



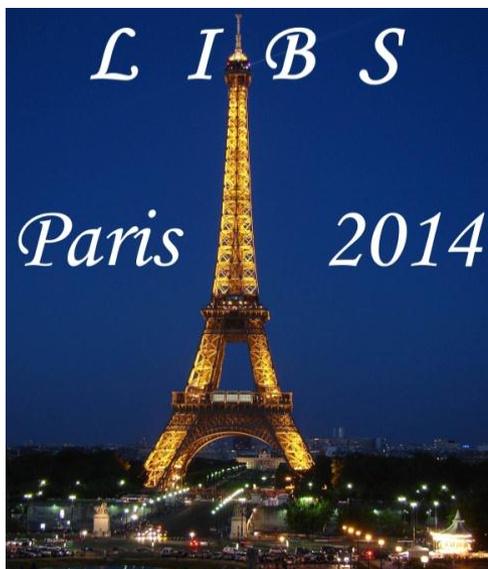
<http://libs-france.com>

# Journées LIBS France 2014

## La LIBS pour le contrôle de procédé et l'analyse in situ

ENSCP, Paris

2 et 3 juin 2014



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





La LIBS est une technique d'analyse élémentaire particulièrement adaptée à l'analyse de matériaux hors du laboratoire. Elle a été récemment médiatisée grâce au succès de l'instrument ChemCam équipant le rover Curiosity, arrivé sur la planète Mars en août 2012. Cet instrument franco-américain, qui a pour rôle de mesurer à distance la composition des roches et des sols environnant le rover, illustre remarquablement les capacités analytiques de la LIBS à distance, in situ et en environnement hostile.

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

Initiées en 2006, les sixièmes Journées LIBS France mettront cette année l'accent sur les développements de la technique dans le domaine du contrôle de procédé industriel et de l'analyse in situ. Elles auront lieu les 2 et 3 juin 2014 à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, amphithéâtre Charles Friedel.

Le comité d'organisation,

Jean-Baptiste Sirven (CEA Saclay)

Catherine Hercé (SFO)

Mariam Mellot (SFO)

Daniel Morvan (ENSCP)

Rafik Benrabbah (ENSCP)

Vincent Detalle (LRMH)



Journées organisées avec le soutien de :







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

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

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

Après avoir coopéré avec l'armée américaine sur des projets de sécurité utilisant la technologie LIBS, Ocean Optics a étendu son savoir faire sur cette technologie et a participé au projet Chemcam par la fourniture des spectromètres permettant aujourd'hui l'analyse des roches sur Mars. De nombreuses collaborations avec des partenaires intégrateurs et scientifiques permettent aujourd'hui à Ocean Optics de poursuivre son développement et d'accroître sa présence sur les marchés LIBS.

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

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

Contacts: Yi Mei LIU 01 69 31 39 52 [yimei.liu@idil.fr](mailto:yimei.liu@idil.fr), Bruno VOLPE [bruno.volpe@idil.fr](mailto:bruno.volpe@idil.fr) 04 50 28 34 81

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

# Fast-gated ICCD solutions



## The iStar ICCD

Intensified CCDs

The new USB iStar from Andor Technology stands for a unique combination of **Speed**, **Sensitivity**, **Resolution** and **Versatility**.

The iStar platform offers high resolution sensors and UV-Vis-NIR photocathodes, low-noise, high-speed electronics and a feature-packed, ultra-low jitter, fully integrated and software controlled **Digital Delay Generator (DDG)**.

### The ONLY ICCD platform to offer:

- USB 2.0
- 5 MHz readout - acquisition rate in excess of 3,400 spec/s
- 500 kHz sustained gating rate
- -40 °C TE cooling
- Gating speeds < 2 ns
- New generation of on-board DDG
- Insertion delay as low as 20 ns
- UV On/Off ratio gating >10<sup>3</sup> as standard

[andor.com/istar](http://andor.com/istar)



**ANDOR**  
an Oxford Instruments company

# 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 fourrier 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)

mail : [QUANTOM@BERTIN.FR](mailto:QUANTOM@BERTIN.FR)

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

## ***Microscope spéciaux et systèmes de spectroscopie***

### ***Microscope spéciaux et spectroscopie***

- Microscopes spéciaux adaptés à différentes méthodes d'analyse et d'observation.
- Spectroscopie LIBS - SLRT Raman, Brillouin, fluorescence multi-photons
- Spectroscopie large spectre avec optiques miroir
- Injection laser dans des microscopes



*Spectro microscope  
Spectre étendu  
(UV à IR)  
Optiques miroir*

### ***Optiques spéciales et composants pour spectroscopie***

- Réalisation à la demande d'objectifs spéciaux et de composants pour spectroscopie, vision, imagerie

Références : ESRF, EMBL, MIT, Brookhaven National Lab



*Objectifs miroirs  
Pour  
spectroscopie*

### ***Nucléaire***

- Microscopes et instruments d'optiques pour laboratoires haute activité.
- Micro spectroscopie Raman en cellule haute activité
- Références en France (CEA, Areva, EDF), Allemagne, Inde et Russie.



*Microscope Raman  
pour cellule haute  
activité  
CEA Marcoule -  
Atalante*

### ***Synchrotrons***

- Microscopes et optiques pour imagerie rayons X.
- Références en Europe, Asie, USA, Brésil, Australie.  
(Equipe les synchrotrons de 14 pays)



*Microscope pour  
imagerie et  
tomographie sur  
synchrotrons*

### **A propos d'Optique Peter**

Fondée en 1790 par l'opticien Grégoire et repris par Henri Peter en 1898, Optique Peter est un des plus anciens fabricants de matériel optique de France.

Société familiale depuis sa création, Optique Peter allie une longue tradition de savoir-faire dans le domaine de l'ingénierie optique et mécanique avec une expérience dans des domaines de pointe, nucléaire, synchrotrons, recherche, et une présence dans plus de 20 pays.

La société intègre dans une petite structure un bureau d'étude, des ateliers de fabrication mécanique, optique et fibre optique ainsi qu'un service client habilité à intervenir en environnement nucléaire et proposant des prestations de mise en service, maintenance et formation.

## Expert au service des entreprises

Métier : diagnostic et expertise sur site des matériaux dans le patrimoine et l'industrie.

## L'innovation au service de l'expertise

Epitopos utilise des technologies innovantes et des méthodologies basées sur l'observation et la compréhension des phénomènes. Couplés à des technologies analytiques innovantes peu invasives, voire non destructives permet des diagnostics performants. L'approche in situ réduit considérablement les temps ainsi que les coûts analytiques en laboratoire.

### Patrimoine

Dans le domaine du patrimoine, nous intervenons sur:

#### Conservation

- Conservation préventive,
- Documentation technologique,
- Expertise juridique.

#### Restauration

- Assistance à maîtrise d'oeuvre ou d'ouvrage,
- Etudes préalables ou complémentaires,
- Caractérisation d'altérations,
- Conception, évaluation et mise en place de protocoles d'interventions,
- Contrôles de matériaux.

#### Promotion du patrimoine

- Publications,
- Conférences,
- Démonstrations.

### Industrie

Dans le domaine industriel, nous intervenons sur:

#### Bâtiment

- Expertise judiciaire sur site (sapiteur),
- Contrôle des matériaux,
- Analyse des dégradations des bétons,
- Recherche de polluants dans les matériaux.

#### Environnement

- Contrôle du traitement des déchets,
- Effluents industriels,
- Qualité de l'eau.

#### Manufacture

- Contrôle qualité sur chaîne et en sortie,
- Détection d'espèces sur forage (minerais, gaz),
- Maintenance (contrôle de qualité d'infrastructures).

#### Communication

- Publications,
- Conférences,
- Démonstrations.

## Notre force est de s'adapter à votre problématique et trouver des solutions adaptées

Exemple de technologies :

- Développement de la technologie LIBS sur site,
- Développement de capteur de mesure de la teneur en eau et de la température des murs,
- Développement de la thermographie Infrarouge.

Exemple d'applications :

- Décollement d'enduits supports de peintures murales,
- Localisation de l'humidité des maçonneries,
- Mesure des flux thermiques dans les bâtiments,
- Contrôle en ligne de la température et de la chimie de matériaux...

+ 33 6 63 05 03 48 / [fabrice.surma@epitopos.fr](mailto:fabrice.surma@epitopos.fr)

Epitopos une émanation du CRIT Matériaux Alsace



## Programme

### 2 juin - Journée de conférences

- 9:00 Accueil – Café  
9:20 Introduction  
J.-B. Sirven, D. Morvan, V. Detalle

#### **Session Contrôle de procédé et analyse in situ (I) : études amont**

- 9:30 [Analyse de verres par mesures LIBS autocalibrées](#)  
J. Hermann, LP3, CNRS / Université d'Aix-Marseille
- 9:50 [Analyse LIBS de liquides visqueux](#)  
J. Yu, ILM, CNRS / Université Claude Bernard Lyon 1
- 10:10 [Analyse de particules dans les gaz et les liquides](#)  
C. Dutouquet, INERIS
- 10:30 [Analyses quantitatives de métaux par LIBS Vacuum Ultra-Violet et application aux matériaux nucléaires](#)  
J. Picard, CEA Saclay
- 10:50 [Identification et quantification de terres rares dans des échantillons solides par spectrométrie de plasma induit par laser](#)  
S. Barbier, ISA, CNRS / Université Claude Bernard Lyon 1 / ENS de Lyon
- 11:10 Pause café - Posters

#### **Session Contrôle de procédé et analyse in situ (II) : contributions des industriels**

- 11:40 [Vers un système LIBS portable à performances de laboratoire](#)  
O. Musset, ICB, CNRS / Université de Bourgogne
- 12:00 [Identification de pigments par LIBS sur une peinture murale sur site et en laboratoire - cas de l'église de Sainte Méline à Rennes](#)  
F. Surma, Epitopos
- 12:20 [Développement de la LIBS pour des applications industrielles et environnementales](#)  
G. Gallou, Ivea
- 12:40 [Procédés de détection de contaminants \(Cl, P, Br, S...\) et contrôle de contamination de surface, applications industrielles et mise en œuvre instrumentale](#)  
S. Sénac, Bertin Technologies
- 13:00 Déjeuner - Posters

**14:30 Session Posters Express**

**Session Contrôle de procédé et analyse in situ (III) : mise en œuvre et applications**

- 15:00 [Contrôle en ligne des procédés métallurgiques de production du silicium solaire par LIBS](#)  
M. Benmansour, INES, CEA
- 15:20 [La LIBS appliquée à la géologie martienne : sulfates détectés par l'instrument ChemCam \(rover Curiosity\)](#)  
M. Nachon, LPGN, CNRS / Université de Nantes
- 15:40 [Utilisation de la LIBS pour l'analyse des plastiques](#)  
F. Pelascini, CRITT Matériaux Alsace
- 16:00 [Exemples d'application de la LIBS pour l'analyse d'échantillons réels \(liquides et verres\) du Laboratoire Commun de Vitriification \(CEA Marcoule\)](#)  
C. Roche, Areva
- 16:20 [Nettoyage par laser de la cathédrale de Chartres : utilisation du LIBS comme outil de contrôle in situ](#)  
V. Detalle, LRMH
- 16:40 Pause café - Posters

**Session Etudes fondamentales et traitement des données**

- 17:10 [Analyses LIBS d'échantillons complexes](#)  
B. Bousquet, LOMA, CNRS / Université Bordeaux 1
- 17:30 [Caractérisation spatio-temporelle de la plume formée par laser dans l'air ambiant : Etude de la formation de nano particules](#)  
J.-M. Jouvard, ICB, CNRS / Université de Bourgogne
- 17:50 [Etude comparative d'un plasma d'argon induit par laser, par spectroscopie optique d'émission et diffusion laser Thomson](#)  
A. Farah-Sougueh, GREMI, CNRS / Université d'Orléans
- 18:10 [Modèles collisionnels-radiatifs appliqués aux plasmas induits par laser](#)  
A. Bultel, CORIA, CNRS / Université de Rouen / INSA Rouen
- 18:30 Pause - Posters
- 19:00 Buffet d'înatoire

## Programme

### 3 juin - Circuit interlaboratoires

9:00 Accueil – Café

#### **Conférence introductive**

9:30 **Circuits de comparaison interlaboratoires**  
C. Rivier, CETAMA, CEA Marcoule

#### **Restitution des résultats du circuit interlaboratoires**

10:15 **Présentation du circuit 2014**  
J.-B. Sirven, CEA Saclay

10:30 **Présentation des résultats par les participants (1ère partie)**

11:00 Pause café - Posters

11:30 **Présentation des résultats par les participants (2ème partie)**

13:00 Déjeuner - Posters

#### **Synthèse des résultats et discussion**

14:30 **Synthèse des résultats (J.-B. Sirven)**

15:30 Pause café - Posters

16:00 **Discussion (Tous)**

17:30 Fin





<http://libs-france.com>

# Journées LIBS France 2014

## Résumés des présentations orales



# Analyse de verres par mesures LIBS autocalibrées

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

<sup>1</sup>*LP3, Aix-Marseille Université – CNRS, Case 917, 163 av. de Luminy, 13288 Marseille*

<sup>2</sup>*Labor für Laser- und Plasmatechnologie, Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst, Von-Ossietzky-Straße 99, 37085 Göttingen, Allemagne*

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

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

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

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

Cependant, l'analyse LIBS est particulièrement sensible aux effets de matrice et nécessite un étalonnage à l'aide d'étalons dont la composition élémentaire est proche de l'échantillon à analyser. Pour remédier aux difficultés d'étalonnage, des méthodes d'analyse LIBS « autocalibrées » ont été proposées [4]. Basé sur la modélisation du plasma d'ablation laser, la composition élémentaire est déduite de la comparaison du spectre d'émission mesuré au spectre calculé à partir du modèle. Dans la présente étude nous évaluons les possibilités à analyser des verres par technique LIBS autocalibrée.

## Références

1. V. S. Burakov, V. V. Kiris, P. A. Naumenkov, S. N. Raikov, *J. Appl. Spectrosc.* 71 (2004) 740-746.
2. J. I. Yun, R. Klenze, J. I. Kim, *Appl. Spectrosc.* 56 (2002) 437-448.
3. X. Wang, V. Motto-Ros, G. Panczer, D. De Ligny, J. Yu, J. M. Benoit, J. L. Dussossoy, S. Peugot, *Spectrochim. Acta Part B* (2013) 139-146.
4. A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, *Appl. Spectrosc.* 53 (1999) 960-964.

# Analyse LIBS de liquides visqueux

J. Menneveux<sup>1</sup>, F. Wang<sup>1</sup>, S. Lu<sup>1</sup>, X. Bai<sup>1</sup>, J. Xiu<sup>1</sup>, L. Zheng<sup>1</sup>, V. Motto-Ros<sup>1</sup>, N. Gilon<sup>2</sup> et J. Yu<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Institut Lumière Matière (ILM), UMR 5306 CNRS – Université Lyon 1*

<sup>2</sup>*Institut des Sciences Analytique (ISA), UMR 5280 CNRS – Université Lyon 1*

*Université Lyon 1, Campus de la Doua, 69622 Villeurbanne CEDEX*

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

L'analyse de liquides et plus particulièrement ceux avec une viscosité élevée peut concerner une variété infinie d'échantillons, solutions, huiles (comestibles ou industriels), pétrole, eaux usées, boue, crèmes, ... pour ne citer que quelques exemples. L'analyse élémentaire dans ce type d'échantillons peut intéresser un très grand nombre de domaines, qui incluent l'environnement, l'industrie pétrochimique, l'agriculture, la sécurité alimentaire, les industries cosmétique et pharmaceutique. La liste peut être bien sûr encore rallongée. Face à ce champ d'application immense, la science analytique actuelle ne propose souvent que des solutions peu efficaces, surtout lorsqu'une telle analyse est requise dans un contexte de mise en œuvre exigeant une analyse rapide. La procédure la plus contraignante et coûteuse en temps dans l'analyse de liquides visqueux par une méthode classique comme l'ICP (OES ou MS), correspond à celle du prétraitement d'échantillon, rendue nécessaire par justement la viscosité de l'échantillon. Cette procédure utilise de l'acide pour la minéralisation de l'échantillon et une solution appropriée pour sa dilution avant l'injection dans l'ICP. Et évidemment toute procédure de prétraitement peut introduire des contaminations et des biais de mesure.

La technique LIBS fournit potentiellement la méthode permettant une analyse élémentaire efficace sans procédure de prétraitement lourde. Cependant l'ablation laser directe de liquide est un processus peu efficace, dû au fait des couplages spécifiques dans un milieu liquide de l'énergie déposée par l'impulsion laser, ce qui conduit à la génération de bulles ou d'ondes superficielles selon la configuration d'ablation au sein du liquide ou sur sa surface. Afin d'arriver à une ablation efficace de liquide, nous avons introduit un procédé innovant dans la technique LIBS appliquée à l'analyse de liquides. Ce procédé consiste à appliquer le liquide à analyser en fine couche (~ 10 µm d'épaisseur) sur la surface d'une cible métallique pure, aluminium par exemple, et à induire un plasma métallique à travers la couche de liquide. Le plasma métallique peut atteindre facilement une température de plusieurs dizaines de Kelvin et évolue dans son expansion, en soulevant la couche de liquide. A travers l'interaction entre le plasma métallique et le liquide, celui-ci est évaporé et ionisé. Au final, une plume, qui est en fait un mélange gazeux de matières en provenance de la cible et la couche de liquide, est formée et émet d'une manière efficace, une émission exploitable pour la détection LIBS.[1]

Dans cette présentation, nous détaillerons la mise en pratique de cette configuration de LIBS appliquée à l'analyse de liquides visqueux. Nous donnerons des résultats de notre évaluation de cette méthode en termes de son performance analytique,[2] évaluation qui est d'ailleurs, toujours en cours dans nos équipes à l'Université Lyon 1.

## Références

1. Junshan Xiu, Xueshi Bai, Erwan Negre, Vincent Motto-Ros, and Jin Yu, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 244101.
2. Junshan Xiu, Vincent Motto-Ros, Gerard Panczer, Ronger Zheng and Jin Yu, Spectrochim. Acta B, 91 (2014) 24–30.

# Analyse de particules dans les gaz et les liquides

**C. Dutouquet<sup>1,\*</sup>, C. B. Faye<sup>1</sup>, M. Boudhib<sup>1</sup>, B. R'Mili<sup>1</sup>, G. Gallou<sup>2</sup>, T. Amodeo<sup>1</sup>, O. Le Bihan<sup>1</sup>,  
E. Fréjafon<sup>1</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> IVEA Solution, 91400 Orsay

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

Bon nombre de polluants sont présents sous forme particulaire dans l'environnement ou en milieu industriel. Dans l'air comme dans les eaux, des particules micrométriques ou sub-micrométriques jouent un rôle dans leur transport, qu'il s'agisse par exemple de métaux lourds ou d'objets nanostructurés tels les nanoparticules, leurs agrégats et leurs agglomérats. Pour doser les concentrations de ces polluants, les techniques de mesure chimique élémentaire couramment utilisées nécessitent le déplacement de personnels sur site, des prélèvements, une préparation en laboratoire puis enfin l'analyse. Il existe à l'heure actuelle peu d'instruments permettant de détecter, sur site, *in-situ* et en temps réel, l'émission de particules et de mesurer les concentrations émises selon leur nature chimique élémentaire. La technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) ou spectroscopie de plasma induit par laser semble adaptée à une telle problématique.

A l'INERIS, elle a été ainsi appliquée à l'analyse des particules dans l'air pour le contrôle de procédés [1,2], la surveillance des ambiances de travail [3] et le suivi de l'émission de métaux lourds sous forme particulaire en fonderie [4]. Dans tous ces cas, les particules ont été introduites dans une cellule d'analyse dans laquelle des impulsions laser de longueur d'onde 1064 nm de durée 5 ns ont été focalisées. Le plasma formé vaporise les particules et permet des mesures semi quantitatives et quantitatives sur les particules. Ainsi, il est possible de détecter en temps réel des pelotes de nanotubes de carbone [3] et de suivre la concentration en masse de cuivre dans les conduits d'évacuation d'une fonderie [4]. Des expériences préliminaires utilisant une cellule plasma radiofréquence permettant de piéger les particules en lévitation ont été utilisées dans le but d'améliorer les limites de détection [2]. Enfin, plus récemment, nos efforts se sont portés sur la détermination de la stœchiométrie de particules composites sans étalonnage en ajustant des spectres simulés sur des spectres expérimentaux en faisant l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local.

La technique LIBS a également été appliquée à l'analyse des particules dans les liquides [5]. Tout d'abord, un montage LIBS a été couplé avec un jet liquide. Les travaux réalisés ont consisté à étudier l'optimisation du rapport signal sur bruit et du volume liquide évaporé en fonction de la longueur d'onde laser et de la fluence utilisée. Les résultats ont montré que l'utilisation du rayonnement UV permettait d'obtenir les meilleurs résultats. En plus de l'analyse par jet liquide, un autre mode d'échantillonnage des particules, consistant à les aérosoliser, a été testé et les deux modes comparés. Cette comparaison a mis en évidence les potentialités respectives de ces deux modes.

## Références

1. T. Amodeo, et al. *Spectrochimica Acta Part B* 63 (2008) 1183-1190
2. C. Dutouquet et al. *Spectrochimica Acta Part B* 83-84 (2013) 14-20
3. B. R'Mili et al. *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 563-577
4. C. Dutouquet et al. *TALANTA* 127 (2014) 75-81
5. C.B. Faye et al. *Spectrochimica Acta Part B* 91 (2014) 5-11

# Analyses quantitatives de métaux par LIBS Vacuum Ultra-Violet et application aux matériaux nucléaires

J. Picard<sup>1</sup>, J.-B. Sirven<sup>2\*</sup>, O. Musset<sup>3</sup>, D. Cardona<sup>1</sup>, J.-C. Hubinois<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CEA, DAM, DMA, F-21120 Is-sur-Tille, France

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

<sup>3</sup> Université de Bourgogne, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne UMR CNRS 5209, 9 av. A. Savary F-21000 Dijon, France

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

Avec l'objectif de mettre en œuvre une technique d'analyse en ligne rapide pour le contrôle qualité de matériaux nucléaires, nous développons la LIBS pour l'analyse quantitative de l'uranium et du plutonium. Etant donné que ces matrices ont un spectre d'émission très dense dans l'UV-Visible, le domaine Vacuum Ultra-Violet (VUV) est exploré comme un domaine spectral moins riche en raies, donc plus favorable pour des fins analytiques, une approche qui n'était pas encore réalisée en LIBS.

Le but de ce travail est de réaliser le développement analytique de la LIBS-VUV pour l'analyse quantitative de l'uranium appauvri. Pour cela, on procède en quatre étapes.

En premier lieu, pour des raisons pratiques et de sécurité, au préalable à l'analyse LIBS de matériaux nucléaires, il est généralement nécessaire de faire des expériences sur des substituts. En supposant que l'influence des variations de la masse ablatée sur les fluctuations du signal LIBS est majoritaire [1], une étude complète de l'ablation laser de plusieurs métaux a été réalisée et a permis de construire un modèle prédictif de l'efficacité d'ablation. Avec ce modèle, l'acier inoxydable et le titane ont été définis comme les matériaux de substitution de l'uranium et du plutonium pour l'ablation laser.

En second lieu, les performances analytiques d'un montage LIBS-VUV ont été optimisées pour plusieurs éléments (chrome, nickel, vanadium...) dans quatre matrices (cuivre, aluminium, titane, acier inoxydable). Etant donné que le VUV est un domaine spectral relativement inexploré, le choix des raies d'émission, et les interférences spectrales possibles, ont été particulièrement étudiés en comparant les spectres des matrices d'intérêt et les spectres d'éléments purs.

Ensuite, en raison de la rareté de standards certifiés de matières nucléaires, l'étalonnage de ces matrices est souvent basé sur des MRC d'une autre matrice. Par conséquent, le transfert d'étalonnage entre les quatre matrices a été étudié, en incluant la contribution de l'efficacité d'ablation des matériaux sur les effets de matrice.

Enfin, la méthodologie du transfert d'étalonnage sera validée par des mesures sur uranium appauvri afin de quantifier les impuretés. De là, la faisabilité de notre approche pour le contrôle de matières nucléaires sur les lignes de production sera évaluée.

## Références

1. C. Chaléard, P. Mauchien, N. André, J. Uebbing, J.L. Lacour and C. Geertsen, J. Anal. At. Spectrom. (1997) 12, 183-188.

# Identification et quantification de terres rares dans des échantillons solides par spectrométrie de plasma induit par laser

Sophie Barbier, Nicole Gilon-Delépine

*Institut des Sciences Analytiques*

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

L'analyse des terres rares, regroupant la famille des lanthanides (du La au Lu), l'yttrium et le scandium, représentent à l'heure actuelle un véritable enjeu tant leur utilisation devient systématique dans de nombreux domaines tels que l'automobile, les luminaires et toutes les nouvelles technologies (écrans LCD, LED, fibres optiques, etc...). Ces éléments ont des spectres d'émission très complexes et de nombreux travaux ont été réalisés sur leur analyse qualitative et quantitative avec des techniques d'analyse élémentaire classiques [1, 2]. Cependant, il existe encore peu d'études en LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [3].

Ce travail est dédié à l'étude des plasmas formés à partir d'échantillons contenant un ou plusieurs éléments de la famille des terres rares (La, Eu, Gd, Ce, Dy, Ho, Er, Tb, Dy, Sm, Pr et Yb) en LIBS. Pour cela, des pastilles contenant chacune un élément ont été préparées pour sélectionner des raies libres d'interférences spectrales en vue d'une analyse quantitative. Les paramètres de travail tels que la fluence du laser, les paramètres temporels et l'utilisation d'une atmosphère contrôlée ont été étudiés grâce au critère signal sur bruit (SNR). Ces différentes étapes nous mèneront à présenter une analyse quantitative de ces éléments dans différentes matrices (CaCO<sub>3</sub>, kaolinite et cellulose). Une comparaison entre les différents résultats obtenus pour des matrices mono et multi-élémentaires sera discutée permettant de mettre en avant les effets de matrice dus au liant mais aussi à la quantité de terres rares présente dans l'échantillon. La méthode développée lors de ce travail a été appliquée à l'analyse d'échantillons réels contenant des terres rares et les résultats seront présentés.

## Références

1. J. N. Walsh, F. Buckley, and J. Barker, Chem. Geol., 33 (1981) 141-153.
2. K.E. Jarvis, Chem. Geol. 68 (1988) 31-39.
3. K. M. Abedin, A. Haider, M.A. Rony, ZH. Khan, Optics and Laser Technol. 43 (2011) 45-49.

# Vers un système LIBS portable à performances de laboratoire

Olivier Musset<sup>1</sup>, Thierry Gonthiez<sup>2</sup>

Michael Claudon<sup>1</sup>, Clément Roux<sup>1</sup>, Nolwenn Huby<sup>3</sup>

<sup>1</sup>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

<sup>2</sup>Resolution Spectra Systems, 13, chemin du Vieux Chêne, 38240, Meylan, France

<sup>3</sup>Institut de Physique de Rennes-UMR 6251, Université Rennes 1, Bâtiment 11B, 263 av. Général Leclerc,  
35042 Rennes

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

[thierry.gonthiez@resolutionspectra.com](mailto:thierry.gonthiez@resolutionspectra.com)

[nolwenn.huby@univ-rennes1.fr](mailto:nolwenn.huby@univ-rennes1.fr)

L'intérêt de la LIBS pour l'analyse fine de matériaux très divers n'est aujourd'hui plus à prouver. La maîtrise de cette technique pour obtenir des performances élevées nécessite en général des équipements de laboratoire volumineux et lourds peu compatibles avec une utilisation portable *in situ*. L'analyse LIBS de terrain actuellement disponible est donc limitée soit à des identifications de type présence-absence soit à des mesures simples par exemple basées sur des étalonnages de composés connus.

Pour obtenir *in situ* les performances des systèmes haut de gamme de laboratoire il est donc nécessaire de disposer d'une source laser déclenchée performante (qualité de faisceau, longueur d'onde, fréquence de tir) et d'un spectromètre large bande haute résolution, ces deux systèmes devant absolument respecter un encombrement extrêmement réduit. C'est donc dans le cadre d'un projet DGA RAPID que le laboratoire ICB, Resolution Spectra Systems et l'Institut de Physique de Rennes ce sont associés pour développer et ensuite proposer à la communauté LIBS les deux briques compactes nécessaires à la LIBS portable.

Après une description rapide des objectifs finaux du projet, les premiers résultats obtenus seront présentés et discutés. Les performances du bloc optique intégrant notamment la nouvelle source laser et le spectromètre compact basés sur la technologie SWIFTS seront détaillées. Le futur dispositif portable intégrant ces fonctions et qui sera développé à partir de l'expérience accumulée sur le premier système de l'ICB [1] destiné à la géologie sera ensuite discuté.

## Références

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

# Identification de pigments par LIBS sur une peinture murale sur site et en laboratoire - cas de l'église de Sainte Méline à Rennes

**F. Surma**<sup>1</sup>, E. Checroun<sup>1</sup>, L. Rosenbaum<sup>1</sup>, V. Detalle<sup>2</sup>, V. Motto-Ros<sup>3</sup>, J. Yu<sup>3</sup>, F. Pelascini<sup>4</sup>

<sup>1</sup>EPITOPOS

<sup>2</sup>LRMH (Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques)

<sup>3</sup>ILM (Institut Laser Matière)

<sup>4</sup>CRITT Matériaux Alsace (centre régional d'innovation et de transfert de technologie)

Fabrice Surma, 4 rue Boussingault 67000 STRASBOURG / email : fabrice.surma@epitopos.fr

Les matériaux du patrimoine ont déjà fait l'objet d'études et d'analyses chimiques à l'aide de systèmes LIBS portables. L'étude présentée est réalisée au cours de la restauration d'une peinture murale de l'église de Sainte Méline à Rennes. En collaboration avec la restauratrice Géraldine Fray et de la Ville de Rennes, une campagne LIBS de terrain, accompagnée de l'étude de trois prélèvements, ont été réalisés. Nous présentons la méthodologie de l'étude, la pertinence de l'approche et le rôle de la technologie LIBS dans ce cas précis. Les résultats de l'analyse des pigments étudiés grâce au système LIBS sont comparés à l'étude en laboratoire de deux écaillés également étudiés par LIBS mais aussi par des technologies laboratoires plus classiques comme le MEB (Microscopie électronique à balayage).

Le système portable est composé d'un laser Nd-Yag Quantel (Ultra 50 mJ) à 1064 nm. La détection se fait à l'aide de 4 spectromètres HR2000+ (OceanOptics, USA) fonctionnant de 230 à 945 nm. L'instrumentation et le logiciel ont été développés spécifiquement pour l'analyse des matériaux du patrimoine. La campagne d'analyse a permis d'étudier une surface de 20 m<sup>2</sup> sur deux étages qui a été décomposé en 6 zones d'analyses pour un total de 21 points d'analyses distincts en surface ou en stratigraphie, ce qui représente environ 150 spectres exploités. Toute la palette de couleur présente sur l'œuvre est couverte par ces analyses. Les pigments ont été identifiés à l'aide d'une base de données dédiée au patrimoine.

Ainsi, le jour de la campagne LIBS, l'identification des pigments était instantanée. Les pigments rouges sont composés de vermillon (HgS) souvent associés à du minium (PbO), de l'ocre rouge (aluminosilicates) plus ou moins chargé de fer. Les verts sont constitués de malachite (CuCO<sub>3</sub>), de résinate de cuivre (R-COOCu) et de vert de chrome pour les repeints (jaune de chrome PbCrO<sub>4</sub> et bleu de Prusse M+Fe<sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup>(CN)<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O). Le seul bleu identifié est composé d'azurite (CuCO<sub>3</sub>) en présence de blanc de plomb (PbCO<sub>3</sub>). Les noires ont été interprétés comme étant des noirs de charbons (C). L'analyse laboratoire des prélèvements a démontré qu'il s'agissait d'un mélange de noir de charbon et de noir d'ivoire (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)).

Outre la nature des pigments, la stratigraphie des couches a été comprise sur site. Ainsi, l'œuvre est composée d'un enduit à la chaux, recouvert d'une sous couche d'ocre reprise par un jutage de jaune de plomb-étain, suivie des couches colorées constituant les motifs. Les chevauchements sont parfaitement caractérisés, avec l'identification précise d'enchaînements stratigraphiques pouvant prêter à confusion (ocre jaune, malachite, ocre jaune par exemple). Ces observations ont été confirmées par les analyses effectuées en laboratoire sur les prélèvements préparés en coupe stratigraphique.

En conclusion la technologie LIBS nous a permis d'un côté de restreindre à son minimum le nombre d'échantillons, et de l'autre d'obtenir une caractérisation complète de la technique picturale, de manière quasiment instantanée, et infiniment moins destructive qu'au travers de prélèvements traditionnels.

# Développement de la LIBS pour des applications industrielles et environnementales

Guillaume GALLOU

*Ivea Solution, Bâtiment 503, 91400 Orsay*

*g.gallou@ivea-solution.com*

Motivés autant par les aspects économiques que par les pressions légales en matière d'environnement et de sécurité, de nouveaux besoins d'analyse, **temps réel et sur site**, apparaissent. Ces besoins concernent tous les domaines pour lesquels la rapidité d'analyse et la possibilité de mesure sur site constituent un avantage concurrentiel déterminant. Au sein de ces domaines, les applications orientées *Développement Durable* et *Economie Circulaire* sont très larges et adaptées aux enjeux industriels et sociétaux actuels tels que :

- *La Réhabilitation des sites pollués :*
- *La Valorisation des déchets (manuelle au démontage ou automatique en bout de ligne)*
- *La Réduction des impacts environnementaux*

De par ses spécificités techniques, la LIBS est en mesure de répondre à la quasi-totalité de ces besoins. Il est en effet possible de trouver des configurations matérielles couplées à des traitements adaptés permettant de faire ces expertises.

Les dispositifs majoritairement proposés jusqu'à maintenant présentent des polyvalences permettant de déterminer la faisabilité de la LIBS pour diverses problématiques et d'optimiser les configurations matérielles (laser, système optique de mise en forme et de collecte, type de spectromètre et de détecteur ...). L'encombrement, les coûts et les protocoles d'utilisation de ces analyseurs limitent souvent leur utilisation au sein de laboratoires spécialisés.

Le déploiement de la LIBS dans des domaines d'applications sur site et/ou de contrôle de procédés nécessite des logiques de développement différentes, permettant notamment de proposer des appareils ayant des niveaux de maturités (TRL) en accord avec les applications ciblées.

En effet, pour le contrôle des procédés et l'analyse in-situ, il s'agit de proposer un analyseur ayant les performances juste suffisantes pour répondre aux attentes spécifiques de l'application ciblée. L'amélioration future des performances intrinsèques des analyseurs permettra d'ouvrir des domaines d'applications plus larges.

En plus des critères analytiques, doivent être pris en compte des paramètres tels que la robustesse, la facilité de mise en œuvre et le coût. Pour les mesures in-situ, la portabilité et l'autonomie sont des paramètres clés.

Des cas concrets permettant d'alimenter cette réflexion seront abordés au cours de cette présentation. Des exemples de mise en œuvre de systèmes LIBS pour des applications de contrôle des procédés et sur site seront également présentés.

# **Procédés de détection de contaminants (Cl, P, Br, S...) et contrôle de contamination de surface, applications industrielles et mise en œuvre instrumentale.**

**S. Senac \***, F. Brygo, S. Michel, E. Mothe, C. Awanzino

*Bertin Technologies, 155 rue Louis Armand, CS 30495, 13593 Aix en Provence Cedex 3*

*\*[stephane.senac@bertin.fr](mailto:stephane.senac@bertin.fr)*

La détection d'atomes de type P, Cl, S, F, Br... est intéressante pour diverses applications industrielles car ces éléments sont souvent considérés comme des polluants ou inclus dans des additifs dont la concentration est à maîtriser. L'auteur présentera l'optimisation d'un procédé double impulsion d'une part et la comparaison avec un procédé simple impulsion dans le cas de contamination de surface. Les différentes mises en œuvre instrumentale réalisées au sein de Bertin Technologies seront présentées ainsi que les applications dans les secteurs de la Défense et Sécurité, Environnement et Industries (CND).

# Contrôle en ligne des procédés métallurgiques de production du silicium solaire par LIBS.

**M.Benmansour<sup>1\*</sup>, L.Patatut<sup>1</sup>, R.Benrabbah<sup>2</sup>, M.Serasset<sup>1</sup>, D.Pelletier<sup>1</sup>, D.Morvan<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Laboratoire des Matériaux et Procédés pour le Solaire - CEA/LITEN, Département des Technologies Solaires, F-73375 Le Bourget du Lac, France*

<sup>2</sup> *Chimie ParisTech. IRCP équipe 2pm, 11 rue Pierre et Marie Curie - 75005 Paris*

<sup>\*</sup> *CEA/INES - 50 Avenue du Lac Léman, F-73375- Le Bourget du Lac*

Le silicium cristallin est le matériau le plus couramment utilisé pour l'élaboration des cellules photovoltaïques. Il est élaboré par solidification d'un bain fondu et représente 80% du marché actuel. Historiquement, le matériau charge est obtenu par la voie dite chimique ou procédé Wacker qui utilise des composés chlorés comme moyen de purification du silicium métallurgique. Récemment, une voie alternative a permis l'obtention d'un matériau silicium à la pureté requise (> 6N) en utilisant des procédés empruntés à la métallurgie. Dans ces procédés, le silicium passe par une phase liquide et est purifié en exploitant soit des propriétés physiques des impuretés (coefficient de partage entre une phase solide / liquide, coefficient de partage entre deux phases liquides ou propriétés de volatilité) soit des propriétés de réactivité des impuretés du silicium comme dans le cas d'un traitement par plasma. Lors de la phase de mise au point, l'efficacité d'un procédé de purification de silicium est généralement déterminée à partir des courbes de décroissance des concentrations d'impuretés dans le métal. Ces courbes qui décrivent la cinétique d'élimination d'un élément chimique donné sont obtenues au moyen d'analyses multi-élémentaires (type GDMS ou ICP-OES) d'échantillons prélevés périodiquement dans le métal fondu. Les résultats issus de ces analyses sont généralement obtenus à la fin du traitement de purification ou du moins de manière différée ce qui ne permet pas l'ajustement du procédé au cours de l'affinage. L'objectif est alors de mettre au point un outil d'analyse en ligne pour le suivi en ligne des équipements et procédés industriels.

Dans ce travail on se propose de mettre au point la LIBS comme outil d'analyse en ligne du silicium fondu durant les différents cycles d'affinage. L'utilisation de la LIBS pour l'analyse des métaux fondus a déjà été prouvée dans le cas de plusieurs procédés, comme les procédés d'élaboration d'acier inoxydable<sup>1</sup>, de l'aluminium ou encore du zinc<sup>2</sup>, mais à des niveaux de concentration proche du pourcent. L'objectif de ces travaux est de réaliser l'analyse des impuretés du silicium en fusion à des niveaux de concentrations proches du ppmw. Il s'agira de résoudre des problèmes technologiques liés à la thermique des procédés (rayonnement du silicium à 1450 °C) mais également ceux liés à l'importante réactivité du silicium liquide qui rendent l'analyse complexe à réaliser (analyse de la surface ou analyse du volume en fusion ?). La variation de la limite de détection du dispositif sera étudiée en fonction des différents paramètres de la chaîne d'analyse : longueur d'onde du laser, énergie du pulse, atmosphère d'analyse, température du bain de silicium... Un comparatif sera également effectué entre une analyse non intrusive<sup>3</sup> (en surface du bain) et une analyse dans le volume du métal en fusion. Les conditions optimisées permettront d'envisager une analyse quantitative des impuretés du métal en fusion.

## Références

1. N. Ramaseder, J. Gruber, J. Heitz, D. Baeuerle, W. Meyer, J. Hochoertler VAI-CON® Chem - A New Continuous Chemical Analysis System of Liquid Steel in metallurgical vessels La metallurgia italiana ,note technique, pp.60-63, 2004
2. J.Lucas, M.Sabsabi, R.Heon, "Method and apparatus for molten material analysis by laser induced breakdown spectroscopy", U.S.Pat. N°.0234928, 2003
3. S.Darwiche, R.Benrabbah, M.Benmansour, D.Morvan, *Impurity detection in solid and molten silicon by laser induced breakdown spectroscopy*. Spectro. Acta Part B-Atomic Spectroscopy, Vol: 74-75, 115-118, 2012.

# La LIBS appliquée à la géologie martienne : sulfates détectés par l'instrument ChemCam (rover Curiosity)

**M. Nachon<sup>1\*</sup>**, S. M. Clegg<sup>2</sup> N. Mangold<sup>1</sup> S. Schröder<sup>3</sup> L. C. Kah<sup>4</sup> G. Dromart<sup>5</sup> A. Ollila<sup>6</sup> J. R. Johnson<sup>7</sup> D. Z. Oehler<sup>8</sup> J. C. Bridges<sup>9</sup> S. Le Mouélic<sup>1</sup> O. Forni<sup>3</sup> R.C. Wiens<sup>2</sup> W. Rapin<sup>3</sup> R.B. Anderson<sup>10</sup> D. L. Blaney<sup>11</sup> J.F. Bell III<sup>12</sup> B. Clark<sup>13</sup> A. Cousin<sup>2</sup> M.D. Dyar<sup>14</sup> B. Ehlmann<sup>15</sup> C. Fabre<sup>16</sup> O. Gasnault<sup>3</sup> J. Grotzinger<sup>15</sup> J. Lasue<sup>3</sup> E. Lewin<sup>17</sup> R. Lèveillé<sup>18</sup> S. McLennan<sup>19</sup> S. Maurice<sup>3</sup> P.-Y. Meslin<sup>3</sup> M. Rice<sup>15</sup> S.W. Squyres<sup>20</sup> K. Stack<sup>15</sup> D.Y. Sumner<sup>21</sup> D. Vaniman<sup>22</sup> D. Wellington<sup>12</sup>

<sup>1</sup>LPGN, CNRS, Nantes, France <sup>2</sup>LANL, USA <sup>3</sup>IRAP, Toulouse, France <sup>4</sup>Dep. Earth Planet. Sci., Knoxville, USA <sup>5</sup>Lab. Géol. Lyon, France <sup>6</sup>Inst. Meteoritics, Albuquerque, USA <sup>7</sup>Applied Phy. Lab., Laurel, USA <sup>8</sup>Jacobs Tech. Inc., Houston, USA <sup>9</sup>Space Research Centre, Leicester, UK <sup>10</sup>U.S. Geol. Survey, Flagstaff, USA <sup>11</sup>JPL, Pasadena, USA <sup>12</sup>School Earth Space Explor., Tempe, USA <sup>13</sup>Space Sci. Inst., Boulder, USA <sup>14</sup>Mt Holyoke College, South Hadley, USA <sup>15</sup>Cal. Tech., Pasadena, USA <sup>16</sup>G2R, Nancy, France <sup>17</sup>ISTerre, Grenoble, France <sup>18</sup>Canadian Space Agency <sup>19</sup>Dep.Geosc., Stony Brook, USA <sup>20</sup>Dep.Astronomy, Ithaca, USA <sup>21</sup>Earth Planet. Sci., Davis, USA <sup>22</sup>Planet. Sci. Inst., Tucson, USA.

*\*[marion.nachon@univ-nantes.fr](mailto:marion.nachon@univ-nantes.fr)*

A bord du rover Curiosity (mission Mars Science Laboratory, NASA) l'instrument ChemCam (Chemistry and Camera) applique d'une part la technique LIBS à l'analyse élémentaire des roches et sols martiens, tout en imageant les cibles analysées [1;2]. Depuis l'atterrissage au sein du cratère Gale en juin 2012, ChemCam a analysé plus de 450 cibles à travers plus de 120000 spectres.

Nous nous intéressons ici à une trentaine de ces cibles identifiés comme des sulfates de calcium [3;4]. Ces sulfates correspondent majoritairement à un matériau clair remplissant des fractures et recoupant des unités sédimentaires localisées. Ils sont interprétés comme le produit d'une circulation de fluides, postérieure à la formation de ces unités sédimentaires, et ce dans des conditions relativement peu acides.

## Références

1. Maurice et al., Space Sci. Rev. 170, 95-166 (2012).
2. Wiens et al., Space Sci. Rev., 170, 167-227 (2012).
3. McLennan et al., Science, (2013).
4. Nachon et al., JGR, soumis.

# Utilisation de la LIBS pour l'analyse des plastiques

F. Pelascini<sup>1</sup>, E. Negre<sup>1,2</sup>, V.Motto-Ros<sup>2</sup> et 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)

Les technologies d'instrumentation et de métrologie se retrouvent de manière assez naturelle dans la plupart des filières stratégiques environnementales (véhicules décarbonés, biocarburants, efficacité énergétique, recyclage des déchets, biomasse énergie) [1]. Quelle que soit la filière considérée (air, eau, sols, déchets), l'évolution de la législation européenne se manifeste par un durcissement des normes environnementales (augmentation des taux de recyclage minimums, diminution des taux acceptables de substances polluantes, augmentation du nombre de substances inscrites comme préoccupantes, etc). Ceci entraîne directement la nécessité de développer des systèmes de mesure de plus en plus performants (diminution des limites de détection, détection plus fine d'espèces chimiques, modulabilité des instruments, etc) avec des technologies répondant de manière directe aux problématiques industrielles (mesure en ligne *in situ*, aide à la décision industrielle, etc). Concernant le recyclage des déchets, les technologies innovantes de tri automatique sur site ont par exemple été identifiées comme technologies « clés » pour l'horizon 2015.[2]

La technique LIBS est une méthode d'analyse élémentaire dont la rapidité d'exécution et la portabilité en font une technique idéale pour l'analyse sur site. Elle a déjà largement fait ses preuves dans le cadre de l'analyse de matériaux inorganiques, tels que les métaux, les roches ou les verres.

La nature organique des polymères rend cependant leur analyse plus difficile car les molécules organiques usuelles présentent des compositions atomiques très similaires (C, O, H, N). Malgré le caractère élémentaire de cette technique, l'analyse de matériaux organiques montre que la signature spectrale des molécules diatomiques tels que C<sub>2</sub> et CN, généralement considérée comme des recombinaisons aléatoires des atomes présents dans le plasma, s'avère directement liée à la nature des liaisons moléculaires du produit d'origine. Un autre élément à prendre compte dans l'analyse des plastiques est la nécessité de détecter et/ou quantifier de nombreux additifs, tels que les retardateurs de flammes, les charges, les plastifiants, les pigments.

Des études sont conduites au CRITT depuis plusieurs années sur ces différents aspects et au regard des résultats obtenus, la technologie LIBS semble être un candidat idéal comme technique « unique » pour répondre aux besoins industriels et réglementaires dans le domaine des plastiques. Dans cette présentation, nous passerons en revue quelques exemples représentatifs de l'utilisation de la LIBS ainsi que des développements futurs prometteurs dans le domaine des plastiques.

## Références

1. Les filières industrielles stratégiques de l'économie verte, MEEDDM / CGDD - Mars 2010
2. Technologies clés 2015, <http://www.industrie.gouv.fr/tc2015/>
3. Analyse et reconnaissance des matières plastiques des DEEE par LIBS (PLASTILIBS), ADEME Convention n°0902C0029
4. Etude, compréhension et optimisation de la technique LIBS pour l'identification de matériaux organiques appliqués au recyclage des plastiques et à la conservation du patrimoine, thèse CIFRE n° 495/2009
5. Etat de l'art des technologies d'identification et de tri des déchets, AJI Eur., rapport ADEME, 2010

# Exemples d'application de la LIBS pour l'analyse d'échantillons réels (verres et liquides) du Laboratoire Commun de Vitrification (CEA Marcoule)

J. Doby<sup>1</sup>, E. Sauvage<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

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

Le Laboratoire Commun de Vitrification (LCV) étudie le conditionnement par vitrification des déchets de haute activité issus du retraitement des combustibles irradiés. 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. Le suivi du procédé repose en particulier sur 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 ces pilotes.

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

La présentation proposée a pour objet d'illustrer par des exemples concrets l'utilisation de la LIBS pour doser des éléments d'intérêts comme le rubidium au cours de l'élaboration du verre ou pour déterminer la teneur en molybdène dans des verres nucléaires simulés. Un exemple sera aussi donné sur le suivi et l'analyse quantitative multi élémentaire sur des échantillons liquides issus du traitement des gaz associé au procédé de vitrification.

Les résultats obtenus seront comparés à ceux donnés par XRF et ICP qui sont les méthodes de référence pour ces échantillons. Des solutions de normalisation du signal par des raies de la matrice seront proposées afin d'améliorer les résultats analytiques.

# Nettoyage par laser de la cathédrale de Chartres : utilisation du LIBS comme outil de contrôle in situ

Vincent Detalle<sup>1</sup>, Barbara Trichereau<sup>1</sup>, Delphine Syvilay<sup>1</sup>, Dominique Martos-Levif<sup>1</sup>, Cécile de Oliveira<sup>1</sup>, Véronique Vergès-Belmin<sup>1</sup>, Olivier Rolland<sup>2</sup>, Jacques Lafait<sup>3</sup>, Christine Andraud<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de recherche des monuments historiques, France

<sup>2</sup>Restaurateur de sculptures, France

<sup>3</sup>Institut des Nanosciences de Paris, Université Pierre et Marie Curie, France

<sup>4</sup>Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, France

Le nettoyage par laser des pierres calcaires et des sculptures a connu dans le milieu des années 90 un essor important dans le domaine du patrimoine et des monuments historiques. En effet, sa capacité de contrôle représenté par l'aspect auto limitatif présentait un atout incroyable, permettant de préserver les traces d'outils sur les surfaces ouvragées.

Cependant dans certains cas, une coloration jaune pouvait rester en surface ce qui rendait difficile l'obtention d'un aspect homogène suivant les pierres nettoyées. Cela a conduit, en France, à une réduction de cette solution pour le nettoyage.

Pour cette étude, des travaux in situ ont été menés à la cathédrale de Chartres afin de réduire sur des plinthes ou des colonnes l'apparence ocrée résiduelle liée à l'emploi d'un laser Nd: YAG nettoyage à 1064nm. Dans ce cadre, l'emploi de compresses additionnelles à base d'argile, de cellulose ainsi que des cataplasmes à base d'agar-agar a été testé.

La technique LIBS a été employée pour effectuer le contrôle in situ des résiduels de nettoyage et pour caractériser les matériaux avant et après nettoyage, afin de valider les méthodes employées. Nous présenterons les principaux résultats



*Emploi de compresses après nettoyage laser à la cathédrale de Chartres*

# Analyses LIBS d'échantillons complexes

**Bruno Bousquet**<sup>\*</sup>, Josette El Haddad, Lionel Canioni

*LOMA, Université de Bordeaux, CNRS UMR 5798*

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

La pertinence d'une analyse chimique en général dépend de la nature de l'échantillon. Alors que la LIBS a montré des performances intéressantes dans le cadre de l'analyse d'échantillons homogènes, celle d'échantillons hétérogènes pose quelques difficultés. Parmi elles, on peut relever la question de la représentativité des spectres LIBS enregistrés dans la mesure où le cratère d'ablation a un diamètre typique de seulement 100 microns. La question d'un échantillonnage pertinent prend alors une importance capitale. Mais des difficultés d'analyse peuvent aussi provenir de la densité du matériau – solide – analysé, de la porosité, du taux d'humidité, ou encore de la présence de dépôts en surface ou d'inclusions. Par ailleurs, selon la composition chimique de l'échantillon, le spectre LIBS peut présenter un très grand nombre de raies (ions, atomes, molécules) avec un risque d'interférences. Ce contexte motive la mise en œuvre d'outils performants d'analyse des données qui permettent de tirer partie de la richesse des spectres collectés. Dans certains cas, la chimiométrie s'est avérée absolument indispensable pour l'analyse des spectres LIBS et c'est ce qui sera présenté lors de cet exposé.

# Caractérisation spatio-temporelle de la plume formée par laser dans l'air ambiant :

## Etude de la formation de nanoparticules

**Jean-Marie JOUVARD<sup>1\*</sup>, Marie GIRAULT<sup>1</sup>, Luc LAVISSE<sup>1</sup>, Jin YU<sup>2</sup>, François-Xavier OUF<sup>3</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> *Institut Lumière Matière (ILM) UMR5306 CNRS - Université Claude Bernard Lyon, 10 rue Ada Byron 69622 Villeurbanne CEDEX, France*

<sup>3</sup> *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Saclay, BP 68, 91192 Gif-sur-Yvette cedex*  
*\*[jean-marie.jouvard@u-bourgogne.fr](mailto:jean-marie.jouvard@u-bourgogne.fr)*

Le traitement des matériaux métalliques par laser (nanoseconde) a pour but de modifier les propriétés surfacique des matériaux afin de répondre à des caractéristiques précises telles que la dureté, la rugosité, la mouillabilité, la couleur, la résistance aux contraintes mécaniques ou la résistance à la corrosion. De tels traitements consistent à balayer une surface avec un faisceau laser afin de provoquer une ablation de surface en milieu atmosphérique. L'interaction laser-matière est cependant plus complexe qu'une simple diffusion de la température dans le matériau. En effet, l'irradiation laser entraîne la formation d'une plume de vapeur ionisée en surface. Une interaction complexe avec le milieu ambiant (oxygène, azote) conduit à un mécanisme d'oxy-nitruration de la surface. De plus lors de tels traitements, la présence sur les surfaces de particules nanométriques a pu être observée et semble être un élément déterminant dans les mécanismes d'insertion des éléments de l'air en proche surface.

Afin de mieux comprendre ces différents mécanismes nous nous sommes intéressés à leur origine lors de la formation de la plume dans l'air, de son expansion puis de sa condensation conduisant à la formation de particules de tailles micrométriques et nanométriques.

Une étude expérimentale préliminaire a été menée afin de caractériser les particules générées lors de différents traitements de cibles de titane. Des particules ont été formées et récupérées « post-mortem » pour être analysées (MEB/MET). Puis, des analyses « in-situ » ont été réalisées par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS – Synchrotron Soleil), afin de déterminer leur taille, leur morphologie, et leur densité.

Ces observations ont été comparées à une simulation numérique basée sur un code hydrodynamique 1D et un modèle de condensation déjà existant, dans le but de comprendre l'origine de la formation de nanoparticules dans l'air. Cependant, afin de mieux comprendre l'expansion du plasma dans son environnement et d'optimiser les conditions de simulation du phénomène d'interaction laser-matière, une analyse physique du plasma est réalisée par spectroscopie d'émission (Czerny-Turner) et par imagerie rapide (caméra ICCD + filtres interférentiels). Nous travaillons actuellement à la mise au point d'une expérience de collecte en vol et de comptage des nanoparticules par un granulomètre EEPS (Engine Exhaust Particle Sizer), en collaboration avec l'IRSN de Saclay.

Un projet est actuellement en cours, en collaboration avec l'ILM (Lyon), l'IPR (Rennes), l'IRSN et le synchrotron Soleil, afin de combiner ces différentes techniques d'analyse dans l'étude de l'importance de l'atmosphère ambiant sur la réactivité du plasma et les mécanismes de formation d'agrégats.

# Etude comparative d'un plasma d'argon induit par laser, par spectroscopie optique d'émission et diffusion laser Thomson

**A Farah-Sougueh<sup>1</sup>, A.Mendys, T.Pieta<sup>2</sup>, K.Dzierzega<sup>2</sup>, S.Pellerin<sup>1\*</sup>, B. Pokrzywka<sup>3</sup>, J.Hermann<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> GREMI, Université d'Orléans/CNRS, rue Gaston Berger, BP 4043, F-18028 Bourges cedex, France

<sup>2</sup> Inst. Fizyki im. M. Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagiellonski, ul. Reymonta 4, 30-059 Krakow, Poland

<sup>3</sup> Obserw. Astronomiczne na Suhorze, Uniw. Pedagogiczny, ul. Podchorążych 2, 30-084 Krakow, Poland

<sup>4</sup>LP3, Université d'Aix-Marseille/CNRS, 163 avenue de Luminy, F-13288 Marseille, France

\* [stephane.pellerin@univ-orleans.fr](mailto:stephane.pellerin@univ-orleans.fr)

De nos jours la spectroscopie des plasmas induits par laser, communément appelée LIBS, est une méthode d'analyse très populaire puisqu'elle peut être appliquée sans contact, à n'importe quel échantillon, et sans aucune préparation. Bien que la sensibilité de la LIBS ait été considérablement améliorée, l'aspect quantitatif reste un de ses principaux inconvénients. Cela est dû à la nature complexe des processus d'interaction laser-échantillon qui dépend des paramètres du laser, des propriétés physico-chimique de l'échantillon, mais également du nombre important des particules du plasma interagissant entre elles. Le résultat des interactions complexes entre les populations des niveaux atomiques et ioniques est habituellement décrit statistiquement dans le cadre de l'équilibre thermodynamique, et plus spécifiquement dans les cas des plasmas induits par laser en supposant réalisé l'équilibre thermodynamique local (ETL).

Une description détaillée du plasma et la validation de son état d'équilibre, importants notamment pour la modélisation du plasma et de son évolution, requiert la connaissance des densités électroniques, celles des atomes et des ions, ainsi que leurs températures. Ces grandeurs sont généralement obtenues de façon indirecte à travers la spectroscopie optique d'émission. Toutefois ces mesures ne permettent que des résultats intégrés latéralement et des méthodes d'inversion (inversion d'Abel) sont nécessaire afin de remonter à leurs valeurs locales.

Au contraire, au prix d'un dispositif expérimental plus complexe, la diffusion Thomson fournit un moyen direct et fiable de déterminer localement la température et la densité électronique dans le plasma avec de hautes résolutions spatiale et temporelle, sans aucune hypothèse sur la symétrie axiale du milieu, ni sur les conditions d'équilibre thermodynamiques ou la composition chimique du plasma. L'exploitation simultanée de la diffusion Rayleigh, lorsque cela est possible, permet par ailleurs d'obtenir des informations complémentaires sur la température et la densité des particules lourdes [1].

L'objectif des travaux présentés est d'acquérir et comparer les spectres d'émissions d'un plasma d'argon induit par claquage laser à pression atmosphérique, aux spectres simulés d'un plasma non uniforme à l'ETL selon la procédure proposée par Mercadier *et al* [2] : la plume plasma est divisée en deux zones, à savoir une zone de cœur chaude et dense ainsi qu'une zone périphérique prenant en compte le phénomène d'auto-absorption, et les grandeurs ( $N_e^{Sim}$ ,  $T_{exc}^{Sim}$ ) sont déduites du meilleur ajustement entre les spectres expérimentaux et théoriques. Ces résultats sont alors comparés, d'une part aux valeurs ( $N_e^{OES}$ ,  $T_{exc}^{OES}$ ) obtenues par les méthodes classiques de spectroscopie optique d'émission (diagramme de Saha-Boltzmann), et d'autre part à celles ( $N_e^{TS}$ ,  $T_{exc}^{TS}$ ) déduites de la méthode de diffusion laser Thomson. Des effets possibles d'échauffement du plasma par l'impulsion Thomson seront alors envisagés.

## Références

1. Dzierzega K. et al., Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, In Press (2014).
2. Mercadier L. et al., J. Anal. At. Spectrom. 28 (2013) 1446.

# Modèles collisionnels-radiatifs appliqués aux plasmas induits par laser

**Arnaud Bultel**<sup>\*</sup>, Vincent Morel

*CORIA – UMR CNRS 6614 – Normandie Université, CNRS, Université & INSA de Rouen,*

*Campus universitaire du Madrillet, 76800 Saint-Etienne du Rouvray, France*

*<sup>\*</sup>Arnaud.Bultel@coria.fr*

Les plasmas induits par laser pour l'analyse d'échantillons dans le cadre de la LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) sont des milieux fortement instationnaires en expansion rapide, caractérisés par de forts gradients et émettant un intense rayonnement. Ils peuvent donc s'écarter assez fortement de l'équilibre thermodynamique local (ETL) pendant leur relaxation avant leur complète recombinaison. Cet écart par rapport à l'ETL est problématique. En effet, l'analyse LIBS repose sur l'étude du spectre émis par le plasma, plus précisément sur l'estimation relative des densités de population des états supérieurs des transitions autorisées considérées comme optiquement minces. La composition du plasma résulte des densités de population des états fondamentaux des espèces présentes : l'estimation de leur densité relative à partir de celle des états excités ne peut être obtenue qu'à l'ETL pour toutes les espèces présentes. Si l'ETL n'est pas réalisé, l'expérimentateur est alors contraint à retarder l'analyse du spectre afin de réduire cet écart et permettre cette estimation. Une réduction importante des limites de détection peut alors en résulter.

L'étude des conditions d'obtention de l'ETL et de manière plus générale celle du comportement thermo-chimique des plasmas générés revêtent par conséquent une importance cruciale. C'est dans ce cadre que se situent les études menées au laboratoire CORIA sur ces aspects. Ces études reposent sur l'élaboration de modèles Collisionnels-Radiatifs (CR) basés sur une description détaillée des espèces concernées à l'échelle de leurs différents niveaux d'énergie, couplés par les différents phénomènes élémentaires.

Nous illustrerons la mise au point de modèles CR, leur mise en œuvre et les enseignements qu'on peut en tirer sur les quatre exemples suivants.

- (1) Gaz ambiant traversé par l'onde de choc produite par ablation nanoseconde [1].
- (2) Obtention de l'ETL [2] et discussion du critère de McWhirter.
- (3) Etude de la production d'un plasma d'aluminium induit par laser Nd:YAG en mono ou double pulse [3,4].
- (4) Aérodynamique et déséquilibre thermo-chimique d'un plasma induit par impulsion laser ultra-courte.

## Références

1. A. Bultel and J. Annaloro, Plasma Sources Sci. technol. 22 (2013) 025008, 1-17.
2. J. Annaloro, V. Morel, A. Bultel and P. Omary, Phys. Plasmas 19 (2012) 073515, 1-15.
3. V. Morel, A. Bultel and B.G. Chéron, Spectrochimica Acta B 65 (2010) 830-841.
4. V. Morel and A. Bultel, Spectrochimica Acta B 94-95 (2014) 63-70.

# Circuits de comparaison interlaboratoires

**Cédric Rivier**\*, Danièle Roudil

CEA/DEN/DRCP/CETAMA

\*CEA, Centre de Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France

Les comparaisons interlaboratoires sont l'un des principaux outils de validation externe de la qualité des résultats d'analyse. Ils font partie intégrante des systèmes de management de la qualité des laboratoires et sont devenus incontournables dans de nombreux secteurs industriels pour l'obtention d'agrément et d'accréditations.

On distingue trois types principaux de comparaisons interlaboratoires :

- Les essais d'aptitude, type le plus courant, dont l'objectif est d'évaluer la performance des laboratoires pour des essais ou mesurages spécifiques. Les essais d'aptitude constituent le socle de nombreux agréments ministériels et une participation régulière à ce type de comparaisons est indispensable en vue de l'obtention d'une accréditation selon la norme ISO 17025. Pour ce type de comparaisons, les laboratoires ont généralement la possibilité d'utiliser la méthode d'analyse de leur choix.
- Les comparaisons interlaboratoires visant à certifier un matériau de référence. Dans ce cas, l'objectif est d'attribuer une valeur de référence à un matériau qui sera utilisé ultérieurement comme étalon. Ce type de comparaisons nécessite de faire appel à des laboratoires dont l'expertise est avérée, l'objectif étant de fournir une valeur de référence avec une incertitude de mesure minimale. Afin de limiter les risques de biais, l'utilisation de méthodes d'analyse différentes est préconisée.
- Les comparaisons interlaboratoires mises en oeuvre pour la validation d'une méthode d'analyse. L'objectif ici est d'évaluer certaines caractéristiques de performance de la méthode, telles que la répétabilité, la reproductibilité et la justesse. Ce type de comparaison est souvent utilisé dans un objectif de normalisation. Il nécessite d'utiliser le même mode opératoire pour tous les laboratoires et impose, par conséquent, l'utilisation d'une méthode dont la phase de développement est achevée. Cependant, il arrive aussi que ce type de comparaison soit utilisé pour l'optimisation d'une méthode d'analyse. Dans ce cas, la méthode peut ne pas être complètement figée. La comparaison LIBS rentre dans ce dernier cadre.

La démarche d'organisation d'une comparaison interlaboratoire depuis la conception du programme d'essais jusqu'au traitement statistique des résultats et l'émission du rapport final sera présentée. Cette démarche sera illustrée par plusieurs exemples issus des trois types de comparaisons décrits précédemment.





<http://libs-france.com>

# Journées LIBS France 2014

## Résumés des posters



# Morphology of laser-induced plasma in different ambient gases: the microscopic mechanisms

Xueshi Bai<sup>\*</sup>, Vincent Motto-Ros and Jin Yu

*Institut Lumière Matière (ILM), UMR 5306 CNRS – Université Lyon 1*

*Université Lyon 1, Campus de la Doua, 69622 Villeurbanne CEDEX*

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

LIBS uses laser-induced plasma as the spectroscopic emitting source. More specifically, the morphological information of the plume, including its size, the distribution of the species inside and its temporal evolution, is very important for a proper detection of the emission from the plasma. The understanding and the control of the morphology of the plasma are therefore crucial for the analytical performance of LIBS in terms of precision, repeatability and reproducibility.

According to our previous work [1,2], laser-supported absorption waves during the post-ablation interaction, especially the laser-supported detonation (LSD) wave, can greatly influence and modify the morphology of the plasma. Such influence becomes even more significant for IR (1064 nm) ns-laser ablation at relatively high fluence ( $> 100 \text{ J/cm}^2$ ). However up to now, the effect of the nature of ambient gas (atomic or molecular) as well as the microscopic mechanisms involved in LSD remain unclear. The present study has been designed to investigate the characteristics of the LSD propagation of a metallic plasma in different ambient gases: atomic gas such as argon, as well as diatomic molecular gas such as the atmospheric air. In order to achieve this objective, the diagnostics techniques corresponding to dual-wavelength differential spectroscopic imaging [3] and emission spectroscopy were used.

In this presentation, we will first show LSD propagation for the plume at high fluence ablation regime. Such propagation is characterized by a preferential axial propagation of the plume with a velocity much higher than that of a usual shockwave. In addition, a significant difference in axial propagation velocity has been measured between the propagations in argon and in air. We show that such different characteristics can be understood within the standard classical LSD model. In our study, we have furthermore explained the different microscopic mechanisms involved in the generation of the LSD wave in atomic and molecular ambient gases. Our experimental data provide evidences supporting our interpretation of the observed phenomena. For a comparative study, we have also observed the post-ablation interaction for ablation with moderate ablation laser fluence in both ambient gases. The axial propagation velocities in the two ambient gases become similar, even though remaining greater than that of the usual shockwave. Such situation corresponds better to the propagation with laser-supported combustion (LSC) wave.

## References

1. Xueshi Bai, Qianli Ma, Vincent Motto-Ros and Jin Yu, David Sabourdy, Luc Nguyen, and Alain Jalocha. *J. Appl. Phys.* (2013). 113, 013304
2. Xueshi Bai, Qianli Ma, Vincent Motto-Ros and Jin Yu, David Sabourdy, Luc Nguyen, and Alain Jalocha. *Spectrochim. Acta B* (2013) 87, 27-35.
3. 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.* (2012) 74-75, 11-17

# Détermination de stœchiométrie d'aérosols par méthode LIBS auto-calibrée

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

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

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

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

*\*E-mail : [mohamed.boudhib@ineris.fr](mailto:mohamed.boudhib@ineris.fr) Tél. : 03 44 61 81 87*

Lors de la production des nanoparticules à grande échelle, les procédés de fabrication doivent assurer une qualité de production constante (composition chimique, tailles). Pour cela, l'industrie a besoin de nouvelles techniques de contrôle permettant le suivi sur site in-situ et en temps réel de plusieurs de leurs caractéristiques. La production de nanoparticules composites constituées de plusieurs éléments chimiques requiert un suivi in-situ et instantané de la stœchiométrie du produit.

Dans ce contexte, l'unité NOVA (Innovation pour la mesure) de la Direction des Risques Chroniques de l'INERIS, en partenariat avec le laboratoire LP3, a entamé des travaux pour développer un système LIBS permettant la détermination de la stœchiométrie d'aérosols sans étalonnage. La méthode d'analyse LIBS a déjà été testée à l'INERIS pour le contrôle des procédés [1], le suivi des émissions de métaux lourds en fonderie [2] et pour le contrôle des ambiances de travail [3].

Dans un premier temps, nous avons mis en place un banc LIBS couplé à une cellule d'analyse. Un générateur d'aérosol (agitateur vortex (VWR Signature Digital Vortex Mixer)) a été utilisé pour générer des particules micrométriques d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Celles-ci sont entraînées dans la cellule dans un flux de gaz inerte (hélium). Des impulsions lasers de longueur d'onde 1064 nm et de durée de l'ordre de quelques nanosecondes ont été focalisées dans la cellule sur le flux d'aérosol où un plasma a été généré. Le signal du plasma a été collecté par un télescope et des spectres contenant des raies des éléments aluminium, hélium et oxygène ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Mechelle et une caméra ICCD.

Les spectres expérimentaux ont été comparés à des spectres théoriques calculés pour un plasma à l'Équilibre Thermodynamique Local [4]. Lorsque le spectre expérimental satisfait cette condition, il est possible de déterminer la composition stœchiométrique du plasma et donc des particules en ajustant le spectre simulé sur le spectre expérimental à l'aide de variables telles que la densité électronique et la température du plasma.

L'ajustement des spectres simulés sur les spectres expérimentaux nous a permis de déterminer correctement le rapport stœchiométrique de l'aérosol d'alumine.

## Références

1. T. Amodeo et al. *Spectrochimica Acta Part B* 63 (2008) 1183-1190
2. C. Dutouquet et al. *TALANTA* 127 (2014) 75-81
3. B. R'Mili et al. *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 563-577
4. L. Mercadier, J. Hermann, C. Grisolia, A. Semerok, J. Anal. At. Spectrom. 28 (2013) 1446 – 1455.

# Caractérisation de l'efficacité d'ablation et des propriétés du plasma au cours du temps pour un échantillon de fer.

**M. El Rakwe<sup>a</sup>, J.-B. Sirven<sup>a\*</sup>, G. Moutiers<sup>a</sup>, D.N. Rutledge<sup>b</sup>**

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

<sup>b</sup>AgroParisTech, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris, France.

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

Les caractéristiques du signal LIBS dépendent de deux paramètres fondamentaux : le nombre d'atomes libres dans le plasma, supposée proportionnel au nombre d'atomes ablatés, et la température des électrons du plasma [1, 2].

Plusieurs études déjà publiées suggèrent que les processus d'ablation laser jouent un rôle prépondérant par rapport aux variations de température du plasma dans les variations du signal LIBS [3, 4]. C'est pourquoi des travaux précédents de notre groupe ont été concentrés sur l'étude de l'ablation laser. A pression atmosphérique, les résultats obtenus sur un échantillon de cuivre ont montré une augmentation linéaire du volume ablaté avec l'énergie de l'impulsion, jusqu'à atteindre une saturation [5].

Dans le régime linéaire, on peut considérer que la fraction de l'énergie de l'impulsion utilisée pour l'ablation et celle qui est utilisée pour le chauffage du plasma, ne varient pas. Notre hypothèse est que ce régime, que l'on pourrait qualifier d'autorégulation, devrait alors favoriser la maîtrise du signal LIBS et serait ainsi mieux adapté à l'analyse quantitative que le régime de saturation, dans lequel le surplus d'énergie sert à chauffer davantage le plasma, faisant varier le signal de manière moins contrôlée.

Pour tester cette hypothèse, une série d'expériences visant à caractériser conjointement l'ablation laser, le signal LIBS et les propriétés du plasma (taille, température et densité) au cours du temps et à différentes énergies a été réalisée sur un échantillon de fer. L'objectif de cette étude est de caractériser l'équilibre entre l'ablation laser et les processus de chauffage du plasma, et de déterminer le point de fonctionnement optimum pour l'analyse quantitative par LIBS. Les résultats préliminaires de cette étude seront présentés.

## Références

1. D. Hahn and N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community," *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, pp. 335A-366A, (2010).
2. D. Hahn and N. Omenetto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields," *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, pp. 347-419, (2012).
3. B. Salle, C. Chaleard, V. Detalle, J. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon and A. Semerok, "Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 138, pp. 302-305, (1999).
4. D. Autrique, G. Clair, D. L'Hermite, V. Alexiades, A. Bogaerts and B. Rethfeld, "The role of mass removal mechanisms in the onset of ns-laser induced plasma formation," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, (2013).
5. J. Picard, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, O. Musset, D. Cardona, J.-C. Hubinois, P. Mauchien, "Characterization of Laser Ablation of Copper in the Irradiance Regime of LIBS Analysis", *Spectrochimica. Acta Part B*, soumis, (2014).

# Caractérisation des nanoparticules formées dans un plasma généré par irradiation laser d'un métal dans l'air

**Marie Girault<sup>1\*</sup>, Jean-Marie Jouvard<sup>1</sup>, Luc Lavissee<sup>1</sup> et François-Xavier Ouf<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> *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Saclay, BP 68, 91192 Gif-sur-Yvette 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 (plasma). L'expansion de ce plasma en milieu atmosphérique à des vitesses supersoniques, entraîne la 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 [1].

Lors d'un diagnostic LIBS, la présence de nanoparticules dans le plasma peut affecter la précision des mesures. Il devient donc indispensable de caractériser les particules formées dans le plasma afin de comprendre leur mécanisme de formation, et par suite leur rôle dans les analyses LIBS. Ainsi, des particules ont été formées et récupérées après irradiation laser de cibles de titane (post-mortem) pour être analysées par microscopie électronique en transmission (MET). Grâce à ces observations, il semble que deux tailles moyennes de particules soient générées lors de l'interaction laser-métal [2]. Le problème avec de telles analyses est que les résultats dépendent fortement du système de collecte des nanoparticules. Il est donc nécessaire de pouvoir caractériser ces particules en vol.

Cette étude présente la mise au point d'une expérience de collecte en vol et de comptage des nanoparticules par un granulomètre EEPS (Engine Exhaust Particle Size), en collaboration avec l'IRSN de Saclay. Le principe de ces expériences est de générer des particules dans une cellule d'ablation fermée. Un flux d'air propre et sec est généré afin de transférer les particules formées sur le compteur à particules, qui donne leur nombre et leur distribution en taille [3]. Une étude est menée en fonction des conditions d'ablation du titane, en particulier en fonction des fluences laser. Ces résultats seront corrélés à l'analyse de la dynamique et de la composition du plasma réalisée par spectroscopie d'émission.

## Références

1. M. Girault, L. Hallo, L. Lavissee, M.C. Marco de Lucas, D. Hébert, V. Potin and J.-M. Jouvard, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 9461-9465.
2. L. Lavissee, 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.
3. P. Dewalle, J. Vendel, J.-M. Weulersse, P. Hervé and G. Decobert, *Aerosol Sci. Tech.* 44 (2010) 902-915.

# Challenges of Plasma Spectroscopy underwater: On the use of molecules and its consequences

Julien Lam<sup>1</sup>, Vincent Motto-Ros<sup>1</sup>, Christophe Dujardin<sup>1</sup>, Gilles Ledoux<sup>1</sup>, David Amans<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Université Lyon 1, F-69622 Villeurbanne, France, UMR5306 CNRS, Institut

Lumière Matière, PRES-Université de Lyon, F-69361 Lyon, France

\* [david.amans@univ-lyon1.fr](mailto:david.amans@univ-lyon1.fr)

Laser ablation underwater raises many interests in the fundamental point of view but also in different application areas such as the formation of nanoparticles. In this context, it is crucial to determine the thermodynamic properties of the plasma created underwater. Emission Spectroscopy is a tool that enables such an achievement. However, due to various peculiar attributes, a different approach including molecular analysis is carried out underwater.

We first review some problems related to the use of Plasma Spectroscopy underwater. Using an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> target immersed in water[1], we obtain the electronic density through the Aluminum lines around 395 nm while the rotational temperature is measured working with the Blue-Green spectra of Aluminum monoxide molecules. We are also able to correlate the emission intensity ratio between AlO and Al lines to the species density ratio using statistical physics calculations.

From these results, we point out the crucial role that Local Thermodynamic Equilibrium (LTE) plays towards the use of molecules in laser-induced plasma. Therefore, we run an experiment in ambient air using an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> target doped with titanium and iron. The ionic and the atomic excitation temperatures were deduced from the Ti II lines and the Fe I lines respectively. In the meantime, for the molecular temperature, a time resolved spectroscopy of the Aluminum Monoxide (AlO) Blue-Green spectra was performed. We demonstrated that the Complete Thermodynamic Equilibrium was not reached under these experimental conditions.

## References

1. J. Lam, D. Amans, F. Chaput, M. Diouf, G. Ledoux, N. Mary, K. Masenelli-Varlot, V. Motto-Ros, C. Dujardin, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014,16, 963-973

# Computational Chemistry to understand the Cluster Generation processes in Liquid

Julien Lam<sup>1\*</sup>, Abdul-Rahman Allouche<sup>1</sup>, Christophe Dujardin<sup>1</sup>, Gilles Ledoux<sup>1</sup>, David Amans<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université Lyon 1, F-69622 Villeurbanne, France, UMR5306 CNRS, Institut

Lumière Matière, PRES-Université de Lyon, F-69361 Lyon, France

\* [julien.lam@univ-lyon1.fr](mailto:julien.lam@univ-lyon1.fr)

In the context of Laser Ablation (PLAL), it appears crucial to obtain the most complete understanding of the highly complex particle nucleation and growth processes. Among the various tools already developed for this purpose, we can cite plasma emission spectroscopy, dynamic light scattering and shadowgraph imaging [1]. Nevertheless, these tools do not provide any information about the chemical composition of the gas phase system. Indeed, we are still lacking of information concerning what can happen after the plasma extinction when the ablated species are confined in a gas bubble. It seems reasonable to consider such a system as a chemical reactor.

As a consequence, we worked on the ablation of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> target by a Nd:YAG laser (f=10Hz, Δt=10ns, λ=355nm) which leads to the synthesis of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles [2]. Using plasma spectroscopy, we experimentally determined the AlO/Al ratio evolution in the first microseconds. We also developed different numerical tools used in computational chemistry. Density Functional Theory (DFT) calculation enabled to simulate the physical properties of the Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> molecules. We then used these *ab initio* results as inputs to build a theoretical model for a gas made of aluminum and oxygen atoms. Such a model provides a numerical method to predict the chemical reactions but also to find the most stable molecules as a function of the temperature. The agreement between our calculation and the measured AlO/Al ratio is discussed.

We propose here a procedure involving theory and optical time resolved spectroscopy to understand the nucleation and growth processes leading to the nanoparticle formation in the case of Pulsed Laser Ablation in Liquid.

## Références

1. V. Amendola and M. Meneghetti, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013,15, 3027-3046
2. J. Lam, D. Amans, F. Chaput, M. Diouf, G. Ledoux, N. Mary, K. Masenelli-Varlot, V. Motto-Ros, C. Dujardin, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014,16, 963-973

# Stratégie et optimisation du choix de raies dans l'analyse de crèmes par LIBS : le cas de concentration forte

**J. Menneveux<sup>1,\*</sup>, F. Wang<sup>1</sup>, X. Bai<sup>1</sup>, V. Motto-Ros<sup>1</sup>, N. Gilon<sup>2</sup> et J. Yu<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institut Lumière Matière (ILM), UMR 5306 CNRS – Université Lyon 1*

<sup>2</sup>*Institut des Sciences Analytique (ISA), UMR 5280 CNRS – Université Lyon 1*

*Université Lyon 1, Campus de la Doua, 69622 Villeurbanne CEDEX*

*\*[jerome.menneveux@etu.univ-lyon1.fr](mailto:jerome.menneveux@etu.univ-lyon1.fr)*

L'analyse d'éléments métalliques contenus dans un liquide visqueux a déjà suscité de nombreuses études. Pour le secteur médical, de l'environnement ou de l'industrie en générale, la mesure de manière rapide et précise des concentrations de traces présentes dans une huile, une crème ou autres substances visqueuses reste encore un défi. Des améliorations dans les méthodes d'analyse actuelles sont attendues pour répondre pleinement aux besoins de ces différents secteurs. La LIBS est une technique prometteuse pour pallier les difficultés d'analyse de liquides visqueux. Cependant des études ont montré qu'une ablation à même le liquide se confrontait à des limites de détection de l'ordre de 100 ppm [1] à cause de la formation de vagues et de bulles sur la surface du liquide, perturbation qui réduit significativement la température et le temps de vie du plasma.

Un protocole consistant à former une couche mince de liquide visqueux sur un substrat métallique pour ensuite l'ablater a déjà été testé avec succès par notre équipe.[2] Des limites de détection au voisinage du ppm ont été démontré pour un grand nombre d'éléments métalliques.[3] Le présent travail a pour but d'évaluer la performance de cette configuration pour analyser des liquides visqueux à très fortes concentrations d'éléments métalliques. Ces échantillons correspondent par exemple, à des crèmes solaires qui contiennent souvent une grande quantité de Ti et/ou Zn pour une protection efficace. L'enjeu est d'une part de confirmer la validité du protocole pour le cas de concentration forte et surtout d'autre part, d'évaluer l'effet de l'auto-absorption, devenu inévitable dans ce cas-là, et de trouver une stratégie de choix de raies qui l'atténue voire le supprime.

Vingt et une crèmes ont été ainsi analysées dans notre expérience. Elles sont d'origine commerciale ou préparées dans le laboratoire avec une concentration en Ti et Zn dans la gamme d'une dizaine à une centaine de mg/g. Dans un premier temps, 6 crèmes étalons préparées en laboratoire ont été analysées pour établir les courbes de calibration. Ensuite les concentrations dans les crèmes « inconnues » ont été déterminées. Nous procédons cette détermination avec différentes raies spectrales pour un élément donné, sélectionnées en fonction de leur intensité, leurs appartenances à des espèces à degré d'ionisation différents et aux groupes de transitions résonnantes ou non-résonnantes. Le choix d'utilisation de l'intensité brute ou d'une normalisation par une référence interne fait aussi partie de la caractéristique d'une méthode de détermination. Les résultats d'analyse résultants des différentes déterminations sont comparés, ce qui au final, nous a permis en même temps d'évaluer l'effet de l'auto-absorption en fonction de la concentration, et d'élaborer une stratégie de choix de raies qui à la fois minimise l'auto-absorption et conduit à une quantification précise et exacte.

## Références

1. Pascal Fichet, Patrick Mauchien, Jean-François Wagner, Christophe Moulin, *Anal. Chim. Acta.* 429 (2001) 269–278.
2. Junshan Xiu, Xueshi Bai, Erwan Negre, Vincent Motto-Ros, and Jin Yu, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 244101.
3. Junshan Xiu, Vincent Motto-Ros, Gerard Panczer, Ronger Zheng and Jin Yu, *Spectrochim. Acta B*, 91 (2014) 24–30.