comparées à celles mesurées par techniques XPS et EDX [5].

## Références

1. V. S. Burakov, V. V. Kiris, P. A. Naumenkov, S. N. Raikov, J. Appl. Spectrosc. 71 (2004) 740-746.
2. J. I. Yun, R. Klenze, J. I. Kim, Appl. Spectrosc. 56 (2002) 437-448.
3. X. Wang, V. Motto-Ros, G. Panczer, D. De Ligny, J. Yu, J. M. Benoit, J. L. Dussossoy, S. Peugot, Spectrochim. Acta B (2013) 139-146.
4. A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, Appl. Spectrosc. 53 (1999) 960-964.
5. C. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C.R. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis, W. Viöl, Spectrochim. Acta B 101 (2014) 32-45.

# Caractérisation expérimentale de la dynamique d'excitation d'un plasma de Tungstène induit par un laser picoseconde

B. Pérès<sup>1,\*</sup>, V. Morel<sup>1</sup>, A. Bultel<sup>1</sup> and C. Grisolia<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CORIA, UMR 6614, Normandie Université, CNRS, Université et INSA de Rouen,  
76800 St-Etienne du Rouvray, France

<sup>2</sup>CEA, IRFM, 13108 Saint-Paul-lez-Durance, France

[\\*peresb@coria.fr](mailto:*peresb@coria.fr)

La fusion nucléaire est une des futures ressources énergétiques envisagées pour remplacer les énergies fossiles. Le principe consiste à créer et confiner un plasma de deutérium-tritium à une température suffisante (plusieurs dizaines de keV) pour générer des réactions de fusion. Les matériaux constituant la paroi interne de la chambre du réacteur sont soumis à des conditions extrêmes sous lesquelles leur structure et leur composition sont susceptibles d'être modifiées. Pour des raisons de sécurité, il est nécessaire de savoir quelle quantité de deutérium (et donc de tritium) sera déposée sur la paroi. Les dernières estimations pour ITER fixent une limite maximale de rétention à 750 g de tritium.

Les techniques d'analyses conventionnellement utilisées telles que la NRA (Nuclear Radiation Analysis) ou la SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) (1) ne peuvent pas être mise en oeuvre sous vide et (2) requièrent la préparation d'échantillons. La technique LIBS peut palier ces deux problèmes et être utilisée in-situ. Cependant, la détection des éléments légers (deux premières lignes du tableau périodique) reste difficile avec la technique LIBS [1]. De tels éléments diffusent plus rapidement du plasma. En conséquence, ils doivent être observés dès les premiers instants de formation du plasma. Le choix de privilégier l'utilisation des impulsions picosecondes aux impulsions nanosecondes découle de cette nécessaire observation. En effet, les impulsions picosecondes semblent plus adaptées car elles présentent (1) des effets thermiques plus faibles et (2) un fond continu moins intense dans les premiers temps après la création du plasma [2]. De plus, la profondeur d'ablation moyenne est plus faible, très inférieure au micromètre, ce qui correspond généralement à l'ordre de grandeur de l'épaisseur d'implantation des éléments légers recherchés.

L'utilisation de la LIBS pour une analyse quantitative in-situ, sans préparation d'échantillon, nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques du plasma. L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL) est indispensable pour accéder à la composition de l'échantillon. L'hypothèse de l'ETL peut être validée par la caractérisation de l'état d'excitation du plasma, qui s'obtient par l'établissement des graphiques de Saha-Boltzmann. Ainsi il paraît crucial d'étudier la dynamique d'excitation du plasma de tungstène pour accéder à la proportion de tungstène et de deutérium dans le cas d'une paroi en tungstène de réacteur de fusion.

Les dernières mesures de la plateforme LIBS du laboratoire CORIA [3] ont été effectuées dans le but de caractériser temporellement des plasmas de tungstène induits par des impulsions picosecondes par cette même méthode. Le suivi temporel de 36 raies atomiques (WI) de longueur d'onde comprise entre 450 et 650 nm, permet l'établissement de graphiques de Boltzmann dont est tirée la température d'excitation entre 150 ns et 1 $\mu$ s. Des mesures en imagerie ont également été effectuées pour quantifier l'expansion spatiale du plasma.

## Références

1. Khater M A 2013 Optics and Spectroscopy 115 pp 574-590
2. Sirven J-B, Bousquet B, Canioni L and Sarger L 2004 Spectrochim. Acta B 59 pp 1033-1039
3. B. Pérès & al, J. Phys.: Conf. Ser. 550 012047

# Images élémentaires de catalyseurs hétérogènes par spectroscopie de plasma induit par laser.

TRICHARD Florian<sup>1,\*</sup>, SORBIER Loïc<sup>2</sup>, LIENEMANN Charles-Philippe<sup>2</sup>, MOTTO-ROS Vincent<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ILM - UMR5306 UCBL – CNRS, 5 Rue de la Doua, 69622 Villeurbanne, France

<sup>2</sup>IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP3, 69360 Solaize, France

\*florian.trichard@univ-lyon1.fr, <http://ilm.univ-lyon1.fr/>

Dans le domaine de la pétrochimie, l'hydrogénation sélective est une étape clé au cours du raffinage afin de délivrer des matières premières de bonne qualité pour la synthèse des polymères. Les catalyseurs utilisés au cours de ce procédé sont généralement des catalyseurs de palladium métallique déposé en croute sur une bille d'alumine. Etant donné qu'il existe une forte corrélation entre l'épaisseur de la couche de palladium (Pd) et l'activité du catalyseur, il est important pour les industriels de la pétrochimie de caractériser la distribution de cet élément dans le catalyseur [1]. Cette caractérisation leur permet en effet de prédire et d'affiner leurs performances, toutefois, les exigences en termes de sensibilité et de résolution nécessitent généralement des équipements d'un haut niveau de complexité telle que la microsonde électronique.

Dans ce poster, nous démontrons la faisabilité d'utilisation de la spectroscopie de plasma induit par laser pour réaliser des images élémentaires de catalyseurs hétérogènes avec une sensibilité de l'ordre de quelques ppm avec une résolution pouvant aller jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ . Après avoir décrit le dispositif expérimental et la méthodologie d'analyse des données, nous nous concentrons sur l'analyse de catalyseurs hétérogènes Pd/Ag. Différentes images seront présentées avec un accent particulier sur les performances des images élémentaires obtenues et de leur comparaison avec celles obtenues sur les techniques classiques généralement utilisées pour ce type d'analyse. Nous allons démontrer que pour une telle application, la LIBS se distingue par sa facilité d'utilisation (analyse en conditions ambiantes), sa rapidité et sa compatibilité avec la microscopie optique classique. Ces résultats offrent un nouvel aperçu de l'utilisation de la LIBS comme technique d'imagerie multi-élémentaire appliquée à l'industrie pétrochimique.

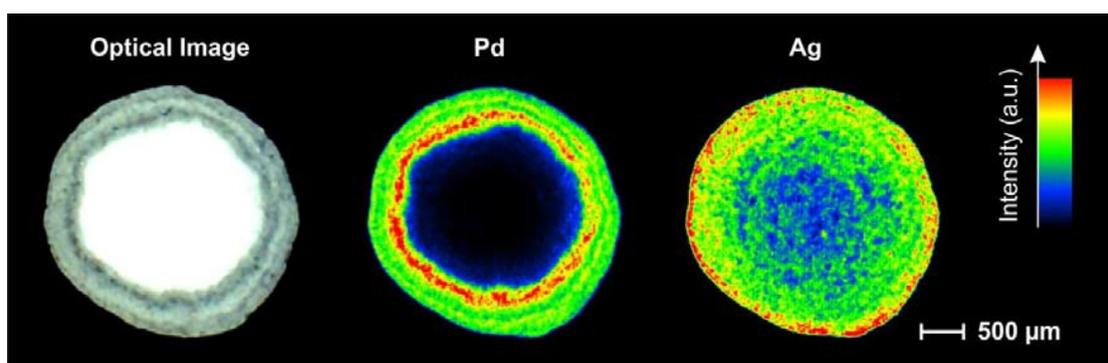


Figure 1 : Exemple d'images élémentaires d'une coupe d'un catalyseur hétérogène Pd/Ag (résolution 15  $\mu\text{m}$ , 200x200 pixels).

## Références :

1. L. Sorbier, A.S. Gay, A. Fécant et al., Mater. Sci. Eng. 32 (2012), 012023.

# Evaluation et optimisation de la robustesse d'une méthode d'analyse multivariée pour l'identification d'alliages par LIBS

**E. VORS** \*, K. TCHEPIDJIAN, J.-B. SIRVEN

*CEA, DEN, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.*

*\*evelyne.vors@cea.fr*

Cette étude, qui traite de l'utilisation de la spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser et la chimiométrie pour la classification et l'identification d'alliages, concerne plus particulièrement le problème de la robustesse du modèle. Un modèle de classification supervisée, SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy) a été calculé avec les spectres d'une base de données de 13 matériaux. Ces mesures ont ensuite été reproduites, sur les mêmes échantillons et avec le même instrument LIBS, huit mois après les mesures d'apprentissage : pendant cette période, des variations de conditions expérimentales sont intervenues (essentiellement dans l'énergie laser) et la robustesse du modèle est évaluée par le taux d'erreur de prédiction. L'optimisation des paramètres du modèle SIMCA, incluant les prétraitements des spectres [1] et la sélection de longueurs d'onde [2], a été ensuite effectuée avec un plan d'expérience et un taux d'erreur de prédiction de 0% (correspondant à une robustesse de 100%) a ainsi pu être atteint huit mois après les mesures d'apprentissage.

L'étude a été complétée par un test de la robustesse à long terme du modèle optimisé : deux ans et demi après l'apprentissage, des mesures ont été effectuées sur des échantillons de test avec le même instrument LIBS. Les performances des prédictions du modèle, même si elles sont légèrement dégradées après plus de deux ans, restent encore bonnes. La démarche d'optimisation utilisée permet donc de rendre un modèle multivarié très robuste sur une longue durée.

## **Références**

1. M. Zeaiter, J.-M. Roger, V. Bellon-Maurel. Trends Anal. Chem. 24 (2005) 437-445.
2. J.-B. Sirven, A. Pailloux, Y. M'Baye, N. Coulon, T. Alpettaz, S. Gossé. J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 451-459.

# Approches multivariées pour l'interprétation de l'évolution temporelle des spectres LIBS.

**M. El Rakwe<sup>1</sup>, D.N. Rutledge<sup>2</sup>, R. Saad<sup>1</sup>, D. L'Hermite<sup>1</sup>, G. Moutiers<sup>1</sup>, J.-B. Sirven<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> CEA, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

<sup>2</sup> AgroParisTech, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris, France.  
[maria.elrakwe@cea.fr](mailto:maria.elrakwe@cea.fr)

Le signal LIBS possède deux dimensions, spectrale et temporelle. Classiquement, le délai et la porte de mesure après le tir laser sont fixés pour les mesures spectroscopiques. Réciproquement, si l'on s'intéresse à la cinétique des espèces dans le plasma, on détermine un ensemble de raies d'émission, ce qui peut être une tâche difficile lorsque l'on a affaire à des spectres complexes<sup>1,2</sup>. Par conséquent, l'une de ces deux dimensions est généralement négligée. De ce fait, nous proposons une nouvelle approche d'exploitation simultanée des deux dimensions du signal LIBS en utilisant des méthodes multivariées innovantes.

L'évolution temporelle du signal LIBS d'un échantillon de métal pur a été mesurée entre 0,2 et 15  $\mu$ s après l'impulsion laser. Ces spectres résolus en temps ont été traités avec 3 méthodes chimiométriques : l'Analyse en Composantes Principales (ACP), l'Analyse en Composantes Indépendantes en champ moyen (MF-ICA) et la Résolution Multivariée de Courbes par régression des moindres carrés alternés (MCR-ALS). Ces méthodes décomposent les spectres expérimentaux en combinaison linéaire d'un petit nombre de composantes, typiquement 3 ou 4. L'observation des scores et des composantes fournit une interprétation physique de l'émission temporelle du plasma.

L'intérêt de cette approche a été démontré avec des spectres simples d'un échantillon d'aluminium pur, puis elle a été appliquée à des spectres beaucoup plus complexes de fer pur. Les résultats montrent que les contributions des espèces ioniques, neutres et moléculaires sont bien caractérisées, et leur dynamique temporelle peut être déterminée. Parmi les trois méthodes étudiées, nous avons montré que la technique MCR-ALS donne les résultats les plus directement interprétables.

Les méthodes chimiométriques sont des techniques très puissantes pour la description de l'évolution temporelle des spectres LIBS complexes et pour l'optimisation ensuite des paramètres temporels de la mesure. Ces perspectives seront discutées.

## Références :

<sup>1</sup>H.C. Liu, X.L. Mao, J.H. Yoo, R.E. Russo, Spectrochimica Acta Part B, 54(11) (1999) 1607-1624.

<sup>2</sup>W.Lei, V. Motto-Ros, M. Boueri, Q. Ma, D. Zhang, L. Zheng, H. Zeng, J.Yu, Spectrochimica Acta Part B 64 (2009) 891–898

# La LIBS au service du tri manuel des plastiques issus des déchets d'équipement électrique et électronique

**LEFORT Mathias<sup>1,\*</sup> GALLOU Guillaume<sup>2</sup>, BOUDOLEC Kevin<sup>2</sup>, ROBINO Sébastien<sup>2</sup>, PELASCINI Frédéric<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>CRITT Matériaux Alsace, 19 rue de Saint Junien, C.S. 80023, 67305 SCHILTIGHEIM

<sup>2</sup>IVEA, Centre scientifique d'Orsay, Bâtiment 503, 91400 ORSAY

\*[m.lefort@critt.fr](mailto:m.lefort@critt.fr)

De juin 2012 à fin décembre 2014, le projet WEEELIBS s'est tenu au sein du consortium CRITT Matériaux Alsace/IVEA. Ce projet LIFE+ (LIFE11-ENV-FR-762) avait pour objectif de démontrer qu'il était possible de doter les entreprises (notamment les PME) effectuant le traitement des Déchets d'Équipement Électrique et Électronique (DEEE) d'un appareil LIBS permettant de respecter la législation européenne et d'effectuer la séparation manuelle des plastiques issus des DEEE. La stratégie à long terme est d'augmenter la valorisation (autre qu'énergétique) des plastiques issus des DEEE via l'optimisation de leur séparation grâce à la technologie LIBS.

Fort d'une étude de faisabilité en laboratoire (projet PLASTILIBS ADEME) [1-2] réalisée en 2011, le défi du projet WEEELIBS a été de transférer ce savoir en situations industrielles faisant apparaître de nouvelles contraintes : coût, performance, maintenance réduite, condition d'utilisation drastique, temps d'analyse court permettant des cadences élevées... Après la construction et le test en laboratoire puis en atelier à température non contrôlée de 3 versions du démonstrateur (Fig 1), la dernière a été testée dans quatre sites de traitement DEEE différents (Fig 2) pendant une durée totale d'un mois entre mi-octobre et mi-novembre 2014.



Fig 1 : WEEELIBS V03



Fig 2 : WEEELIBS V03 sur site DEEE

Les retours d'expérience des tests en conditions réelles ont été très profitables et ont d'ores et déjà permis des améliorations. Les résultats obtenus sont très encourageants, avec par exemple une reconnaissance de 100% sur le PVC, le PP noir et gris, le PC. Le démonstrateur a permis de traiter un équivalent de 300 tonnes/mois de DEEE soit 50 tonnes/mois de plastiques triés.

## Références

1. S. Grégoire, M. Boudinet, F. Plascini, F. Surma, V. Detalle, Y. Holl, *Analytical and bioanalytical Chem.* 400–10 (2011) 3331–3340.
2. S. Grégoire, *Etude et optimisation de la méthode LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) pour l'identification de matériaux organiques appliquée au recyclage des plastiques et à la conservation du patrimoine.* Thèse de doctorat, Strasbourg (2013).