



Laser Induced Breakdown Spectroscopy  
La communauté LIBS de France

Livre des  
Résumés

Les 5 et 6 juin 2013  
Amphithéâtre Polytech  
Université Lyon 1, Villeurbanne

# Journée LIBS & Atelier Inter-Labo

Organisés par  
Institut Lumière Matière  
Institut des Sciences Analytiques  
UMR 5306 & 5280 CNRS – Université Lyon 1  
Parrainés par la Société Française d'Optique



Avec les soutiens d'Andor Technology, Bertin Technologies,  
CRITT Matériaux Alsace, Faculté des Sciences et Technologie - Université Lyon 1,  
Horiba Scientific, IVEA-Solution, Ocean Optics - IDIL, Pôle Optique Rhône-Alpes, et  
Quantel



Comité d'organisation des Journées LIBS 2013, Lyon  
Nicole Gilon, Gérard Panczer, Vincent Motto-Ros et Jin Yu

# Modular LIBS detection solutions



## Modular Time-Resolved Spectroscopy Solutions

### ICCD, Echelle and Czerny-Turner Spectrographs

- USB 2.0, ns/ $\mu$ s gated **iStar** Intensified CCD (ICCD) with on-board DDG and broadband Gen 2 and VIS-NIR Gen 3 photocathodes.
- **Mechelle 5000** broadband Echelle spectrograph with 200-975 nm simultaneous acquisition and resolution power  $>5,000$ .
- Modular Czerny-Turner **Shamrock** family, highly configurable motorized USB 2.0 spectrograph platforms.



"The Andor iStar ICCD detectors played a vital role in allowing us to develop this new mobile standoff detection system since their sensitivity allowed us to work with exceedingly low light levels. Furthermore, their refresh rates meant we could analyze spectral information at rates in excess of 10 Hz and, therefore, perform simultaneous Raman and LIBS Spectroscopy in real time".

Professor JJ Laserna, Professor of Chemistry, University of Malaga

## BERTIN TECHNOLOGIES, l'Innovation Technologique & Industrielle.

Depuis 1956, Bertin Technologies se consacre à relever les grands défis technologiques et industriels au côté de ses clients, étatiques ou privés, ou en investissant sur fonds propres dans des projets exigeants et audacieux.

En France comme à l'international, Bertin Technologies propose une offre qui couvre l'ensemble du cycle de l'innovation, depuis la Recherche & Développement jusqu'à l'industrialisation et la commercialisation.

- Conseil, études et expertise
- Développement de procédés, pilotes et prototypes
- Conception et fourniture de logiciels et produits à forte valeur ajoutée

Les savoir-faire pluridisciplinaires de ses 350 ingénieurs et experts techniques se déploient dans des secteurs de pointe :

- l'Energie & l'Environnement,
- la Défense & la Sécurité,
- la Pharma & les Sciences du Vivant,
- l'Aérospatial & les Industries.

### UNE SOCIÉTÉ DU GROUPE CNIM

Depuis janvier 2008, Bertin Technologies est une filiale du Groupe CNIM (coté à Euronext Paris, CA 2012 : 722,1 M€ ; 2 772 collaborateurs dans 15 pays) • [WWW.CNIM.COM](http://WWW.CNIM.COM)

### NOTRE OFFRE EN SPECTROSCOPIE

Fort de son expérience dans le domaine de la photonique, Bertin Technologies propose des solutions d'analyse chimique basées sur les technologies de spectroscopie laser :

LIBS spectroscopie de plasma induit par laser, LIF Fluorescence Induite par Laser, spectroscopie Raman et spectroscopie optique FTIR : Infra-rouge à transformée de fourier et Rayons X.

Les applications LIBS proposées concernent les secteurs de la Défense & Sécurité, l'Environnement et le Nucléaire.



Issu de 10 ans de recherche et développement dans le domaine, le système QUANTOM permet de répondre aux nouveaux enjeux de tri (polymères issus de DEEE), aux problématiques de détection de traces et d'identification de matériaux. Il se décline en versions de laboratoire, semi-automatique sur ligne de production, et système à façon d'analyse à distance ou d'analyse en ligne.

[WWW.BERTIN.FR](http://WWW.BERTIN.FR)

<http://www.youtube.com/user/bertintechnologies>

## Explore the future

### Molecular & Microanalysis

Raman Spectroscopy  
Fluorescence  
SPRi  
EDXRF

### Optical Spectroscopy

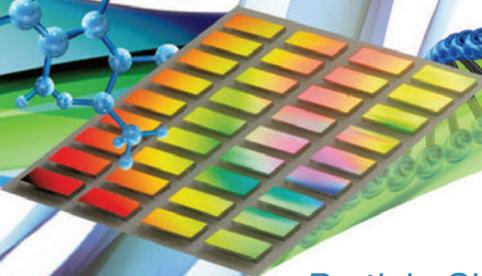
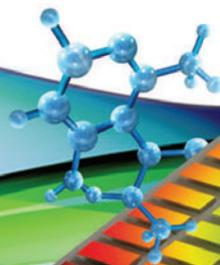
Diffraction Gratings  
Detectors  
OEM Spectrometers  
Monochromators

### Surface & Thin Film Characterization

Ellipsometry  
Cathodoluminescence  
GD-OES

### Elemental Analysis

ICP-OES  
C/S & O/N/H Analyzers  
S & Cl in Oil Analyzers



### Particle Characterization

Laser Diffraction  
Light Scattering

### Forensics

Light Sources  
Image Treatment Software

[www.horiba.com/scientific](http://www.horiba.com/scientific)  
[info.sci@horiba.com](mailto:info.sci@horiba.com)



## IVEA - Analyseurs LIBS



MobiLIBS III



Chambre solide

Chambre liquide

Les analyseurs IVEA utilisent une technologie innovante de Spectroscopie d'émission de plasma induite par laser (LIBS).

Cette technologie permet une visualisation qualitative et quantitative des éléments chimiques en temps réel sans préparation d'échantillon.

IVEA fabrique et commercialise 4 types d'analyseurs LIBS :

- **MobiLIBS** : Transportable et modulaire pour des analyses sur site et en laboratoires
- **RemoteLIBS** : Transportables pour analyse à distance
- **MEEP** : Micro expertise élémentaire
- **EasyLIBS** : Portable pour les mesures terrain

Conception modulaire pour une optimisation fine :

- De l'équipement : différentes options pour les systèmes LIBS afin d'adapter l'équipement en fonction de votre application.
- Des protocoles : Le logiciel AnaLIBS vous permet d'ajuster différents paramètres pour adapter les conditions de mesure à vos besoins.

## Avantages

Directe	Pas de préparation d'échantillon, prélèvements non nécessaires
Polyvalente	Tout type de matériaux (liquides, solides, gaz, aérosols, boues, conducteurs, isolants...)
Stratigraphique	Analyse en surface et en profondeur
Résolue Spatialement	Diamètre du cratère d'analyse pouvant être inférieur à 8 $\mu\text{m}$
Non-Destructive	Masse ablatée inférieure au $\mu\text{g}$
Multi-Elémentaire	Détecte tous les éléments, légers compris (H, Li...)
Sensible	Une LDD jusqu'à quelques dizaines de ppb dans les liquides
Rapide	Une mesure multi-élémentaire en quelques secondes voire moins pour les mesures mono-élémentaire
In-Situ	En laboratoire ou sur terrain, au contact ou à distance
Propre	Sans émission de gaz ni retraitement d'acide



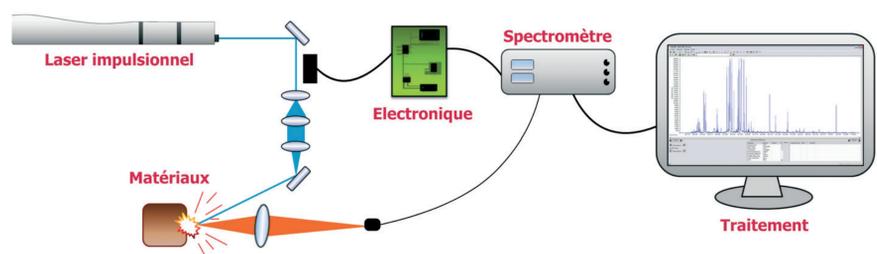
EasyLIBS



MEEP

## Principe

Un faisceau laser impulsionnel est focalisé sur le matériau à analyser pour créer un plasma. Celui-ci, d'abord très chaud, émet en se refroidissant un rayonnement lumineux caractéristique des éléments composant le matériau. Un système optique, couplé à un spectromètre, permet de collecter cette lumière et de l'analyser.





# LIBS

Quantel has the right laser for your application.

- 1064, 532, 355, 266 nm and 1.57  $\mu\text{m}$  available
- High focusability
- Portable and rugged lasers
- Complete energy range
- Double pulse option available

Poussières d'Étoiles - 06/13 - LIBS © IVEA



## A WIDE RANGE OF PULSED Nd:YAG LASERS - BY QUANTEL



Ultra & CFR



Brilliant EaZy



Twins BSL



Q-smart

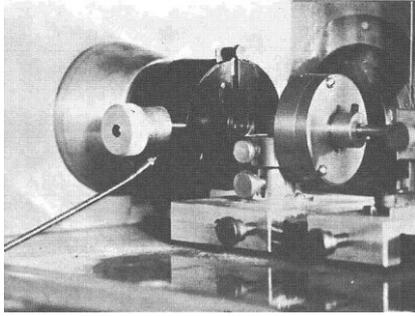
**Quantel - France**  
2 bis, avenue du Pacifique  
Z.A. de Courtaboeuf - BP 23 - 91941 Les Ulis Cedex - France  
Tel. +33 (0)1 69 29 17 00

[www.quantel-laser.com](http://www.quantel-laser.com) - [quantel@quantel.fr](mailto:quantel@quantel.fr)

**Quantel - USA**  
601 Haggerty Lane - Bozeman, MT 59715 - 2001 - USA  
Tel. +1 406 586 0131 / 1 877 QUANTEL

**Quantel GmbH - Germany**  
Worringer Str. 30 - 50668 Köln - Germany  
Tel. +49 (0) 221 / 677856750

1963

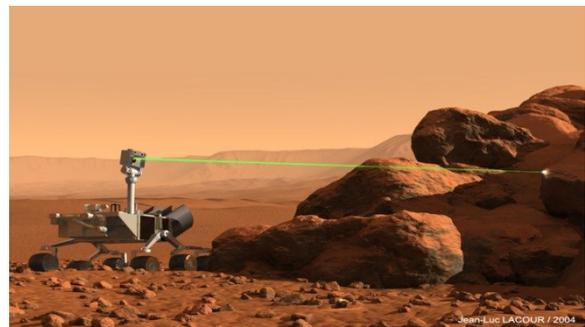


*En pointant le faisceau monochromatique (6943 Å) de forte énergie issu d'un laser sur des cibles de diverses natures et compositions, avec une durée de contact de l'ordre de 100  $\mu$ s, on a pu obtenir des spectre de raies très complets et atteindre des potentiels d'excitation de l'ordre de 18 eV, correspondants à des raies d'atome ionisé. On a également observé dans certains cas des spectres de bandes moléculaires.*

Jeannine Debras et Nicole Liodec

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Tome 257, N°22, pages 3336 – 3339 (1963)

2013



Et le futur ...

## Journée LIBS 2013

### Applications LIBS d'aujourd'hui et de demain

**9:00** Accueil petit-déjeuner, affichage des posters

**9:30** Ouverture et modérateur Jin Yu

**9:40** La mission martienne Curiosity : Un point sur les données ChemCam depuis l'atterrissage à ce jour..., **Cécile Fabre**, GeoRessources, Université de Lorraine

**10:20** Développements de la LIBS pour l'analyse en milieu nucléaire, **Patrick Mauchien**, CEA-Saclay

**10:40** Détection et mesures de nanoparticules par technique LIBS, **Christophe Dutouquet**, INERIS

**11:00** Pause-café, posters

Modérateur Jin Yu

**11:30** Chaîne de traitement des données ChemCam : du spectre brut à la quantification, **Olivier Forni**, IRAP, Université Paul Sabatier

**11:50** Analyse quantitative de verres par la technique laser-induced breakdown spectroscopy, **Frederic Pelascini**, CRITT Matériaux Alsace

**12:10** LIBS pour l'analyse en ligne : challenge et réalité, **Nicole Gilon**, ISA, Université Lyon 1

**12:30** Buffet autour des posters

Modérateur Vincent Motto-Ros

**14:00** Nouvelle stratégie analytique pour l'identification des matériaux organiques du patrimoine, **Vincent Detalle**, LRMH

**14:20** Applications biologiques de la LIBS : cartographie et quantification de nanoparticules dans des échantillons tissulaires biologiques, **Lucie Sancey**, ILM, Université Lyon 1

**14:40** Allumage et spectroscopie de plasma induit par laser (LI2PS) : applications à des chambres de combustion aéronautiques, **Laurent Zimmer**, Ecole centrale de Paris

**15:00** Modélisation du plasma d'ablation laser pour l'analyse élémentaire des matériaux, **Jörg Hermann**, LP3, Université Aix-Marseille

**15:20** Analyses LIBS de sols pollués, traitement des données par réseaux de neurones, **Josette El Haddad**, LOMA, Université Bordeaux 1

**15:40** Pause-café, posters

Modérateur Gérard Panczer

**16:00** Gem testing with LIBS: Detection of Be-diffusion in corundum and further applications, **Michael S. Krzemnicki**, Swiss Gemmological Institute SSEF

**16:20** Vers l'industrialisation de la technologie LIBS, **Amina Ismaël**, IVEA-Solution

**16:40** Développement de systèmes LIBS industriels dans les domaines de l'environnement et la défense, **François Brygo**, Bertin Technologies

**17:00** Les sources lasers "à façon" pour la LIBS, **Olivier Musset**, ICB, Université de Dijon

**17:20** Pause-café, posters

Session en hommage à la carrière scientifique de Patrick Mauchien

Modérateur Nicole Gilon

**17:30** From Opto-thermal spectroscopy to LIBS micro-analysis: a sparkling interaction with Patrick Mauchien, **Nicolo Omenetto**, University of Florida

**18:00** Patrick Mauchien : du GRAAL à Curiosity, une carrière dédiée au laser, **Jean-Michel Mermet**, Spectroscopy Forever

**18:30** La LIBS de la macro à la micro analyse, sur la Terre et au-delà, ou : la carrière de Patrick Mauchien à vol d'oiseaux, **Jean-Luc Lacour**, CEA, Saclay

**19:00** Départ pour restaurant

## Atelier de travail inter-labo

### Du plasma à l'analyse quantitative : les détails qui comptent

**8:30** Accueil petit-déjeuner

**9:00** Propriétés du plasma, influence des paramètres expérimentaux pour l'analyse quantitative par LIBS, **Jean-Baptiste Sirven**, CEA-Saclay  
Modérateur Jin Yu

**10:30** Pause-café, posters

**11:00** Collection et détection de l'émission du plasma, **Vincent Motto-Ros**, ILM, Université Lyon 1  
Modérateur Gérard Panczer

**12:30** Buffet autour des posters

**14:00** Traitement de spectres bruts, méthodes chimiométriques et analyse quantitative, **Bruno Bousquet**, LOMA, Université Bordeaux 1  
Modérateur Nicole Gilon

**15:30** Pause-café, posters

**16:00** Diagnostic du plasma, simulation de spectres, CF-LIBS et bases de données, **Jörg Hermann**, LP3, Université Aix-Marseille  
Modérateur Jin Yu

**17:30** Clôture, Jin Yu

# Journée LIBS

## Résumés des présentations invitées



# La mission martienne Curiosity : Un point sur les données ChemCam depuis l'atterrissage à ce jour ...

C. Fabre<sup>1\*</sup>, S. Maurice<sup>2</sup>, O. Forni<sup>2</sup>, A. Cousin<sup>3</sup>, N. Mangold<sup>4</sup>, O. Gasnault<sup>2</sup>, P.Y Meslin<sup>2</sup>, V. Sautter<sup>5</sup>, S. Lemouélic<sup>4</sup>, R. C. Wiens<sup>3</sup> & Equipe ChemCam

<sup>1</sup>CNRS, GeoRessources, Bvd des Aiguillettes, Campus des Sciences, BP70239, F-54500 Vandoeuvre les Nancy, France

<sup>2</sup>CNRS, IRAP, 9, av. Colonel Roche, BP 44346, F-31028, Toulouse cedex 4, France

<sup>3</sup>Chemical Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87544 USA

<sup>4</sup>CNRS, LPGN, 2 rue de la Houssinière, BP 92208, F-44322 Nantes cedex 3, France

5LMCM, MNHN, 57 rue Cuvier, CP52, 75005 Paris, France

\*[cecile.fabre@univ-lorraine.fr](mailto:cecile.fabre@univ-lorraine.fr)

Sur la planète Mars, le rover Curiosity a démarré son périple au sein du cratère d'impact Gale, au pied du Mont Sharp. Arrivé le 6 Août 2012, après 9 mois de voyage interplanétaire, il a commencé à déployer progressivement son instrumentation scientifique avant de partir pour au moins deux ans d'exploration géologique. Parmi les dix instruments scientifiques, le plus novateur est probablement l'instrument ChemCam [1, 2], couplage d'un système de spectroscopie par ablation laser (technique LIBS) et d'un micro-imageur résolvant un grain minéral d'un demi-millimètre à 5 m de distance. Le laser de Chemcam (14 mJ) est positionné sur le mât et il permet d'obtenir de façon rapide et sans contact, une signature chimique de la cible ablatée (cratères de 350 à 550 µm de diamètre), et ce jusqu'à 7 m de distance. Il a ainsi été possible de détecter les éléments légers (H, O, Na, Ca, Li, Ba...) jusqu'aux éléments plus lourds (Fe, Na, K, Si, Al, Mg, Ca, Cr, Ti...). L'un des atouts majeurs de ChemCam est sa capacité à acquérir des informations sous les couches d'altération ou la poussière lors de profils géochimiques sur les premières centaines de microns de la cible. Depuis près de 10 mois, ChemCam se révèle être un guide opérationnel et indispensable pour une sélection rapide de l'ensemble des roches présentes autour du rover et pour l'échantillonnage puis l'analyse de celles-ci par les autres outils. Ainsi des données quantitatives ou semi-quantitatives sur plus de 100 roches grenues [3] ou à grains fins, ou sols [4] ont été réalisées, lors d'analyses sous forme de rasters linéaires (5 à 20 points) ou de grilles (9 à 25 points) choisis afin d'obtenir une composition moyenne de la zone d'analyse, représentant de 150 à 1000 spectres LIBS par point d'analyse. ChemCam a permis de confirmer la présence de veines de sulfates de calcium hydratées, de mettre en avant un enrichissement en hydrogène dans les sols et la poussière, et de rendre possible la détermination minéralogique de minéraux riches en alcalins dans la première zone de travail du rover [5].

## Références

1. S. Maurice, R. C. Wiens, Space Sci. Rev. 170 (2012) 95-166.
2. R. C. Wiens, S. Maurice, Space Sci. Rev. 170 (2012) 166-223.
3. R. C. Wiens et al., Science (2013) soumis.
4. P.Y Meslin et al., Science (2013) soumis.
5. S. Sautter et al., JGR (2013) soumis.

# Développements de la LIBS pour l'analyse en milieu nucléaire

**P. Mauchien**\*, J.L. Lacour, D. L'Hermite, E. Vors, J.B. Sirven, N. Coulon, C. Quéré

*Département de Physico-Chimie, DEN/DANS CEA Saclay, 91191 GIF SUR YVETTE CEDEX*

*\*[patrick.mauchien@cea.fr](mailto:patrick.mauchien@cea.fr)*

L'intérêt de la LIBS pour l'analyse en milieu nucléaire a été perçu dès les années 80. Aux États-Unis le LANL, et en France le CEA, se sont intéressés au développement de cette technique pour l'analyse à distance de matières nécessitant un confinement. Son principe, qui consiste à produire un plasma par interaction d'un faisceau laser pulsé avec l'échantillon et détecter le spectre d'émission optique qui en résulte, est en effet particulièrement bien adapté à l'analyse in-situ non intrusive.

Au CEA, la première application visée concernait l'analyse en ligne de coulées de verre. Les résultats obtenus ont démontré la validité du principe de mesure, mais ont aussi fait ressortir la nécessité d'accroître les connaissances sur la physique de l'interaction laser-surface pour mieux maîtriser l'approche analytique, ainsi que les besoins en développement instrumental. L'impossibilité d'enregistrer simultanément plusieurs raies d'analyse dispersées dans le spectre, est longtemps restée le point le plus limitant pour les applications. La mise sur le marché des spectromètres à échelle combinés aux détecteurs à CCD intensifiées a par conséquent fortement relancé l'intérêt de la LIBS vers la fin des années 90, et progressivement permis des développements concrets qui seront présentés au cours de l'exposé. Ils concernent principalement l'analyse à distance d'échantillons radioactifs ou de matières à haute température, l'analyse de terrain avec des instruments portables ou transportables, et la microanalyse permettant d'obtenir, sous microscope optique, des cartographies chimiques avec une résolution latérale à l'échelle du micron.

## Références

1. L. Mercadier, C. Grisolia, H. Roche, A. Semerok, J. Hermann, FUSION SCIENCE AND TECHNOLOGY Vol. 60 Issue: 3 (2011) Pages: 1049-1052
2. J.B. Sirven, A. Pailloux, Y. M'Baye, et al. JAAS Vol. 24 Issue: 4 (2009) Pages: 451-459
3. J.M. Mermet, P. Mauchien, J.L. Lacour, Spectrochimica Acta B, Vol. 63 Issue: 10 (2008) Pages: 999-1005
4. J.B. Sirven, P. Mauchien, B. Salle, Spectrochimica Acta B, Vol. 63 Issue: 10 (2008) Pages: 1077-1084
5. B. Salle, P. Mauchien, S. Maurice, Spectrochimica Acta B, Vol. 62 Issue: 8 (2007) Pages: 739-768
6. P. Fichet, P. Mauchien, C. Moulin, APPLIED SPECTROSCOPY Volume: 53 Issue: 9 (1999) Pages: 1111-1117
7. C. Chaleard, P. Mauchien, N. Andre, et al. JAAS, Vol. 12 Issue 2 (1997) pages 183-188
8. C. Geersten, A. Briand, F. Chartier, J.L. Lacour, P. Mauchien, S. Sjostrom, J.M. Mermet, JAAS, Vol. 9 (1994) Issue: 1 Pages: 17-22
9. M. Autin, A. Briand, P. Mauchien, Spectrochimica Acta B, 6-7, (1993) 851-862

# Détection et mesures de nanoparticules par technique LIBS

**C. Dutouquet<sup>1,\*</sup>, T. Amodeo<sup>1</sup>, C.B. Faye<sup>1</sup>, B. R'Mili<sup>1</sup>, G. Wattieaux<sup>2,3</sup>, L. Meyer<sup>2</sup>, L. Boufendi<sup>2</sup>  
N. Gilon-Delepine<sup>4</sup> et E. Frejafon<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> INERIS, Parc Alata, BP 2, 60550 Verneuil-En-Halatte

<sup>2</sup> GREMI- UMR 6606, CNRS/Université d'Orléans, 14 rue d'Issoudun, BP 6744, 45067 Orléans Cedex 2

<sup>3</sup> CILAS, 8, avenue Buffon B.P. 6319 Z.I. La Source, 45063 ORLEANS

<sup>4</sup> ISA, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

\* [christophe.dutouquet@ineris.fr](mailto:christophe.dutouquet@ineris.fr)

Les nanotechnologies, présentées comme l'industrie du 21<sup>ème</sup> siècle, sont le plus souvent élaborées à partir de briques élémentaires que sont les nano-objets manufacturés. Cette nanostructuration confère à ces matériaux des fonctionnalités et des propriétés inédites, d'un très grand intérêt pour de nombreuses applications industrielles. Selon les fonctionnalités visées, elles peuvent être de compositions chimiques, de morphologie ou de tailles très différentes et peuvent se présenter sous forme de monomères, d'agglomérats ou agrégats, regroupées sous le terme NOAA (Nano Objects, their Aggregates and their Agglomerates). Dans ce contexte, accompagner ces innovations passe par l'obtention d'une métrologie in-situ et si possible en temps réel qui puisse détecter et mesurer ces NOAA aussi bien dans l'air que dans les liquides et ce, tant pour la surveillance environnementale que pour le contrôle de procédés de production. L'enjeu principal est notamment de différencier les NOAA manufacturés vis-à-vis d'un bruit de fond pouvant être important et très variable. La technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) ou spectroscopie de plasma induit par laser a été identifiée, de part sa capacité à produire une spéciation chimique élémentaire complète, in-situ et en temps réel.

Dans le cadre d'une problématique impliquant des NOAA dans une matrice gazeuse, un prototype a été mis au point et utilisé pour de nombreuses applications comme le contrôle de production [1] ou bien encore la détection sur site en temps réel de nanoparticules manufacturées [2] ou de pelotes de nanofibres de carbone [3]. Ces résultats ont démontré la faisabilité d'une surveillance d'ambiance de travail par LIBS avec des performances en adéquation avec les valeurs limites d'exposition actuellement en vigueur. Un transfert de technologie avec la CILAS vise à accéder à un instrument commercialisé à courte échéance. Des développements sont par ailleurs engagés afin d'abaisser les limites de détection par l'amélioration de l'échantillonnage et de la probabilité qu'une particule soit présente dans le volume d'analyse. Une autre voie est explorée afin d'accéder non seulement à la composition chimique élémentaire, mais aussi à la taille des particules. Elle consiste à substituer la cellule en flux utilisée dans le premier prototype décrit ci-dessus par une cellule plasma radiofréquence dans laquelle les particules sont piégées en lévitation [4,5].

Dans la cadre d'une problématique impliquant des NOAA dans une matrice liquide, la technique LIBS a été couplée à un jet liquide pour l'analyse de particules [6]. L'application visée est notamment le suivi des particules dans les eaux résiduaires dans les industries impliquées dans la fabrication ou l'intégration de NOAA. Les expériences d'interaction laser / jet liquide / plasma ont été réalisées et ont mis en évidence les limitations de cette approche dans le cas de l'analyse de particules micrométriques. Les résultats obtenus mettent en évidence l'intérêt d'un nouveau mode d'échantillonnage de la suspension liquide.

## Références

1. R'Mili B et al. (2011). *Journal of Nanoparticle Research* 13, 563-577
2. Amodeo T et al. (2009). *Spectrochimica Acta Part B* 64, 1141-1152
3. Amodeo T, et al. (2008). *Spectrochimica Acta Part B* 63, 1183-1190
4. Dutouquet C, et al. (2013) *Spectrochimica Acta Part B* 83-84, 14-20
5. Brevet INPI "Méthode et système de détection et/ou d'analyse de particules dans un plasma froid"
6. Faye C.B. et al., publication soumise à *Spectrochimica Acta Part B* (mai 2013)

# Chaîne de traitement des données ChemCam : du spectre brut à la quantification.

**O. Forni<sup>1,\*</sup>, A. Cousin<sup>2</sup>, C. Fabre<sup>3</sup>, O. Gasnault<sup>1</sup>, J.-L. Lacour<sup>4</sup>, J. Lasue<sup>1</sup>, S. Maurice<sup>1</sup>, J.-B. Sirven<sup>4</sup> & R. C. Wiens<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>CNRS, IRAP, 9, av. Colonel Roche, BP 44346, F-31028, Toulouse cedex 4, France

<sup>2</sup>Chemical Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87544, USA

<sup>3</sup>CNRS, GeoRessources, Bvd des Aiguillettes, Campus des Sciences, BP70239, F-54500 Vandoeuvre les Nancy, France

<sup>4</sup>CEA Saclay, DEN, DPC, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

<sup>5</sup>Space Remote Sensing, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87544, USA

\*[olivier.forni@irap.omp.eu](mailto:olivier.forni@irap.omp.eu)

L'instrument ChemCam [1, 2] à bord du rover Curiosity est le premier instrument LIBS embarqué à bord d'une sonde spatiale. Son rôle est de déterminer à distance la nature et la composition des roches et des sols environnant le rover. Les spectres LIBS de ChemCam consistent en la juxtaposition de trois domaines spectraux (UV, VIS, VNIR) de 2048 canaux chacun s'étendant au total de 240 nm à 900 nm. La résolution spectrale est de l'ordre de 0.04 nm dans les domaines UV et VIS et de 0.2 nm dans le domaine VNIR. Le traitement des spectres se décompose en deux étapes : la première étape consiste en des corrections de bas niveau et la deuxième consiste en l'analyse avancée des spectres traités à la première étape pour la classification des cibles mesurées et la quantification des éléments. Les corrections de bas niveau comprennent le débruitage, la soustraction d'un spectre « dark » i.e. observation sans LIBS, la soustraction d'un continuum, un réétalonnage spectral précis, la prise en compte de la fonction instrumentale et de la distance à la cible [3]. La classification des spectres par rapport à une base de données d'échantillons terrestres est faite à partir d'une méthode de décomposition en composantes indépendantes (ACI) [4]. En ce qui concerne la quantification, deux méthodes sont évaluées, la première est une méthode univariée où la proportion d'un élément est estimée à partir de l'aire de raies sélectionnées à travers une fonction de régression établie à partir de cibles de calibration embarquées de composition connue (courbe d'étalonnage) [5, 6] et la deuxième est la méthode Partial Least Squares (PLS) où les proportions et la précision instrumentale sont obtenues à partir d'un modèle de régression multivariée établi à partir d'une base de données de spectres acquis dans des conditions simulant l'atmosphère martienne [7].

## Références

1. S. Maurice, R. C. Wiens, Space Sci. Rev. 170 (2012) 95-166.
2. R. C. Wiens, S. Maurice, Space Sci. Rev. 170 (2012) 166-223.
3. R. C. Wiens et al., Spectrochimica Acta Part B 82 (2013) 1–27.
4. O. Forni et al., Spectrochimica Acta Part B (2013) (accepté)
5. C. Fabre et al., Spectrochimica Acta Part B (2011) 66, 280-289.
6. C. Fabre et al., Lunar Planet. Sci. 44 (2013), 1170.
7. J. Lasue et al., Lunar Planet. Sci. 44 (2013), 2230.

# Analyse quantitative de verres par la technique laser-induced breakdown spectroscopy

F. Pelascini<sup>1,\*</sup>, E. Negre<sup>1,2</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, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne cedex, France

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

La quantification des verres est un besoin incontournable dans de nombreuses applications technologiques et industrielles. On peut citer par exemple le cas des process de fabrication où la composition des verres doit être suivie en direct sur de nombreuses pièces afin de garantir la qualité du produit final. Il y a cependant peu de techniques analytiques capables de déterminer cette composition en temps réel, en ligne et dans un environnement industriel. La LIBS, avec ces avantages, semble un candidat idéal mais de nombreux points restent encore à valider ...

Dans cette présentation, nous détaillerons les performances sur l'analyse quantitative de verres obtenues à partir d'un prototype LIBS développé au laboratoire de l'ILM. Ce prototype inclut plusieurs contrôles originaux permettant d'assurer une excellente répétabilité et reproductibilité de la mesure LIBS. Les résultats obtenus sont très prometteurs. Les données expérimentales ont pu être ajustées avec des coefficients de linéarité  $R^2$  supérieurs à 0.999 (c.f. Fig.1) pour une dizaine d'éléments présents dans les verres commerciaux, tels que Cr, Na, Ti, Al, Fe ou K. Des limites de détection approchant la fraction de ppm massique ont été obtenues pour l'ensemble des éléments d'intérêts et ceci pour une durée de mesure de l'ordre de la minute. Des tests de stabilité ont également été conduits sur plusieurs jours montrant une stabilité sur la mesure d'intensité (spectre à spectre) de l'ordre 4% et ceci sans aucune normalisation. L'ensemble des résultats sera finalement comparé à plusieurs systèmes commerciaux présents au laboratoire tels que la XRF et l'ICP-AES.

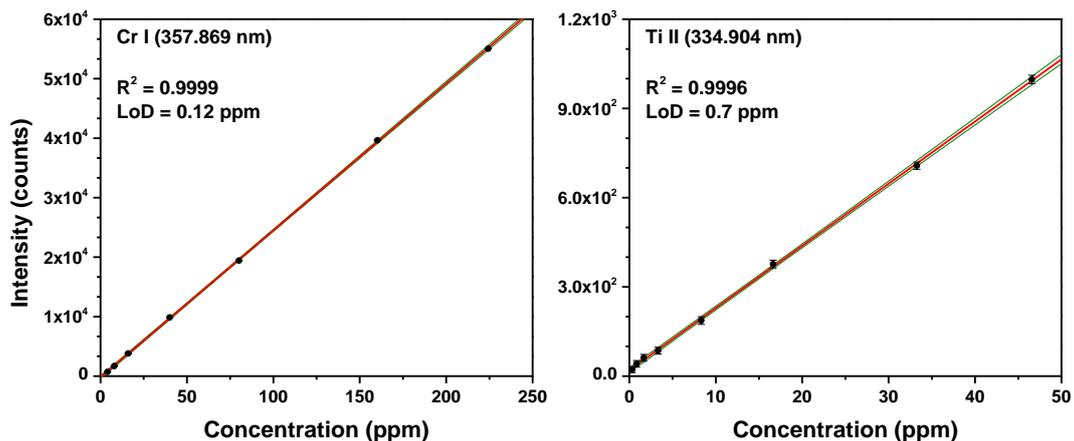


Fig. 1. Exemples de droites d'étalonnage obtenues pour les éléments Chrome et Titane à partir de 8 échantillons de référence. Les données expérimentales sont ajustées par une régression linéaire (en rouge) et les hyperboles de confiance (en vert) sont données pour un niveau de confiance de 95%.

# LIBS pour l'analyse en ligne : challenge et réalité

**Nicole Gilon**<sup>\*</sup>, Florian Trichard, Flory-Anne Barreda

*Université de Lyon, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France, UCBL/CNRS UMR5280,*

*Institut des Sciences Analytiques*

*<sup>\*</sup>nicole.gilon@univ-lyon1.fr*

En Chimie analytique, l'analyse en ligne et l'analyse de laboratoire se complètent. En ligne, un outil rapide de mesure in situ et en temps réel du procédé doit permettre d'optimiser au mieux la qualité du produit et de réduire les rejets. En laboratoire, l'analyse est plus longue mais plus complète, elle s'adresse également à des échantillons pas toujours disponibles et accessibles.

La spectrométrie LIBS est un outil aux multiples facettes, elle est capable à la fois de mesures en ligne et de mesures en laboratoire, des exemples issus du projet INnoval<sup>a)</sup>, regroupant des industriels de la région Rhône-Alpes : IFP-EN, Arkéma, Solvay ..., ainsi que des académiques et des constructeurs d'instrument seront présentés.

Le suivi du platine dans des huiles de silicones montre une application originale de la LIBS, les questions de justesse et de seuils de détection seront abordées. L'exemple de mesures de métaux dans des produits pétroliers sera également illustré. Les limites de détections visées seront comparées à celles obtenues au laboratoire. Un comparatif des attentes de l'analyse industrielle (fiabilité, seuils de détection ...) et des résultats et possibilités de la technique LIBS en regard d'autres techniques plus classiques (ICP, ICP-MS) sera discuté.

---

<sup>a)</sup> Ce travail fait partie du projet INnoval. Les porteurs du projet : Franck Baco-Antoniali (IFP-EN), Hervé Thiebaud (Arkéma) ; Participant : Serge Henrot (Solvay), Laurent Saint Jalmes (Bluestar silicones), François Fariaut (IVEA-Solutions).

# Nouvelle stratégie analytique pour l'identification des matériaux organiques du patrimoine

Vincent Detalle<sup>1,\*</sup>, S. Grégoire <sup>1,4</sup>, F. Surma <sup>2</sup>, V. Motto-Ross<sup>3</sup>, F. Pelascini <sup>4</sup>, D. Syvilay<sup>1</sup>, Stéphanie Duchêne<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, USR 3224 CNRS, CRCC-LRMH

<sup>2</sup>EPITOPOS, laboratoire d'analyse in situ

<sup>3</sup>Institut Lumière Matière, UMR 5306 CNRS-Université Lyon 1, 69622 Villeurbanne

<sup>4</sup>Centre Régional d'Innovations et de Transfert de Technologies Matériaux Alsace

\* [vincent.detalle@culture.gouv.fr](mailto:vincent.detalle@culture.gouv.fr)

La technique LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est bien connue comme technique d'analyse élémentaire pour la détection des solides, des liquides ou des gaz. Toutefois, elle peut être utilisée pour l'identification moléculaire ce qui permet d'envisager des perspectives de caractérisation nouvelles. Le laboratoire des monuments historiques (LRMH, France) a été le premier laboratoire français dépendant du ministère de la culture et de la communication à mettre en œuvre cette technique dans le cadre de l'étude des matériaux du patrimoine afin d'identifier les pigments [1-2] et les techniques de peinture (huile, colle ...) [3].

Ainsi, depuis bientôt 10 ans, le LRMH travaille sur l'approche méthodologique de l'utilisation de cette technique après avoir développé un système portable pour l'identification in situ des pigments, des sels, des métaux ou d'autres matériaux. Cette technique laser présente de nombreux avantages: la portabilité (indispensable pour la mesure in situ sur échafaudages), l'analyse des éléments légers, la capacité d'analyse stratigraphique. Nous essayons maintenant d'exploiter l'identification polymère afin pour permettre l'analyse des anciens produits de restauration. Plusieurs travaux antérieurs [4,5] ont montré l'importance du signal moléculaire sur la différenciation des matières organiques.

Le laboratoire utilise maintenant la technique LIBS de façon systématique pour l'étude des peintures murales et des polychromies. Son utilisation change de façon drastique la stratégie analytique dans le cadre des études de cas, permettant à la fois un gain de temps important mais aussi une meilleure connaissance des œuvres du patrimoine. Nous montrerons au travers de nombreux exemples les avantages de cette nouvelle stratégie analytique.

## Références

1. R. Bruder, D. L'Hermite, A. Semerok, L. Salmon, V. Detalle, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 1590-1596.
2. R. Bruder, V. Detalle, C. Coupry, Journal of Raman Spectroscopy 38-7 (2007) 909 – 915.
3. S. Duchêne, V. Detalle, R. Bruder, JB. Sirven, Curr. Anal. Chem. 6 (2010) 60-65.
4. S. Gregoire, M. Boudinet, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, Y. Holl, Anal. and bioanal. Chem. 400-10 (2011) 3331-3340.
5. S. Grégoire, V. Motto-Ros, Q.L. Ma, W.Q. Lei, X.C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, J. Yu, Spectrochimica acta b 74-75 (2012)31-37.

# Cartographie de nanoparticules à base de Gadolinium dans des tissus biologiques par spectroscopie après ablation laser

**L. Sancey\***, V. Motto-Ros, Q. L. Ma, F. Lux, X. S. Bai, X. C. Wang, G. Panczer, O. Tillement and J. Yu  
*Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne  
cedex, France*

*\*[lucie.sancey@univ-lyon1.fr](mailto:lucie.sancey@univ-lyon1.fr)*

Augmenter l'efficacité thérapeutique tout en diminuant les effets secondaires indésirables est le but de la plupart des nanoparticules développées en tant qu'agent anticancéreux. Parmi les plus récentes et populaires approches, l'augmentation de la sensibilité des tumeurs à la radiothérapie a été démontrée en traitant les tumeurs par des agents contenant des atomes de haut numéro atomique (Z), ou des nanoparticules à base de Gadolinium (Gd) notamment, juste avant la radiothérapie par rayon-x grâce à un irradiateur clinique [1,2]. Si la présence de Gd dans la composition chimique de la particule peut induire un contraste positif pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM), la concentration locale en agent de contraste doit être forte (proche du mM) pour obtenir un signal. Cependant, la manière par laquelle les nanoparticules à base de Gd sont éliminées après administration intraveineuse et leur distribution au sein de la tumeur et des tissus sains demeure partiellement indéterminée et davantage de compréhension sont nécessaires afin de démontrer l'intérêt des nanoparticules dans la thérapie contre le cancer.

La microanalyse élémentaire de tissus biologiques par ablation laser permet à la technique du LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) de fournir une cartographie 2D multi-élémentaire des composants de la nanoparticule ainsi que des éléments organiques du tissu [3]. Une telle cartographie a été réalisée pour différents éléments tels que le Gd et le Si, composants de la nanoparticule, mais aussi Na, Ca et Cu, avec une résolution de 100µm sur des coupes de reins provenant d'une souris, après administration intraveineuse de nanoparticules à base de Gd.

Les instruments utilisés pour cette expérience sont totalement compatibles avec un système de microscopie optique standard, ce qui démontre le large potentiel de cette technique pour une application dans les domaines de la biologie et de la médecine en tant qu'instrument pour la recherche d'éléments métalliques traces tels que l'aluminium, tout en permettant l'observation par microscopie classique de l'échantillon, sans aucun marquage préalable [4].

## Références

1. Lux F, Mignot A, Mowat P, et al. Ultrasmall rigid particles as multimodal probes for medical applications. *Angew Chem Int Ed Engl*, 50(51):12299-303 (2011).
2. G. Le Duc, I. Miladi, C. Alric, et al. Toward an Image-Guided Microbeam Radiation Therapy Using Gadolinium-Based Nanoparticle, *ACSNANO*, 5, 9566 (2011).
3. Q. L. Ma, V. Motto-Ros, W. Q. Lei, M. Boueri, L. J. Zheng, H. P. Zeng, M. Bar-Matthews, A. Ayalon, G. Panczer, and J. Yu, Multi-elemental mapping of a speleothem using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 65, 707-714 (2010).
4. W. R. Zipfel, R. M. Williams, and W. W. Webb, "Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences", *Nat. Biotech.* 21, 1369 (2003).

# Allumage et spectroscopie de plasma induit par laser (LI2PS) : applications à des chambres de combustion aéronautiques

Laurent Zimmer

CNRS, UPR 288, Laboratoire d'Energetique moleculaire et macroscopique, combustion

Grande Voie des Vignes, 92295 Chatenay-Malabry

Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92295 Chatenay-Malabry

[laurent.zimmer@ecp.fr](mailto:laurent.zimmer@ecp.fr)

Les normes de certifications aéronautiques imposent la capacité de ré-allumer un moteur à haute altitude (faible pression et température). Une option actuellement envisagée est l'utilisation de laser pour le dépôt initial d'énergie par claquage optique. Cela offre la possibilité d'utiliser des techniques de spectroscopie de plasma induit par laser (LIPS) pour la mesure quantitative du rapport molaire entre combustible et comburant, ou richesse. Deux applications, l'une en présence de combustible gazeux (hydrogène) et l'autre liquide (dodécane) sont examinées.

Afin de mesurer quantitativement la richesse locale, une stratégie basée sur la mesure de trois rapports d'émissions atomiques est utilisée ( $H\alpha$ ,  $H\beta$ ,  $NI(742-746)$  et  $OI(777)$ ) pour prendre en compte les variations de température du plasma [1]. Cette stratégie est appliquée à un système dans lequel le combustible gazeux (hydrogène) est introduit perpendiculairement à l'écoulement d'air principal. Les allumages réussis ont ainsi pu être compris en regardant la richesse locale et l'énergie du laser [2].

L'utilisation d'un combustible liquide complique fortement les mesures car le plasma change non seulement de position, mais aussi de forme de par l'interaction entre le faisceau et les gouttes. Les plasmas créés peuvent atteindre des longueurs d'environ 5 mm et il convient de mesurer non plus la richesse moyenne, mais une distribution spatiale de cette richesse. A cet égard, une technique de mesure basée sur le rapport atomique enregistrée par deux caméras intensifiées munies de filtres interférentiels ( $660\pm 10$  nm et  $780\pm 10$  nm respectivement) a été mise au point [3]. Afin d'avoir de faibles incertitudes en mesures instantanées, des filtres numériques sont utilisées et une résolution spatiale d'environ 200  $\mu$ m est obtenue. Cette technique est ensuite appliquée à une réplique d'un système aéronautique et il est montré que des mesures basées sur la richesse locale et sur la taille du plasma initial sont nécessaires à la compréhension des tentatives d'allumage.

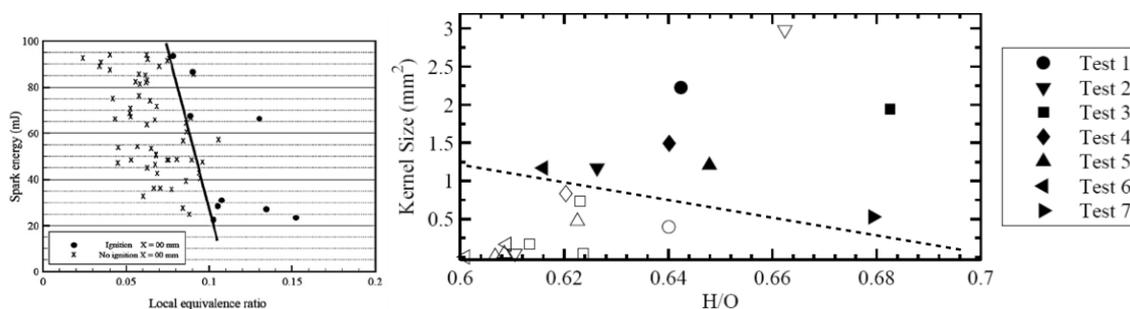


Fig. 1. Mesures conditionnées dans le cas d'un combustible gazeux (gauche) et liquide (droite).

## Références

1. L. Zimmer, S. Tachibana, Proc. Combust. Inst. 31 (2007) 737-745.
2. L. Zimmer, K. Okai, Y. Kurosawa, Spectrochim. Acta B 62 (2007) 1484-1495.
3. T. Agarwal, L. Zimmer, 16<sup>th</sup> Int Symp on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics (2012).
4. L. Zimmer, T. Agarwal, Laser Ignition Conference (2013).

# Modélisation du plasma d'ablation laser pour l'analyse élémentaire des matériaux

J. Hermann\*, L. Mercadier, M. Cirisan, S. Beldjilali, E. Mothe, A. Hammami, E. Axente

<sup>1</sup>LP3, CNRS – Aix-Marseille Université, Luminy, Marseille

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

En plein essor depuis ces dernières années, l'analyse élémentaire des matériaux par spectroscopie du plasma induit par laser est une technique polyvalente dont les performances analytiques ont été prouvées pour différents types de matériaux. Dans de nombreux cas, l'analyse LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) reste cependant qualitative ou sémi-quantitative. La faible précision est en grande partie due aux difficultés à étalonner la mesure. En effet, les propriétés du plasma d'ablation laser sont corrélées aux mécanismes d'ablation laser et de génération du plasma qui dépendent de la composition élémentaire du matériau. Cette corrélation, souvent appelée « effets de matrice », oblige l'opérateur à réaliser l'étalonnage avec des étalons dont la composition est proche de celle de l'échantillon à analyser. Pour surmonter les difficultés à étalonner la mesure LIBS, des procédures basées sur la modélisation du plasma ont été développées.[1,2] L'analyse est réalisée en comparant le spectre d'émission mesuré au spectre théorique calculé à partir du modèle.

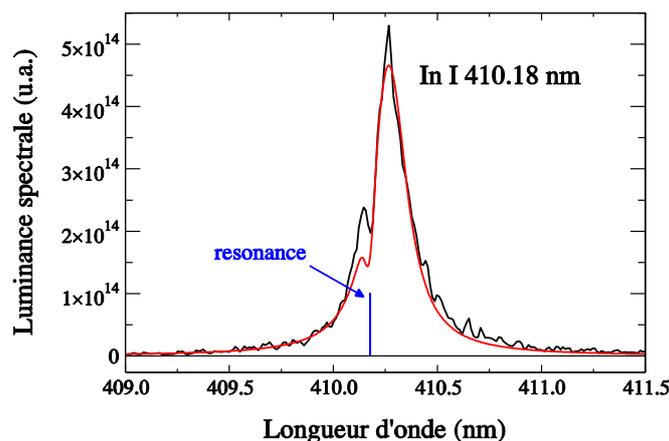


Fig. 1. Transition In I 410.18 nm observée lors de l'analyse LIBS d'un film  $\text{In}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ . Comparaison à la luminance spectrale calculée pour un plasma non uniforme en équilibre thermodynamique local.

Nous tentons ici de présenter l'état de l'art des procédures d'analyse LIBS basées sur la modélisation du plasma, et d'identifier les besoins pour améliorer les performances analytiques des futures procédures « autocalibrées ». A titre d'exemple, nous présentons sur la figure 1 la raie In I 410.18 nm, observée lors de l'analyse LIBS d'une couche mince d'oxyde d'indium-zinc. Le spectre mesuré est comparé à la luminance spectrale calculée pour un plasma non uniforme en équilibre thermodynamique local.

## Références

1. E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, Spectrochim. Acta. Part B 65 (2010) 1–14.
2. S. Beldjilali, D. Borivent, L. Mercadier, E. Mothe, G. Clair, J. Hermann, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 727-733.
3. L. Mercadier, J. Hermann, C. Grisolia, A. Semerok, J. Anal. At. Spectrom, (2013) à paraître

# Analyse de spectres LIBS par réseaux de neurones artificiels pour la classification et la quantification d'échantillons de sols sur site

**Josette El Haddad, Lionel Canioni, Bruno Bousquet\***

*Université Bordeaux, LOMA, UMR 5798, F-33400 Talence, France*

*CNRS, LOMA, UMR 5798, F-33400 Talence, France*

*\*[bruno.bousquet@u-bordeaux1.fr](mailto:bruno.bousquet@u-bordeaux1.fr)*

La spectroscopie d'émission atomique de plasma induit par laser (LIBS) est méthode potentiellement intéressante pour le diagnostic des sols pollués notamment car elle permet une analyse directe sur site. Les sols étant des échantillons complexes, hétérogènes et constitués de plusieurs matrices d'importants effets de matrice peuvent dégrader les performances des analyses LIBS. Pour illustrer ce point, le travail présenté ici montre qu'une analyse univariée classique ne permet pas d'analyse quantitative pour des échantillons de sol. En revanche, l'utilisation d'un réseau de neurones artificiels (ANN) à 3 couches permet la quantification des éléments majeurs et des éléments mineurs avec une erreur relative moyenne de prédiction inférieure à 20% [1]. Par ailleurs, cette étude démontre aussi que dans le cas de la quantification d'un élément sur une très large gamme de concentrations, un modèle unique d'ANN n'est pas suffisant. Dans ce cas, deux modèles ANN sont nécessaires, le premier pour quantifier les échantillons de faibles concentrations et le second pour quantifier les autres. Le choix du seuil de séparation entre les deux modèles sera discuté. Enfin, le problème qui se pose face à un échantillon inconnu est de savoir quel modèle ANN on doit lui appliquer pour prédire la concentration recherchée. Dans ce cas, on démontre que l'on peut encore utiliser un modèle ANN mais cette fois-ci dans un but de classification. Cette classification peut faire intervenir une valeur seuil de concentration mais aussi le type de matrice du sol. Dans ce dernier cas, nous avons démontré que les échantillons de sol pouvaient être séparés en trois pôles (calcaire, argileux, minéral). Pour chaque modèle ANN, une évaluation stricte sera conduite sur la base de figures de mérites couramment utilisées en chimométrie.

## Référence

1. J. El Haddad, M. Villot-Kadri, A. Ismaël, G. Gallou, K. Michel, D. Bruyère, V. Laperche, L. Canioni, B. Bousquet, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 79-80 (2012) 51-57.

# Gem testing with LIBS : Detection of Be-diffusion in corundum and further applications

Michael S. Krzemnicki

*Swiss Gemmological Institute SSEF, Falknerstrasse 9, CH-4051 Bâle, Suisse*

[michael.krzemnicki@ssef.ch](mailto:michael.krzemnicki@ssef.ch)

To maintain the confidence of consumers, the multi-billion jewellery trade is relying on the expertise of commercial gemmological laboratories. These institutions use a wide range of non-destructive analytical methods, not only to identify any gemstone, but also to detect possible treatments and eventually to trace back their geographic origin.

In 2002 a new diffusion treatment for corundum hit the market badly. By introducing traces of beryllium during a high-temperature heating process into the corundum structure, formerly rather unattractive material could be transformed into stones of very attractive colour, such as yellow or orange (but also many other colours) [1]. It was this new treatment that finally led us to evaluate the potential of LIBS for gem testing [2], although this method is not completely non-destructive. In the meantime, LIBS has proven to be a versatile and easy to access method for the detection of this treatment, especially when compared to LAICPMS and SIMS. Using our LIBS setup (Quantel 266 nm Q-switched Nd-YAG laser and Ocean Optics LIBS 2000+ spectrometer unit), we were able to detect beryllium in corundum down to 2 ppm [3-4]. To improve the signal/background ratio, the samples have been flushed by argon.

Although few attempts were made to use LIBS for other gems such as beryl, pezzottaite, tourmaline, chrysoberyl, and opal [5-6], this method remains until now linked to the Be-diffusion issue in the gemmological community and is considered nowadays a standard method for the detection of this treatment in gemmological laboratories worldwide.

## References

1. J.L. Emmett, K. Scarratt, S.F. McClure, T. Moses, T.R. Douthit, R. Hughes, S. Novak, J.E. Shigley, W. Wang, O. Bordelon, R.E. Kane, *Gems & Gemology* 39, 2, (2003) 84-135.
2. H.A. Hänni, M.S. Krzemnicki, L. Kiefert, J-P. Chalain, *Zeitschr. Deutsch. Gemm. Ges.* 53, 2/3 (2004) 79-86.
3. M.S. Krzemnicki, H.A. Hänni, R.A. Walters, *Gems & Gemology* 40, 4 (2004) 314-322.
4. M.S. Krzemnicki, H.A. Hänni, R.A. Walters, *Journ. Ass. Franç. Gemm.* 152 (2005) 12-15.
5. N.J. McMillan, C.E. McManus, R.S. Harmon, F.C. DeLucia, A.W. Miziolek, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 263-271.
6. M.S. Krzemnicki, T. Pettke, H.A. Hänni, Abstract volume 30<sup>th</sup> Intern. Gemm. Conference (2007).

# Vers l'industrialisation de la technologie LIBS

**A.Ismaël<sup>\*</sup>, G.Gallou, F.Fariaut**

*IVEA, Bât. 503 Centre Scientifique d'Orsay, 91400 ORSAY*

*[amina.ismael@u-bordeaux1.fr](mailto:amina.ismael@u-bordeaux1.fr)*

La société IVEA développe et commercialise depuis 2005 des solutions LIBS.

Le champ des applications de la LIBS est quasi infini. Les nombreux avantages et possibilités de cette technique en font une source de solutions à de nombreux besoins industriels tels que le contrôle de production, le contrôle des émissions, le contrôle de pollution et le démantèlement, enfin c'est un formidable outil d'expertise de laboratoire.

La LIBS est une technologie complexe, avec de nombreux paramètres à maîtriser. L'essor de cette technologie passe par différentes étapes de développement présentées qui seront présentées par des exemples.

# Développement de systèmes LIBS pour l'environnement et la défense

**François Brygo\***, Sébastien Michel, Emilien Mothe, Cédric Awanzino, Stéphane Sénac

*Bertin Technologies. 155, rue Louis Armand. BP 22000. 13791 Aix-en-Provence Cedex 3*

*[brygo@bertin.fr](mailto:brygo@bertin.fr)*

Bertin Technologies développe depuis plusieurs années des systèmes LIBS appliqués principalement aux secteurs de l'Environnement et de la Défense & Sécurité.

L'une des thématiques majeures concerne en particulier la différenciation de polymères et la détection de retardant de flamme lors des phases de démantèlement et de recyclage des déchets électroniques et des véhicules hors d'usage. Nous présentons ici les performances d'un dispositif LIBS obtenu sur une chaîne de démantèlement en usine, ainsi que les perspectives et limitation du procédé.

Par ailleurs, la technologie LIBS présente un potentiel important pour la détection à courte distance et sans contact d'agents toxiques ou pathogènes. Nous présentons les résultats obtenus sur un démonstrateur de contrôle de contamination d'agents chimiques et d'agents biologiques. Le système est basé sur les technologies LIBS et LIF (Laser-Induced Fluorescence) et assure la fusion des performances de chaque capteur. Quelques exemples de performances obtenues sur des surfaces complexes (peinture, béton...) sont présentées.

# Les sources lasers "à façon" pour la LIBS

**Olivier Musset\***, Michael Claudon, Michaël Delqué

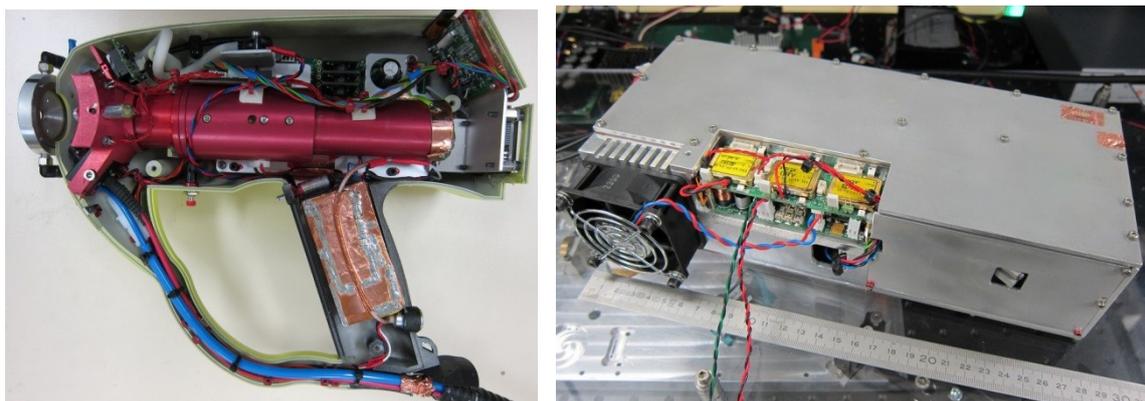
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) – UMR CNRS 6303

Université de Bourgogne - 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 technique d'analyse LIBS est intimement dépendante des deux dispositifs que sont la source laser et le spectromètre. Quelque soient l'approche et le type d'analyse envisagés, il est nécessaire de pouvoir disposer d'une source laser ayant de préférence des caractéristiques adaptées. Pendant de nombreuses années le choix de ces sources laser était limité à quelques modèles pas forcément optimaux mais facilement disponibles et relativement robustes. Avec l'explosion de la technique LIBS et de ses nouveaux champs d'applications, ce choix limité s'est avéré insuffisant. Aujourd'hui le savoir-faire sur les sources lasers solides a fortement évolué et désormais il est possible de trouver ou même d'envisager via un développement spécifique, la source laser idéalement adaptée à une mesure LIBS donnée. Les paramètres tels que la longueur d'onde d'émission, la fréquence de répétition, la qualité de faisceau, l'énergie, la durée d'impulsion couplés à des contraintes tels que l'encombrement, la consommation électrique, le coût, la tenue en environnement difficile, etc. peuvent donc servir à définir le cahier des charges d'une source laser « à façon » parfaitement adaptée au projet. On notera que le choix de cette source laser et donc de sa définition seront intimement liés au spectromètre associé (résolution, compacité, stabilité, etc..).

Après un rappel sur les différentes technologies lasers utilisables et leurs performances associées, deux exemples de dispositifs seront donnés (voir photos ci-après). Le premier présentera le cas d'une source robuste très compacte à faible coût et faible consommation qui a été implantée dans un système d'analyse portable appliquée à la géologie [1]. Le second exemple montrera une source laser haute performance à volume réduit et très bonne qualité de faisceau facilement intégrable dans un banc LIBS compact ou une machine transportable. Quelques exemples d'autres sources possibles seront aussi présentés en conclusion.



**Fig. 1. Exemples de sources lasers "à façon" : pour analyse géologique sur site et pour intégration en machine.**

## Référence

1. J. Rakovský, O. Musset, J.F. Buoncristiani, V. Bichet, F. Monna, P. Neige et P. Veis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 74-75, 2012, pp. 57-65

# **From opto-thermal spectroscopy to laser induced plasma micro-analysis: a sparkling interaction with Patrick Mauchien**

**Nicoló Omenetto**

*Department of Chemistry, University of Florida, USA*

[omenetto@chem.ufl.edu](mailto:omenetto@chem.ufl.edu)

This talk will attempt to highlight the contributions of Patrick Mauchien to the development of analytical methodologies based on the use of laser sources. The contents of the talks will be derived from published material, but most often from personal recollections of our interactions, discussions and experimental collaboration.

The talk is divided in two parts. The first part will be devoted to the early days of laser-based methods like Thermal Lensing Spectrophotometry, Laser induced atomic fluorescence in graphite furnaces, Laser-induced molecular fluorescence and Laser Enhanced Ionization and Photoionization. Through various phases characterized by waves of excitement, expectations and frustrations, essential physical and analytical aspects of the techniques were scrutinized, the final goal being always that of reaching a rational, unbiased conclusion about the role and place of laser-based methods in the analytical arena.

In the second part, a personal view will be given of the current status of LIBS, with emphasis on the contributions made by several research groups in France to improve our understanding of its fundamental aspects, to assess its quantitative capability and to expand its applications. Topics addressed will include plasma modeling, absorption/emission radiative transfer, double-pulse plasma features, molecular emission, matrix effects, noise, detection limits and statistical data treatment.

Selected examples of typical and unique applications in widely different fields will finally serve as the basis for a personal reflection on what still remains to be done for consolidating and widening the acceptance of LIBS as a quantitative analytical method.

# Patrick Mauchien: du GRAAL à Curiosity, une carrière dédiée au laser

Jean-Michel Mermet

*Spectroscopy Forever, 01390 Tramoyes*

[jeanmichel.mermet@wanadoo.fr](mailto:jeanmichel.mermet@wanadoo.fr)

Il est évident que Patrick Mauchien en succédant à T. Berthoud dans les années 1980s a consacré une part importante de son activité scientifique à l'utilisation du laser en analyse, tout d'abord au CEA de Fontenay-aux-Roses, puis à celui de Saclay. Si le laser a d'abord été utilisé pour l'analyse en solution, soit pas fluorescence induite, soit en utilisant le phénomène de lentille thermique, il a été ensuite mis en œuvre en spectrométrie atomique. Dans le but de déterminer des ultratracés de métaux précieux dans une matrice d'argent (en collaboration avec Kodak), la fluorescence atomique en utilisant un four de graphite comme source d'atomisation a permis d'obtenir des limites de détection de l'ordre du ng/L dans les années 1990. Mais le laser a été utilisé principalement pour appliquer l'interaction laser-matière à la spectrométrie atomique. Un Groupement de Recherche pour l'Analyse par Ablation Laser (GRAAL, 1987-92) a été créé sous l'égide du Ministère de la Recherche-Industrie comprenant le CEA, le CNRS et un groupement d'industriels (DILOR, Jobin-Yvon, Pechiney, Renault, Sollac, Saint Gobain). Ce GRAAL a été le démarrage d'une collaboration fructueuse entre nos deux laboratoires, collaboration que j'ai eu le plaisir de continuer au-delà de ma retraite universitaire. Cette recherche a permis de définir un certain nombre de principes (Thèse, F. Chartier) qui ont ensuite été appliqués à la technique LIBS (CEA) et au couplage ablation laser-ICP (CNRS). Les premiers travaux du CEA sur la technique LIBS ont été publiés au début des années 1990. Ensuite, tous les aspects importants et critiques de cette technique ont été abordés par P. Mauchien et ses collaborateurs: compréhension des phénomènes liés à l'interaction laser-matière (rôle de la longueur d'onde du laser, longueur de l'impulsion laser (femto-nano), fluence et ouverture numérique du faisceau laser, mesures de température (ETL), corrections des effets de matrice); potentiel d'applications (analyse à distance avec les études préalables pour le robot Curiosity, analyse de liquides/aérosols, analyse en milieu hostile, microanalyse et cartographie, comparaison LIBS et LA-ICP); traitement des données (nature des bruits et reproductibilité, étalonnage, étalonnage interne); et diffusion de l'information, dont l'organisation d'EMLIBS en 2007. P. Mauchien a une expertise reconnue dans tous les domaines de la spectrométrie atomique, qui, associée à un matériel très performant et au haut niveau de ses collaborateurs a permis ces études très exhaustives. Le but de cette présentation sera de faire ressortir quelques points importants de la carrière de Patrick dans le domaine du laser.

# **La LIBS de la macro à la micro analyse, sur la Terre et au-delà ou : la carrière de Patrick Mauchien à vol d'oiseaux**

**Jean-Luc Lacour**

*Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives  
CEA Saclay DEN / DANS / DPC / SEARS / LANIE, Bt 467, 91191 Gif-sur-Yvette  
[jean-luc.lacour@cea.fr](mailto:jean-luc.lacour@cea.fr)*

Lorsque nos chemins se croisent pour la première fois au début des années 1980, Patrick Mauchien explorait déjà les possibilités du laser pour l'analyse par spectrométrie. Il travaillait alors sur la SLRT (Spectroscopie Laser à Résolution Temporelle) et la fluorescence de l'uranium. Très vite les possibilités offertes par la LIBS le convainquent de suivre cette voie. D'abord utilisée pour l'analyse à l'échelle macroscopique en quête de la ppm avec le GRAAL, très vite Patrick Mauchien voit le grand intérêt des possibilités d'analyse locale par LIBS et engage son laboratoire dans l'exploration du monde microscopique avec le développement de la microsonde LIBS. Les études réalisées au cours de ces années allaient nous mener vers des horizons que nous n'aurions pas imaginés à cette époque, puisque de la Terre, elles nous mèneraient jusqu'à Mars.

La présentation fera un survol de la carrière de Patrick Mauchien en quelques clichés.

# Atelier de travail inter-labo

## Résumés des sessions



# Influence des paramètres expérimentaux pour l'analyse quantitative par LIBS

J.-B. Sirven<sup>1,\*</sup>, J. Picard<sup>2</sup>, J.-L. Lacour<sup>1</sup>, P. Mauchien<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEA, DEN, Département de Physico-Chimie, F-91191 Gif-sur-Yvette

<sup>2</sup>CEA, DAM, DMA, F-21120 Is-sur-Tille

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

La LIBS est une technique d'analyse élémentaire ayant la réputation d'être relativement simple à mettre en œuvre. Cette appréciation est en réalité biaisée par le fait que s'il est effectivement aisé d'obtenir expérimentalement un signal LIBS sur un échantillon en utilisant un laser impulsif, un montage optique élémentaire et un spectromètre, il est en revanche beaucoup plus délicat d'interpréter ce signal pour en tirer des informations quantitatives sur la composition de l'échantillon.

L'une des raisons est que la maîtrise des conditions expérimentales n'est pas aisée, et limite la reproductibilité des mesures. Il est alors difficile de mettre en évidence les phénomènes physiques affectant le signal. En outre, ces phénomènes sont particulièrement complexes, fortement couplés, non linéaires et dépendants du temps. Ils font l'objet de nombreuses études, et pourtant, les mécanismes fondamentaux de la LIBS *pertinents pour l'analyse quantitative* restent relativement mal connus. De fait, il n'y a pas aujourd'hui de consensus sur le choix des paramètres expérimentaux permettant d'optimiser cette analyse.

Dans cette présentation nous passerons en revue les paramètres expérimentaux d'une mesure LIBS. Nous décrirons leurs effets sur les propriétés du plasma et sur le signal. Nous ferons l'état de l'art et comparerons les pratiques expérimentales. Nous tenterons d'analyser les facteurs qui motivent les choix effectués, et de définir des pistes de réflexion pour améliorer la maîtrise des paramètres expérimentaux, pour aller vers l'uniformisation des diagnostics et des approches analytiques.

# Collection et détection de l'émission du plasma induit par laser

**Vincent Motto-Ros**\*, Jin Yu

*Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne*

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

Depuis une dizaine 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, qu'il soit liquide, solide ou gazeux. C'est une technique analytique sensible, avec des limites de détection de l'ordre du ppm pour la plupart des éléments, opérant à la pression atmosphérique et s'affranchissant des étapes complexes de préparation d'échantillon nécessaires aux techniques plus classiques telles que l'ICP ou l'AAS.

Une des étapes importantes dans la mise en place de cette technique concerne la collection et la détection de l'émission du plasma. Au premier abord, on peut penser que cette étape est une simple formalité. Le plasma induit par laser est en effet généralement très brillant et possède une émission hémisphérique. Il semble donc assez aisé de placer, par exemple, une lentille focalisant la lumière émise vers une fibre optique, elle-même connectée à un spectromètre. Mais à quelle distance du plasma placer la lentille ? Quelle doit être sa distance focale ? Son diamètre ? D'ailleurs, a-t-on vraiment besoin d'une lentille ? Faut-il plutôt utiliser un miroir ou une combinaison d'éléments optiques ? Et comment les placer vis-à-vis du plasma et vis-à-vis du faisceau laser ? Par ailleurs, dans quelle mesure les propriétés physiques du plasma, telles que son extension et son inhomogénéité spatiales et sa durée de vie, influencent le fonctionnement du système de détection ? Et en toute rigueur, faut-il parler du système de collection ou plutôt du système d'imagerie, étant donné que la structure spatiale du plasma ne lui permet pas d'être considéré comme une source d'émission ponctuelle ? Finalement, pour avoir une configuration optimisée, il est nécessaire de considérer en premier lieu les types de spectromètre et de détecteur les mieux adaptés à l'application ciblée ainsi que d'éventuelles contraintes d'encombrement spécifiques à tout développement (mesure en contact ou à distance, taille et type d'échantillon, compacité, etc...). L'ensemble de ces facteurs explique sans doute la forte disparité des systèmes de collection et de détection rencontrés dans la communauté LIBS ainsi que la richesse de la technique du point de vue des applications considérées.

Dans cette présentation nous passerons en revue les diverses configurations de collection et de détection utilisées par la communauté LIBS. Nous détaillerons les points critiques à prendre en compte et plusieurs configurations « types » de manière à faciliter l'optimisation du couplage de l'émission vers différentes classes de spectromètres. Nous illustrerons enfin les avantages et les inconvénients de ces différentes configurations à l'aide de données expérimentales obtenues dans notre laboratoire.

# Traitement des spectres bruts, méthodes chimiométriques et analyse quantitative

**Bruno Bousquet\***, Josette El Haddad, Lionel Canioni

*LOMA, Université de Bordeaux, CNRS UMR 5798*

*[bruno.bousquet@u-bordeaux1.fr](mailto:bruno.bousquet@u-bordeaux1.fr)*

La LIBS étant une technique de spectroscopie, il est essentiel de traiter les données LIBS avec une attention maximale. Les spectres bruts doivent tout d'abord être normalisés et diverses méthodes de normalisation peuvent être appliquées en fonction de la spécificité des échantillons, notamment par rapport à un étalon interne ou par rapport à l'intégrale du spectre. Ensuite, il est nécessaire de sélectionner un nombre de données restreint dans le but de lancer une analyse quantitative. On peut sélectionner une seule variable, qui peut être l'intensité ou l'aire d'un pic, afin de construire une courbe d'étalonnage. Il s'agit dans ce cas d'une approche dite univariée. On peut également sélectionner plusieurs variables dans le spectre LIBS dans le but d'essayer de prendre en compte les effets de matrice ainsi que les non-linéarités qui peuvent apparaître dans certains cas. Il s'agit alors d'une approche multivariée ou chimiométrique. Cette dernière approche s'est avérée indispensable dans le cas d'échantillons complexes comme les sols.

Quelle que soit la méthode d'étalonnage utilisée, il est indispensable de l'évaluer. Pour cela on doit faire appel à toute une méthodologie qui consiste à créer au préalable trois jeux de données : le premier pour l'étalonnage, c'est-à-dire la construction du modèle, le second pour la validation, c'est-à-dire l'optimisation du modèle et enfin le troisième pour tester le modèle a posteriori. On doit ensuite calculer des facteurs de mérite afin d'évaluer non seulement la corrélation entre les données LIBS et les concentrations mais aussi l'aptitude du modèle à prédire des concentrations d'échantillons inconnus. Il faut également s'assurer que les performances d'un modèle ne sont pas dues à la chance en procédant à un mélange aléatoire des données comme cela est pratiqué systématiquement en chimiométrie.

Cette discussion a pour ambition de dégager un certain nombre de bonnes pratiques dans le cadre de l'analyse LIBS quantitative avec étalonnage.

# Diagnostic du plasma, simulation de spectres, CF-LIBS et bases de données

**Jörg Hermann\*** et Laurent Mercadier

*LP3, CNRS – Aix-Marseille Université, Luminy, Marseille*

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

Bien que les performances de l'analyse LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) ont été démontrées pour différents types matériaux, la précision de la technique reste faible dans de nombreux cas. Cela est en grande partie dû aux difficultés à étalonner la mesure. En effet, les propriétés du plasma d'ablation laser dépendent sensiblement de la composition élémentaire du matériau, obligeant l'opérateur à réaliser l'étalonnage avec des étalons dont la composition est proche de celle de l'échantillon à analyser. Quand l'étalonnage est difficile, voire impossible, l'analyse LIBS quantitative peut être réalisée en s'appuyant sur un modèle prédictif du spectre d'émission du plasma.[1-3]

Le succès de l'analyse dite « autocalibrée » (ou CF-LIBS pour calibration-free LIBS) dépend évidemment de la validité du modèle et de la disponibilité des données requises pour le calcul. La qualité du spectre expérimental et le choix des paramètres expérimentaux peuvent également avoir une forte influence sur la performance analytique des procédures d'analyse LIBS basées sur la modélisation.

Nous proposons dans cet atelier de discuter les possibilités d'analyse LIBS autocalibrée, en examinant leurs atouts et points faibles, et les performances acquises ou attendues pour différents types de matériaux. L'objectif est d'apporter des réponses à des questions suivantes : quand faut-il s'appuyer sur une méthode autocalibrée ? Comment choisir les conditions expérimentales pour satisfaire au mieux les hypothèses à la base du modèle utilisé ? Comment enregistrer le spectre expérimental pour rendre l'analyse CF-LIBS efficace ? Comment trouver les données spectroscopiques requises pour le calcul ? Quels sont les outils disponibles pour faciliter le diagnostic des plasmas et l'analyse autocalibrée ?

## Références

1. E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, Spectrochim. Acta. Part B 65 (2010) 1–14.
2. S. Beldjilali, D. Borivent, L. Mercadier, E. Mothe, G. Clair, J. Hermann, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 727-733.
3. L. Mercadier, J. Hermann, C. Grisolia, A. Semerok, J. Anal. At. Spectrom, (2013) à paraître

# Résumés des posters



# Influence of laser fluence and pulse duration on the properties of laser-induced plasma

**Xueshi Bai<sup>1,\*</sup>, Qianli Ma<sup>1</sup>, Vincent Motto-Ros<sup>1</sup>, David Sabourdy<sup>2</sup>, Luc Nguyen<sup>2</sup>, Alain Jalocha<sup>2</sup>  
and Jin Yu<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne cedex, France*

<sup>2</sup>*CILAS Laser Company, Photonics Department, 45000 Orléans France*

*\*[xueshi.bai@univ-lyon1.fr](mailto:xueshi.bai@univ-lyon1.fr)*

In laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), the optimization of time-resolved detection is closely related to the morphology and the spatial inhomogeneity of the plasma [1]. The determination of the morphology as well as the internal structure of the plasma together with their evolution during the expansion of the plasma into the ambient gas are therefore crucial for optimization of the use of the plasma as spectroscopic emission source in LIBS.

In this poster, we present the results of our study on the effects of laser fluence and pulse duration on the behavior of the plasma during its expansion into the ambient gas by observing the morphology and the internal structure of the plasma. The used diagnostics method corresponds to dual-wavelength differential spectroscopic imaging technique [2]. A pure aluminum target (99.99%) was ablated under argon environment at one atmosphere pressure. Two types of laser with pulse duration of 4 ns and 25 ns were used for ablation. Their energy varied from 20 mJ to 50 mJ, which correspond to fluence of respectively 65 J/cm<sup>2</sup> to 160 J/cm<sup>2</sup>.

Plasma morphology and structure observed after the end of the laser pulse shows specific features, which are used to infer the dominant mechanism of plasma shielding in terms of laser-supported absorption waves [3]. Laser-supported combustion (LSC) wave is thus considered as the dominant process in the post-ablation interaction for ablation with moderate laser fluence, while laser-supported detonation (LSD) wave dominates the early stage expansion of the plasma induced by laser pulse with higher fluence. In each of these two interaction regimes, laser pulse duration induces different effects on the properties of the plasma [4-6].

The results on the influence of laser fluence and pulse duration on the morphology and the structure of the plasma obtained in our studied is certainly helpful for guiding the choice of experimental parameters (laser parameters and detection configuration) to optimize the performance of LIBS measurement.

## References

1. Q.L. Ma, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, M. Boueri, X.S. Bai, L.J. Zheng, H.P. Zeng, and J. Yu, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 896-907.
2. V. Motto-Ros, Q.L. Ma, S. Grégoire, W.Q. Lei, X.C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, and J. Yu, *Spectrochim. Acta B* 74-75 (2012) 11-17.
3. R.G. Root, Modeling of post-breakdown phenomena, in: L.J. Radziemski and D.A. Cremers (Eds.), Dekker, New York, 1989, pp. 69-103.
4. Qianli Ma, Vincent Motto-Ros, Fabrice Laye and Jin Yu, Wenqi Lei, Xueshi Bai, Lijuan Zheng and Heping Zeng, *J. Appl. Phys.*, 111, 053301 (2012).
5. Xueshi Bai, Qianli Ma, Vincent Motto-Ros and Jin Yu, David Sabourdy, Luc Nguyen, and Alain Jalocha, *J. Appl. Phys.*, 113, 013304 (2013).
6. Xueshi Bai, Qianli Ma, Vincent Motto-Ros and Jin Yu, David Sabourdy, Luc Nguyen, and Alain Jalocha, in press *Spectrochim. Acta B*, DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.019 (2013).

# Identification et quantification de terres rares par spectrométrie de plasma induit par laser (LIBS)

**Sophie Barbier<sup>\*</sup>, Nicole Gilon**

*Université de Lyon, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France, UCBL/CNRS UMR5280,*

*Institut des Sciences Analytiques*

*[\\*sophie.barbier@univ-lyon1.fr](mailto:sophie.barbier@univ-lyon1.fr)*

Sous la dénomination « terres rares », on regroupe en général les lanthanides, auxquels on ajoute l'yttrium et le scandium. L'analyse de ces éléments constitue un véritable enjeu à l'heure actuelle puisque leur utilisation est de plus en plus fréquente dans le développement de nouvelles technologies [1]. En émission optique, ces éléments présentent des spectres très complexes avec de nombreuses interférences. De nombreux travaux concernant l'analyse qualitative et quantitative de ces éléments ont été réalisés avec des techniques d'analyse élémentaire classiques [2,3] comme l'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) et l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). Cependant, il existe peu d'études en LIBS [4] (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). L'intérêt croissant pour cette technique provient de ses avantages incluant un minimum de préparations d'échantillons, une analyse rapide in-situ, une simplicité d'utilisation et un coût peu élevé en comparaison avec les autres techniques d'analyse élémentaire.

Nous proposons, ici, l'étude de plasmas formés à partir d'échantillons de CaCO<sub>3</sub> et contenant plusieurs terres rares (La, Eu, Gd, Ce, Dy, Ho, Er, Tb, Dy, Sm, Pr et Yb) en LIBS. A partir d'un pouvoir de résolution moyen, la sélection de raies d'analyse pour l'ensemble des terres rares a constitué la première partie de cette étude. Puis, les paramètres « critiques » de la technique LIBS tels que l'énergie du laser, le temps de délai avant acquisition et la porte de mesure ont été optimisés grâce aux critères classiques : rapport signal sur bruit et limite de détection. L'effet d'un gaz ambiant (argon et hélium) a aussi été étudié puisqu'il est possible d'améliorer la sensibilité de la LIBS en travaillant sous atmosphère contrôlée. Ces différentes étapes nous mèneront enfin à présenter une application à l'analyse d'un échantillon multiélémentaire.

## Références

1. Pinto, F.G., R.E. Junior, and T.D. Saint'Pierre, *Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review*. Analytical Letters, 2012. 45(12): p. 1537-1556.
2. Crock, J.G. and F.E. Lichte, *Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/atomic emission spectrometry*. Analytical Chemistry, 1982. 54(8): p. 1329-1332.
3. Olive, V., R.M. Ellam, and L. Wilson, *A Protocol for the Determination of the Rare Earth Elements at Picomole Level in Rocks by ICP-MS: Results on Geological Reference Materials USGS PCC-1 and DTS-1*. Geostandards Newsletter, 2001. 25(2-3): p. 219-228.
4. Abedin, K.M., et al., *Identification of multiple rare earths and associated elements in raw monazite sands by laser-induced breakdown spectroscopy*. Optics and Laser Technology, 2011. 43: p. 45-49.

# Analyses LIBS des impuretés du silicium à l'état solide (20°C) et liquide (1410°C)

Rafik Benrabbah<sup>1,\*</sup>, Malek Benmansour<sup>2</sup>, Daniel Morvan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Le Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surfaces - ENSCP–Chimie ParisTech.*

<sup>2</sup> *CEA-DRT-LITEN-DTS–LMPS Savoie, Technolac LE BOURGET DU LAC*

*\*[rafik-benrabbah@etu.chimie-paristech.fr](mailto:rafik-benrabbah@etu.chimie-paristech.fr)*

De par l'importance du critère pureté du silicium dans le domaine photovoltaïque (PV), et dans la perspective de faire de la mesure en ligne et en temps réel pour le contrôle qualité de la production du silicium (Si) destiné à l'industrie PV, notre équipe du LGPPTS s'est intéressée à l'analyse de cet élément sous forme solide et en fusion pour la détection et à la quantification des impuretés présentes dans le bain notamment le bore et l'aluminium.

L'utilisation de la technique d'analyse Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), avec une optimisation des paramètres expérimentaux, à savoir, la composition de l'atmosphère d'analyse et puissance du pulse laser, a donné des résultats prometteurs.

En effet, il a été démontré dans nos travaux [1,2], la possibilité de détecter le bore et l'aluminium à des concentrations très faible de l'ordre du ppm massique et d'établir des courbes d'étalonnage tant dans le silicium solide qu'à l'état fondu.

## Références

1. S. Darwiche, M. Benmansour, N. Eliezer, D. Morvan, Spectrochimica Acta Part B (2010) 738.J. A.
2. S. Darwiche, R.Benrabbah, M.Benmansour, D.Morvan, Spectrochimica Acta Part B 74-75 (2012) 115-118

# Détection de particules de tailles micrométriques et submicrométriques piégées dans un plasma radio fréquence basse pression par technique LIBS

C. Dutouquet<sup>1,\*</sup>, G. Wattiaux<sup>2,3</sup>, L. Meyer<sup>2</sup>, E. Frejafon<sup>1</sup> et L. Boufendi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS / DRC / CARA / NOVA), Parc Technologique Alata, BP 2, 60550 Verneuil-En-Halatte

<sup>2</sup> Groupe de Recherches sur l'Énergétique des Milieux Ionisés (GREMI) UMR 6606, CNRS/Université d'Orléans, 14 rue d'Issoudun, BP 6744, 45067 Orléans Cedex 2

<sup>3</sup> Compagnie Industrielle des Lasers (CILAS), 8, avenue Buffon B.P. 6319 Z.I. La Source, 45063 ORLEANS

\* [christophe.dutouquet@ineris.fr](mailto:christophe.dutouquet@ineris.fr)

Les nanotechnologies sont présentées comme l'industrie du 21<sup>ème</sup> siècle. Les matériaux nanostructurés sont le plus souvent élaborés à partir de briques élémentaires que sont les nanoparticules manufacturées. Cette nanostructuration confère à ces matériaux des fonctionnalités et des propriétés inédites d'un très grand intérêt pour de nombreuses applications industrielles. La production de nanoparticules manufacturées est appelée à croître étant donné les très nombreuses applications des matériaux nanostructurés et le gain économique escompté. Les besoins en nanometrologie (in-situ et si possible en temps réel) devraient donc s'accroître en conséquence. La surveillance des ambiances de travail et le contrôle de procédés de production sont des problématiques requérant un tel développement instrumental.

La technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) ou spectroscopie de plasma induit par laser est un possible moyen de détection dans le cadre des problématiques susmentionnées [1-3]. Dans l'objectif d'améliorer les performances de détection dans le cas de l'analyse d'aérosols, des expériences préliminaires couplant un analyseur LIBS avec une cellule plasma radiofréquence à basse pression utilisée comme piège à particules ont été réalisées [4-5]. Des agglomérats de nanoparticules composites de SiC et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été introduits dans la cellule dans laquelle ils ont été piégés et maintenus en suspension. Des impulsions laser nanosecondes ont été focalisées sur les particules piégées, entraînant leur vaporisation et l'émission du signal LIBS. La détection LIBS a ainsi été réalisée avec un rapport signal sur bruit satisfaisant à une pression de 0.25 mBar au lieu de la pression atmosphérique. Ainsi, ce couplage présente plusieurs avantages. Toutes les particules injectées sont piégées et peuvent potentiellement être analysées. La qualité de l'échantillonnage est améliorée. Des particules organiques (contenant C, H, O et N) pourraient être analysées sans interférences avec ces mêmes éléments naturellement présents dans l'air en utilisant des gaz inertes tels Ar ou He pour la génération du plasma RF. De plus, le rapport signal sur bruit pourrait être meilleur à pression réduite qu'à pression atmosphérique. Enfin d'autres diagnostics laser pourraient être envisagés.

Les résultats obtenus, bien que qualitatifs, ont démontré les potentialités d'un tel couplage pour l'identification d'éléments composants des agrégats de nanoparticules composite. De futures expériences sont envisagées pour optimiser les limites de détection et obtenir des résultats quantitatifs sur des problématiques telles que le contrôle de procédé ou la surveillance de l'air.

## Références

1. R'Mili B et al. (2011). *Journal of Nanoparticle Research* 13, 563-577
2. Amodeo T et al. (2009). *Spectrochimica Acta Part B* 64, 1141-1152
3. Amodeo T, et al. (2008). *Spectrochimica Acta Part B* 63, 1183-1190
4. Dutouquet C, et al. (2013) *Spectrochimica Acta Part B* 83-84, 14-20
5. Brevet INPI "Méthode et système de détection et/ou d'analyse de particules dans un plasma froid"

# Détection des polluants métalliques d'origine particulaire dans les eaux par la technique LIBS

C. B. Faye<sup>1,\*</sup>, T. Amodeo<sup>1</sup>, E. Frejafon<sup>1</sup>, N. Gilon-Delepine<sup>2</sup> et C. Dutouquet<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INERIS, Parc Alata, BP 2, 60550 Verneuil-En-Halatte

<sup>2</sup>ISA, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

\*[cheikh-benoit.faye@ineris.fr](mailto:cheikh-benoit.faye@ineris.fr)

Les pollutions de l'air et des eaux sont des préoccupations sociétales, relayées par la communauté européenne qui s'est doté d'une Directive Cadre sur l'Eau (DCE) veillant d'ici 2015 à la non-dégradation et au maintien d'un bon état général des eaux. Bien que les particules ne soient pas spécifiquement visées par la directive, ces dernières sont connues pour jouer un rôle important dans le transport des polluants. De plus, la problématique de la pollution par les particules pourrait encore s'accroître avec l'émergence de produits nanostructurés (NOAA : Nano Objects, their Aggregates and their Agglomerates) et leur possible relargage dans les eaux. La surveillance de tels polluants, par exemple dans les eaux de rejet d'industries impliquées dans la fabrication de nanoparticules, nécessite le développement d'instruments adaptés. Cette problématique souligne la nécessité d'un suivi in-situ et en temps réel de l'identification chimique et de la concentration en masse des particules en suspension dans les liquides. La technique LIBS couplée à un jet liquide utilisé comme mode d'échantillonnage pour des suspensions de particules, a été proposée à l'INERIS comme candidat potentiel pour cette application avec l'objectif final en vue d'obtenir les meilleures limites de détection.

L'interaction d'impulsions laser nanoseconde à 532 nm avec des particules simulant des agrégats de nanoparticules de taille micrométrique de verre de borosilicate en suspension dans le jet de liquide a été examinée. La nature discrète des particules qui interagissent avec les impulsions laser, a orienté notre étude vers une analyse conditionnelle de la suspension car l'échantillonnage des particules est limité dans le temps et dans l'espace.

L'évolution du volume liquide échantillonné en fonction de l'énergie du laser a été étudiée et le résultat révèle que ce volume d'échantillonnage est très inférieur au volume d'échantillonnage attendu supposé être le produit de l'épaisseur du jet et de la surface d'interaction laser liquide [1]. Une estimation de la profondeur ablatée a été faite. Il a également été montré que les particules n'étaient pas entièrement vaporisées. Ainsi, avec le volume liquide échantillonné, l'évolution du rapport signal sur bruit (SNR : Signal to Noise Ratio) des particules en fonction de l'énergie du laser a été aussi bien étudiée. Finalement, l'énergie du laser et la fluence correspondante optimisant à la fois le volume d'échantillonnage et le SNR des particules en suspension dans le jet ont été déterminées.

Les résultats obtenus mettent en évidence les limitations intrinsèques du mode d'échantillonnage à jet liquide utilisé pour l'analyse de suspensions de particules micrométriques avec des impulsions laser nanoseconde à 532 nm [2].

## Références

1. Samek O. et al., Opt. Eng. 39 (8) (August 2000) 2248-2262
2. Faye C.B. et al., publication soumise à Spectrochimica Acta Part B (Mai 2013)

# Formation de nanoparticules dans un plasma généré par irradiation laser d'une surface métallique dans l'air

**Marie Girault<sup>1\*</sup>, Jean-Marie Jouvard<sup>1</sup>, Luc Lavisse<sup>1</sup> et Ludovic Hallo<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne,  
1 Allée des Granges Forestier 71100 Chalon-sur-Saône

<sup>2</sup>CEA, CESTA, 15 Avenue des Sablières CS 60001, 33116 Le Barp Cedex

\*[marie.girault@u-bourgogne.fr](mailto:marie.girault@u-bourgogne.fr)

Suite à l'irradiation laser d'une cible métallique par un faisceau laser de courte durée d'impulsion (de l'ordre de la nanoseconde), nous observons la formation d'une fine couche de métal fondu en surface du matériau, puis la formation de vapeur très énergétique et fortement ionisée. L'expansion de cette vapeur dans son environnement, ici dans l'air, est appelée plume-plasma.

A la fin de l'interaction, le plasma se refroidit et se détend à des vitesses supersoniques [1]. Il y a alors formation d'une onde de choc dans la cible. Sous certaines conditions de température et de pression, la vapeur ainsi créée se condense et s'agglomère pour former des particules liquides de tailles micrométriques et nanométriques, appelées nuclei. L'interaction ayant lieu dans l'air, il s'agit de composés oxydés de la cible utilisée [2].

La formation de nanoparticules lors d'un processus d'ablation laser est connue et présente des applications importantes, telle que la technique de « Pulse Laser Deposition » (PLD), qui permet la formation de couches minces. Dans d'autres circonstances, la formation de nanoparticules est à proscrire. Dans le cas du diagnostic LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), les nanoparticules émettent un rayonnement continu qui dégrade la précision des mesures.

Ce projet s'inscrit dans l'étude des mécanismes de formation de ces nanoparticules. Une étude expérimentale préliminaire a été menée afin de caractériser les particules générées lors des différents traitements. Des particules ont été formées et récupérées « post-mortem » (après les tirs laser) pour être analysées. De plus, des analyses « in-situ » ont été réalisées par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), afin de déterminer leur taille, leur morphologie, et leur densité, ainsi que de localiser les nuclei dans le plume [3]. Ces résultats ont ensuite été confrontés à une étude numérique basée sur un code hydrodynamique 1D et un modèle de condensation déjà existant, afin de comprendre l'origine de la formation de nanoparticules dans l'air [2]. Afin d'optimiser les conditions de simulation du phénomène d'interaction laser-matière et celles de l'expansion du plasma dans son environnement, une analyse physique du plasma est réalisée par spectroscopie d'émission. Nous avons comme objectif d'obtenir une caractérisation spatio-temporelle du champ de température et de densité électronique.

## Références

1. M. Cirisan, J.-M. Jouvard, L. Lavisse and R. Oltra, J. Appl. Phys. 109 (2011) 103301.
2. M. Girault, L. Hallo, L. Lavisse, M.C. Marco de Lucas, D. Hébert, V. Potin and J.-M. Jouvard, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 9461-9465.
3. L. Lavisse, J.-L. Le Garrec, L. Hallo, J.-M. Jouvard, S. Carles, J. Perez, J.B.A. Mitchell, J. Decloux, M. Girault, V. Potin, H. Andrzejewski, M.C. Marco de Lucas and S. Bourgeois, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 164103.

# Analyse du lait en poudre par spectroscopie du plasma induit par laser

Afef Hammami<sup>1,\*</sup>, Jörg Hermann<sup>1</sup>, Souad Lahmar<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Aix-Marseille Université, CNRS, Laboratoire LP3

<sup>2</sup>Université de Tunis El Manar, Laboratoire LSAMA

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

L'analyse de la composition chimique des aliments est nécessaire pour évaluer les risques sanitaires [1]. Par rapport aux techniques classiques, la spectroscopie du plasma induit par laser (LIBS) est prometteuse pour le contrôle des qualités des aliments [2, 3], car elle permet l'analyse rapide d'échantillons.

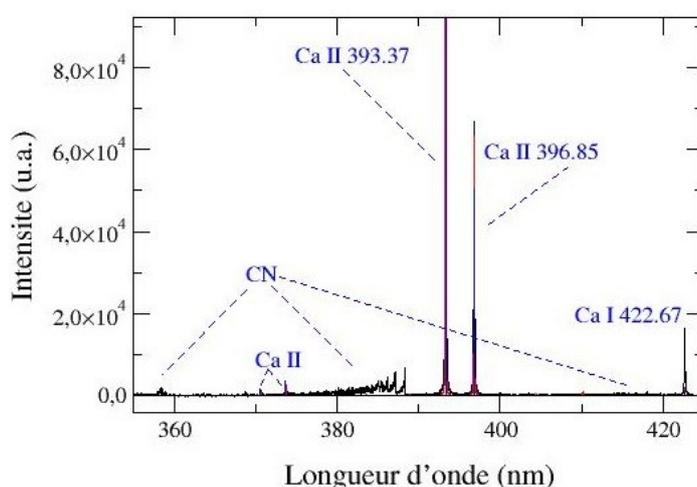


Fig. 1. Spectre du plasma produit sur pastille du lait sous air. Délai d'impulsion 300 ns, porte 100.

Nous rapportons dans ce travail le diagnostic du plasma à la surface du lait de bébé en poudre. La densité électronique a été déduite de l'élargissement Stark et la température du plasma a été déterminée à partir des intensités relatives des raies spectrales. Les spectres expérimentaux ont été comparés à la luminance spectrale calculée pour un plasma uniforme en équilibre thermodynamique local. Les résultats indiquent une densité d'environ  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et une température de l'ordre de 13000K. En comparant les températures rota-vibrationnelles des spectres moléculaires à la température d'excitation électronique des atomes, nous avons trouvé des valeurs proches ce qui prouve que nous sommes proches de l'ETL. En plus des éléments majoritaires C, H, O, K, Mg, Ca et le P, nous avons pu détecter le Fe comme élément trace. La comparaison du spectre mesuré avec le spectre théorique nous a également permis d'évaluer des limites de détection. Des travaux sont en cours pour améliorer la sensibilité de l'analyse.

## Références

1. Y. Godwal et al. , Spectrochimica Acta Part B 62 (2007) 1443-1447.
2. Lei WQ, El Haddad J, Motto-Ros V, Gilon-Delepine N, Stankova A, Ma QL, Bai XS, Zheng LJ, Zeng HP, Yu J, Anal Bioanal Chem (2011) 400:3303-3313
3. S. Beldjilali, D. Borivent, L. Mercadier, E. Mothe, G. Clair, J. Hermann, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 727-733.

# Effects of laser wavelength on the expansion of laser-induced plasma into background gas

Q. L. Ma<sup>1,\*</sup>, V. Motto-Ros<sup>1</sup>, W.Q. Lei<sup>1,2</sup>, F. Laye<sup>1</sup>, X.S. Bai<sup>2</sup>, L.J. Zheng<sup>2</sup>, H.P. Zeng<sup>2</sup>, and J. Yu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université de Lyon, F-69622, Lyon, France, Université Lyon 1, Villeurbanne CNRS, UMR 5579, LASIM

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai, P. R. China

\*[Qianli.Ma@univ-lyon1.fr](mailto:Qianli.Ma@univ-lyon1.fr)

For nanosecond laser ablation, the post-ablation interaction between the tailing part of the pulse and the emerging plasma leads to the well-known shielding effect which prevents the totality of the laser energy to be deposited into the target. On the other hand, the part of the laser energy absorbed by the evaporated plume and/or the compressed background gas induces laser-supported absorption waves (LSAW) which significantly influence the expansion, the plasma-gas mixture and finally the resulted physical parameters of the plasma. The main mechanisms involved in the plasma absorption are inverse bremsstrahlung and multi-photon absorption which are both wavelength-dependent.

We report here the effects of the laser wavelength on the propagation of the plasma into a one-atmosphere Ar background gas with a comparison between IR (1064 nm) and UV (355 nm) ablations. An aluminium target was ablated by IR or UV pulses with similar irradiances in the order of 10 GW/cm<sup>2</sup>. Metallic target minimized the influence of the wavelength on the laser-target interaction, especially for such high irradiance. The observed different characteristics of the plasmas were therefore predominately determined by the interaction between the plasma and the tailing part of the laser pulse. Time- and space-resolved emission spectroscopy was performed by locally detecting the plasma emission with a fiber of 50  $\mu\text{m}$  core diameter. The obtained results showed different propagation behaviors of the plasma into the background gas due to different absorption mechanisms of laser radiation. In the IR regime, important ionizations occur in the layer of Ar gas compressed by the plasma, which leads to a total absorption of the tailing part of the pulse. Such shielding effect becomes much less pronounced in the UV regime with better penetration of the laser pulse into the plasma and coupling with the target. A more compact plasma with higher electron density and temperature is thus observed in the UV regime in contrast with a more extended plasma with slightly lower electron density and temperature but with much better homogeneities along the laser beam incidence axis in the IR regime (Fig. 1). [1,2]

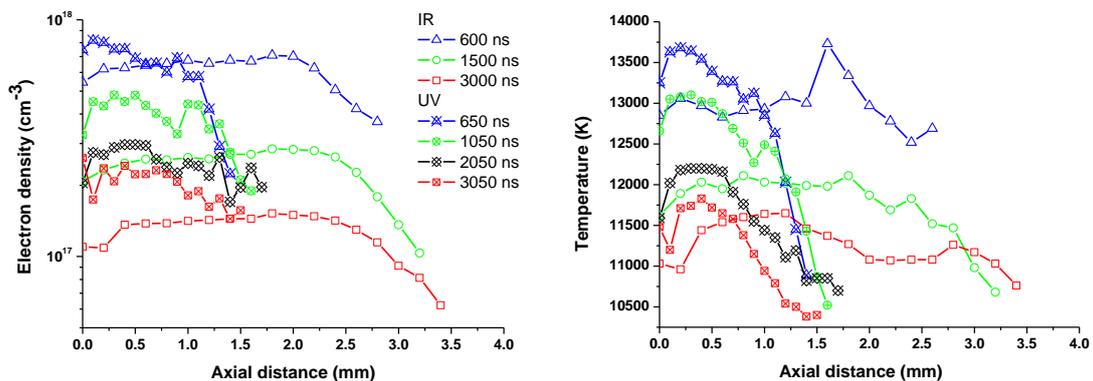


Fig.1. Axial profiles of the electron density and the temperature at different delays after the laser shot.

## References

1. Q.L. Ma, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, M. Boueri, X.S. Bai, L.J. Zheng, H.P. Zeng, and J. Yu, *Spectrochim. Acta Part B* 65, 896-907 (2010).
2. Qianli Ma, Vincent Motto-Ros, Fabrice Laye and Jin Yu, Wenqi Lei, Xueshi Bai, Lijuan Zheng and Heping Zeng, *J. Appl. Phys.*, 111, 053301 (2012).

# Corrélation des propriétés des cratères formés par ablation laser aux paramètres expérimentaux de l'interaction laser-matière. Implications pour l'analyse par LIBS

**Jessica Picard<sup>1,\*</sup>, Jean-Baptiste Sirven<sup>2</sup>, Jean-Luc Lacour<sup>2</sup>, Patrick Mauchien<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>CEA, DAM, Valduc, F-21121 Is-sur-Tille, France

<sup>2</sup>CEA, DEN, Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

\*[Jessica.picard@cea.fr](mailto:Jessica.picard@cea.fr)

Le Laboratoire de Chimie Analytique du CEA Valduc pratique des analyses physico-chimiques de contrôle qualité de matériaux nucléaires métalliques solides, issus de lignes de fabrication. Le processus d'analyse, allant du prélèvement au rendu de résultats, peut être relativement long. La productivité pourrait être améliorée par la réalisation d'un pré-contrôle rapide de la composition des pièces, directement sur les lignes de production, en utilisant la technique LIBS, adaptée à l'analyse à distance et en temps réel dans des environnements contraignants (radioactivité, espace confiné du type boîte à gants).

Avant de réaliser des analyses sur matériaux nucléaires, il est nécessaire de travailler sur des matériaux simulant ces derniers. En LIBS, les deux paramètres affectant le signal analytique sont la masse ablatée par tir laser et la température du plasma. L'influence de la masse ablatée étant majoritaire [1], il s'agit dans un premier temps de déterminer un matériau simulant le comportement du matériau d'intérêt vis-à-vis de l'ablation laser.

L'objectif de ce travail est de réaliser une caractérisation complète de l'ablation laser d'un métal (le cuivre) dans les conditions d'éclairement de la LIBS (quelques dizaines de GW/cm<sup>2</sup>).

Pour cela, des cratères sont réalisés par ablation laser sur un échantillon de cuivre. Leurs caractéristiques (profondeur, diamètre, volume) sont mesurées par profilométrie interférométrique, et mises en relation avec les paramètres expérimentaux de l'ablation (énergie, éclairement, nombre de tirs). Le faisceau laser a été préalablement caractérisé afin de tenir compte de l'énergie réellement employée lors de l'ablation.

Les résultats montrent que le volume ablaté est proportionnel à l'énergie totale fournie à l'échantillon. On peut ainsi déterminer l'efficacité d'ablation en "nombre d'atomes ablatés par photon laser [2]". Nous observons également une très bonne linéarité entre la profondeur ablatée et la racine carrée de l'éclairement crête [3]. Le seuil d'ablation moyen du cuivre a pu être déterminé et est comparable à celui proposé par Cabalín et al. [4]. Les données obtenues sur le diamètre des cratères ont été corrélées avec le diamètre du faisceau au seuil d'ablation. Les trois mesures réalisées sur les cratères (volume, profondeur, diamètre) sont interprétées physiquement et montrent une très bonne cohérence entre elles.

Cette étude sera étendue à d'autres métaux afin de prédire le comportement à l'ablation laser de matériaux nucléaires et de déterminer un matériau simulant pour l'analyse LIBS.

## Références

1. C. Chaléard, P. Mauchien, N. André, J. Uebbing, J.L. Lacour, C. Geertsen, J. Anal. At. Spectrom. 12, 183-188 (1997).
2. D.W. Hahn and N. Omenetto, Appl. Spectrosc. 64, 335A (2010).
3. B. Sallé, C. Chaléard, V. Detalle, J.L. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon, A. Semerok, Appl. Surf. Sci. 138-139, 302 (1999).
4. L.M. Cabalín and J.J. Laserna, Spectrochim. Acta, Part B 53, 723 (1998).

# Application industrielle de la LIBS pour l'analyse d'échantillons liquides et solides issus d'un pilote de vitrification de verres nucléaires simulés

S. Contat<sup>1</sup>, A. Aurouze<sup>1</sup>, D. L'Hermite<sup>2</sup>, C. Roche<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Commun de Vitrification (LCV) CEA, AREVA de Marcoule

<sup>2</sup>CEA, DEN, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif sur Yvette, France

\*[clau.roche@cea.fr](mailto:clau.roche@cea.fr)

Le Laboratoire Commun de Vitrification (LCV) étudie le conditionnement des déchets de haute activité issus du retraitement des combustibles irradiés par vitrification. Ces études comprennent d'une part la formulation des verres à l'échelle laboratoire, et d'autre part la définition des conditions de fonctionnement du procédé d'élaboration sur des prototypes à l'échelle 1 du verre nucléaire simulé. La qualification du procédé technologique se fait par l'analyse en différé des échantillons liquides issus du système de traitement des gaz et l'analyse de la composition chimique ainsi que l'homogénéité des verres, respectivement par ICP et XRF. Le LCV s'est équipé en 2012 d'une LIBS pour évaluer ses performances sur des échantillons issus de ses pilotes.

Le système analytique est une MobiLIBS II de la société IVEA équipée d'une chambre pour l'analyse des liquides et d'une seconde pour l'analyse des solides.

Le poster présente les étalonnages réalisés ainsi que les premiers résultats obtenus sur des échantillons de verre et des solutions issus des pilotes du LCV. La stabilité de la mesure sur liquide a été estimée en mesurant régulièrement une solution de cuivre sur plusieurs jours. Des solutions de normalisation du signal sont proposées afin d'améliorer les résultats analytiques.



Fig. 1. Configuration pour l'analyse des solides.



Fig. 2. Configuration pour l'analyse des liquides.

# Analyse et tri de roches volcaniques in situ

C. Roux<sup>1</sup>, J. Rakovsky<sup>1,5</sup>, O. Musset<sup>1,\*</sup>, J. F. Buoncristiani<sup>2</sup>, P. Pellenard<sup>2</sup>, C. Thomazo<sup>2</sup>, F. Monna<sup>3</sup>, V. Bichet<sup>4</sup>, P. Veis<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Université de Bourgogne, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne UMR CNRS 5209, 9 av. A. Savary 21000 Dijon, France

<sup>2</sup>Université de Bourgogne, Laboratoire Biogéosciences UMR CNRS 5561, 6 Boulevard Gabriel 21000 Dijon, France

<sup>3</sup>Université de Bourgogne, Laboratoire ARTÉHIS UMR CNRS 6298, 6 Boulevard Gabriel 21000 Dijon, France

<sup>4</sup>Université de Besançon, Laboratoire Chrono-Environnement UMR CNRS 6249, 16 Route de Gray 25000 Besançon, France

<sup>5</sup>Comenius University, Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Bratislava, Slovakia

\*[olivier.musset@u-bourgogne.fr](mailto:olivier.musset@u-bourgogne.fr)

Parmi les nombreux champs d'applications de la technique d'analyse LIBS, nous pouvons citer la prospection géologique. C'est dans ce but que l'ICB a développé un appareil LIBS compact puis l'a évalué en collaboration avec les laboratoires Biogéosciences, ARTÉHIS et Chrono-environnement sur des échantillons géologiques [1]. A la manière de Chemcam sur Mars, l'objectif est d'analyser rapidement la composition atomique et de pré-trier des spécimens et ainsi pouvoir sélectionner les roches qui seront effectivement collectées en vue d'analyses ultérieures à plus haute résolution.

Une mission en Islande a été montée pour tester le prototype dans des conditions réelles de terrain. Plus de 2000 km ont été parcourus sur les difficiles pistes islandaises (fig. 1a). L'objectif était double : (i) éprouver la robustesse du système LIBS face à de fortes vibrations et des variations de température significatives, et (ii) évaluer les capacités de la LIBS portable à discriminer les roches et les séries magmatiques, ce qui peut être problématique à l'œil nu. L'Islande se trouve sur la dorsale médio-atlantique séparant la plaque américaine de la plaque européenne, et présente des roches volcaniques plus ou moins acides qui traduisent l'histoire géologique locale (fig. 1b).

Un total de 44 échantillons, représentant 22 roches a été analysé par le système LIBS portable et ultérieurement par ICP-OES et ICP-MS. Les analyses non supervisées (cluster) ou supervisées (analyse discriminante) conduisent au même résultat : les groupes définis par la LIBS correspondent bien aux groupes obtenus de façon plus classique par l'analyse chimique totale.



Fig.1 : a) Carte des prélèvements-analyses, b) exemple de mesure in situ, c) graphique type d'un regroupement par famille de roches

## Référence

1. Jozef Rakovský, Olivier Musset, Jean François Buoncristiani, Vincent Bichet, Fabrice Monna, Pascal Neige, Pavel Veis, *Testing a portable laser-induced breakdown spectroscopy system on geological samples*, Spectrochim Acta B 74–75 (2012) 57–65.

# Les études physico-chimiques des plasmas induits par laser pour l'analyse quantitative des matériaux dans les systèmes nucléaires

**Rawad Saad<sup>1,\*</sup>, Daniel L'Hermite<sup>1</sup>, Bruno Bousquet<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>CEA Saclay/DEN/DANS/DPC/SEARS/LANIE

<sup>2</sup>Université de Bordeaux 1 - LOMA

\*[rawad.saad@cea.fr](mailto:rawad.saad@cea.fr)

Le problème des effets de matrices mis en évidence au cours d'une expérience LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) effectuée sur différents étalons métalliques (Al, Ni, Fe et Pb) induit une différence de signal selon le matériau dans lequel se trouve l'élément recherché. Le but a été de quantifier ces effets de matrices afin de pouvoir les expliquer. La mesure de la quantité de matière ablatée  $N_0$ , la température  $T$  du plasma et la densité électronique  $N_e$  du plasma permet d'effectuer une normalisation des droites d'étalonnages expérimentales à partir d'une équation issue de la loi de Boltzmann :

$$I = f(\lambda) \times C \times N_0 \times g \times \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z(T)} \times A.$$

Cette tentative de correction n'étant pas suffisante pour expliquer la diminution du signal LIBS, on a calculé, d'une part, le nombre d'atomes détecté dans le plasma, et d'autre part, la quantité de matière totale initialement ablatée de l'échantillon. Le rapport entre ces deux dernières grandeurs a été calculé et a permis de conclure que des effets chimiques jouent un rôle important dans le plasma.

# Détection et quantification d'éléments traces dans des matériaux du patrimoine à base de plomb

**D. Syvilay<sup>1,\*</sup>, A. Texier<sup>1</sup>, A. Arles<sup>2</sup>, B. Gratuze<sup>2</sup>, V. Detalle<sup>1</sup>, S. Duchêne<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques USR 3224, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne, FRANCE

<sup>2</sup>IRAMAT, 3D, rue de la Férollerie, 45071 ORLEANS CEDEX 2, FRANCE

\*[delphine.syvilay@culture.gouv.fr](mailto:delphine.syvilay@culture.gouv.fr)

Le LRMH a développé une sonde LIBS portable principalement utilisée jusqu'à maintenant pour l'analyse des peintures murales. Pour étendre l'utilisation de la technique LIBS dans le domaine du patrimoine culturel et pour tester son efficacité, une étude a été entreprise sur d'autres matériaux. La quantification des éléments traces dans une matrice de plomb, constituant généralement les couvertures des monuments historiques, a été réalisée. En effet, des éléments traces dans une telle matrice pourraient être la signature d'un processus métallurgique pour une époque donnée. La quantification des éléments trace permettrait de compléter l'histoire du monument dans le but d'établir une chronologie de ses différentes campagnes de restauration.

Par conséquent, une méthodologie a été mise en place en commençant par l'optimisation des paramètres d'acquisition jusqu'à la calibration en utilisant des étalons. Cinq éléments traces ont été quantifiés (Ag, Bi, Cu, Sb, Sn) avec une précision de l'ordre du ppm. Plus de 200 échantillons (prélevés à partir du toit d'une cathédrale en France) ont été analysés. Leurs compositions ont été quantifiées également en parallèle par LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) dans le but de comparer les résultats.

Les premiers résultats obtenus révèlent que la technique LIBS apparaît être adaptée pour la quantification d'éléments traces dans une matrice de plomb avec une méthodologie simple et adéquate.

Le système LIBS du LRMH basé sur l'utilisation d'un spectromètre sans résolution temporelle permet de construire des droites d'étalonnage avec différentes matrices de plomb en obtenant ainsi des limites de détections appropriées (de 10 à 150ppm suivant les éléments) pour cette problématique. Un traitement de données par ACP (Analyse en Composantes Principales) classant des familles d'échantillons par concentration en éléments traces a été couplée avec du SIG (Système d'Information Géographique). Des cartographies ont ainsi pu être réalisées mettant en avant des familles métallurgiques, caractéristiques d'une période donnée. De plus les analyses par LA-ICP-MS ont pu confirmer les résultats obtenus.

Ce travail a donc permis d'élargir l'utilisation de la technique LIBS dans l'étude du patrimoine culturel. La suite de l'étude consistera à tester l'efficacité du LIBS à travers des mesures sur site en routine, avec l'adaptation d'un logiciel de traitement adéquat.

# Analysis of basic mineral phases in granite using calibration free laser induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS)

M. Horňáčková<sup>1</sup>, J. Plavčan<sup>1</sup>, Z. Grolmusová<sup>1,2</sup>, P. Konečný<sup>2</sup>, I. Holický<sup>2</sup>, P. Veis<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Comenius University, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Department of Experimental Physics, Mlynská dolina, 842 48 Bratislava, Slovakia

<sup>2</sup>State Geological Institute of Dionýz Štúr, Department of Special Laboratories, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, Slovakia

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

In the last decades laser Induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been established also in the field of geology, where samples with higher inhomogeneity are often occurred. LIBS was successfully applied for qualitative and also quantitative analysis of different geological materials (soils, sediments, rocks, minerals or meteorites). Tucker applied LIBS method to the stand-off analysis of different igneous rocks [1]. Novotný used LIBS and laser ablation ICP MS for granite surface mapping [2]. Field analyses of geomaterials are often realized by portable LIBS instruments. Rakovský utilized LIBS portable device for analysis of ammonites and lacustrine sediments [3]. Vadillo monitored spatial distribution of magnesium and strontium in speleothems [4]. Hark analyzed columbite-tantalite from locations around the world by commercially available LIBS system [5].

In the presented work calibration free approach of the laser induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) was applied for the analysis of minerals (biotite, K-feldspar, plagioclase and quartz) in granite. CF-LIBS results were compared to the conventional geological method- electron microprobe analysis (EMPA). Results of CF-LIBS analyses of quartz and K-feldspar were in good agreement with the results obtained using EMPA method. In the case of plagioclase and biotite were observed more significant differences between CF-LIBS and EMPA results. Comparing CF-LIBS and EMPA results it was pointed out on the spatial character of CF-LIBS results, because of laser beam is focused in to the spot with diameter of hundreds of  $\mu\text{m}$ , unlike of EMPA, where electron beam is focused to the area with diameter of several  $\mu\text{m}$ . From the other side CF LIBS performed averaged measurements from different points and so could better lead to the minor and trace element detection in geological samples than precise but local EMPA analysis.

**Acknowledgements.** This work was financially supported form the Scientific Grant Agency VEGA (1/1157/11), Comenius University (UK/428/2013) and from ERDF (ITMS 26240220042).

## References

1. J.M. Tucker, M.D. Dyar, M.W. Schaefer, S.M. Clegg, R.C. Wiens. Chem. Geol. 277 (2010) 137- 148
2. K. Novotný et al, Spectrochim. Acta B 63 (2008) 1139-1144.
3. J. Rakovský, O. Musset, J. Buoncristiani, V. Bichet, F. Monna, P. Neige, P. Veis. Spectrochim. Acta B 74-75 (2012) 57-65.
4. J.M. Vadillo, I. Vadillo, F. Carrasco, J.J. Laserna. J. Anal. Chem. 361 (1998) 119- 123.
5. R.R. Hark et al, Spectrochim. Acta B 74- 75 (2012) 131- 136.

# Analysis of rare earth in nuclear-waste glass-ceramic using laser-induced breakdown spectroscopy

Xiaochun Wang<sup>1,\*</sup>, Gérard Panczer<sup>1</sup>, Vincent Motto-Ros<sup>1</sup>, Dominique De Ligny<sup>1</sup>, Jin Yu<sup>1</sup>,  
Jean-Luc Dussaussoy<sup>2</sup>, Sylvain Peugnet<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ILM, UMR5306 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Bât. Kastler, 10 rue Ada Byron, 69622  
Villeurbanne

<sup>2</sup>LMPA, CEA, Valhro-Marcoule

\*[Xiaochun.Wang@lasim.univ-lyon1.fr](mailto:Xiaochun.Wang@lasim.univ-lyon1.fr)

During fission reactions in nuclear plant, fission products are produced and vitrified as final waste. Crystalline phases could form spontaneously in the nuclear waste glass or induced by heat treatment which transforms glass into glass-ceramic. For intermediate waste loading nuclear glass (R7T7), powellite ( $\text{CaMoO}_4$ ) is the main crystalline phase. Actinides and lanthanides (rare earth elements) derived from fission reaction appear to be preferentially incorporated into  $\text{CaMoO}_4$  in the process of its crystallization and substitute the Ca sites in the lattice structure. It is therefore necessary for the nuclear industry to consider the long term behavior of glass ceramic in the nuclear waste storage conditions. Due to such preferential incorporation of actinides and lanthanides into  $\text{CaMoO}_4$  crystalline, the crystal as well as the surrounding glass matrix forms a double barrier limiting the diffusion of the radionuclides. However, the structure of powellite may be damaged after a certain dose of self-irradiation, and associated to swelling, could induces cracks in the glass matrix and results in dissemination risk of radioactive elements. Thus, it is very important to study the fractionation coefficient of actinides and lanthanides between the glass phase and the crystalline phase in order to know their distribution in the nuclear glass-ceramic.

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a suitable technique that can be easily used to conduct space-resolved elemental analysis. In our experiment, Eu, Pr, Nd, La, compensated by Na and Sr, were used as dopants to imitate the fission products surrogates. A series of doped  $\text{CaMoO}_4$  ceramic were synthesized for testing and optimizing the LIBS measurement parameters (delay, gate width and spectral range, etc.) of rare earth elements in the  $\text{CaMoO}_4$  matrix. Glass-ceramics containing  $\text{CaMoO}_4$  crystalline with a size of tens of microns were prepared (by heat treatment) from the borosilicate nuclear glass. Micro-LIBS mapping with optimized operation parameter was realized on these glass-ceramic samples in order to identify and determined the distribution of rare-earth elements in and around powellite crystallites. [1]

## Reference

1. Xiaochun Wang, Vincent Motto-Ros, Gérard Panczer, Dominique De Ligny, Jin Yu, Jean-Michel Benoit, Jean-Luc Dussaussoy, Sylvain Peugnet, *Mapping of rare earth elements in nuclear waste glass-ceramic using micro-laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, in press Spectrochim. Acta B, DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.022 (2013).