

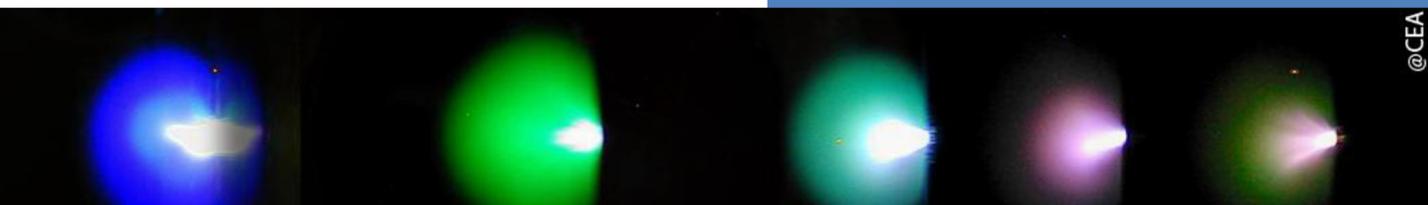


<http://www.libs-france.com>

Laser Induced Breakdown Spectroscopy
La communauté LIBS de France

Journées LIBS - FRANCE 2017

Rouen,
8 & 9 Novembre 2017



Doctorants en LIBS
La LIBS dans les laboratoires
Ateliers thématiques

Organisées par le
CORIA - UMR 6614
avec le parrainage de
la SFO

Avec le soutien financier du CORIA - UMR 6614, du LabEx EMC3,
De l'UFR des sciences et techniques de l'Université de Rouen - Normandie





Journées LIBS France – Rouen – 8 et 9/11/2017

La technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique d'analyse élémentaire développée en France depuis trois décennies. Ses applications couvrent de nombreux domaines pour lesquels l'analyse in situ est requise, comme par exemple le contrôle en ligne dans l'industrie, la surveillance de l'environnement, la géologie, l'exploration planétaire, le patrimoine culturel, le nucléaire... La micro-analyse et la cartographie élémentaire de surface sont également deux applications d'intérêt majeur, notamment pour la biologie et les sciences des matériaux.

Ces différents domaines sont étudiés et développés par une communauté nationale d'une vingtaine d'équipes de recherche et de plusieurs acteurs industriels et commerciaux (fournisseurs de systèmes LIBS et de sous-ensembles : lasers, spectromètres, détecteurs...).

Au sein de la Société Française d'Optique, le Club LIBS rassemble une centaine de personnes autour des thématiques suivantes :

Interaction laser-matière	Traitement des données, chimométrie
Ablation laser	Modélisation, simulation
Physique des plasmas	Instrumentation
Spectroscopie d'émission	Applications industrielles
Physico-chimie des matériaux	Micro-analyse
Chimie analytique	Cartographie élémentaire
Analyse en ligne / sur site / in situ	

Il est animé par un comité de pilotage composé des membres suivants :

M. Benmansour, CEA	J.-M. Jouvard, ICB
B. Bousquet, CELIA	N. Mangold, LPGN
A. Bultel, CORIA	D. Morvan, CHIMIE PARIS TECH
V. Detalle, LRMH	V. Motto-Ros, ILM
C. Dutouquet, INERIS	O. Musset, ICB
C. Fabre, G2R	F. Pelascini, CRIT
A. Feugier, OCEAN OPTICS	S. Pellerin, GREMI
O. Forni, IRAP	S. Sénac, BERTIN
P.-Y. Gillot, LGMT	J.-B. Sirven, CEA
N. Gilon-Delépine, ISA	L. Zimmer, EM2C
J. Hermann, LP3	

Le Club LIBS s'est donné pour mission de fédérer les acteurs français de la LIBS, depuis les laboratoires de recherche fondamentale jusqu'aux industriels développant de nouvelles applications. Il organise annuellement deux jours de conférences, les Journées LIBS, afin de présenter l'état de l'art de la recherche actuelle en France et de proposer des travaux collaboratifs ou inter-laboratoires. En 2016, le Club LIBS a contribué à l'organisation de la conférence internationale LIBS 2016 qui a rassemblé 300 personnes à Chamonix-Mont-Blanc au mois de septembre.

En cette année 2017, le CORIA organise les Journées LIBS France les 8 et 9 novembre à Rouen avec le parrainage de la SFO et le soutien du LabEx EMC3 et de l'UFR des Sciences et Techniques de l'Université de Rouen. Il vous remercie pour votre participation !

Journées LIBS France – Rouen – 8 et 9/11/2017

Mercredi 8 novembre

- 8:30 Accueil - café
9:00 Introduction
A. Bultel, J.-B. Sirven

Présentations des doctorants

- 9:10 Variabilité géochimique observée par ChemCam dans les veines de sulfate de calcium dans le cratère Gale, Mars
J. L'Haridon, LPGN, CNRS / Universités de Nantes et d'Angers
- 9:30 Quantifications des éléments traces alcalines et métallifères par l'instrument ChemCam : Un ancien gisement cuprifère sur Mars ?
V. Payré, GeoRessources, CNRS / CREGU / Université de Lorraine
- 9:50 Caractérisation du plasma d'ablation et perspectives de transferts d'étalonnages
E. Rollin, CEA Saclay
- 10:10 Étude d'un plasma induit par laser dans l'argon par spectroscopie optique d'émission et par diffusion Thomson
M. Sankhé, GREMI, CNRS / Université d'Orléans
- 10:30 Pause café - Posters

Session Fondamentaux

- 11:00 **Conférence invitée : Modélisation des profils de raies spectrales dans les plasmas**
C. Mossé, PIIM, CNRS / Université d'Aix-Marseille
- 11:30 Equilibre/déséquilibre thermo-chimique dans les plasmas induits par laser
A. Bultel, CORIA, CNRS / INSA / Université de Rouen
- 11:50 Formation de nanoparticules lors d'un tir laser nanoseconde : évolution en fonction du milieu ambiant
J.-M. Jouvard, ICB, CNRS / Université de Bourgogne Franche-Comté
- 12:10 Analyses certifiées sans étalons : un rêve ?
J. Hermann, LP3, CNRS / Université d'Aix-Marseille
- 12:30 Déjeuner - Posters

Session Applications

- 14:00 Analyse d'aérosols de particules micrométriques et nanométriques avec et sans étalonnage
C. Dutouquet, INERIS
- 14:20 Potentiel applicatif de l'imagerie LIBS, partie 1 : applications biomédicales
V. Motto-Ros, ILM, CNRS / Université Claude Bernard Lyon 1
- 14:40 Potentiel applicatif de l'imagerie LIBS, partie 2 : autres exemples d'applications
F. Pelascini, CRITT Matériaux Alsace

- 15:00 [Approches analytiques appliquées à la recherche sur les matériaux et les œuvres du patrimoine](#)
V. Detalle & T. Calligaro, C2RMF
- 15:20 [La LIBS au service de l'agro-alimentaire : un défi "spectral"](#)
N. Gilon-Delepine, ISA, CNRS / Université Claude Bernard Lyon 1 / ENS de Lyon
- 15:40 [Que faire avec l'outil LIBS ? Revue des applications accessibles à la LIBS](#)
O. Musset, ICB, CNRS / Université de Bourgogne / UTBM

16:00 Pause café - Posters

Atelier 1

16:30 [Bonnes pratiques en LIBS](#)

Coordinateur : F. Pelascini, CRITT Matériaux Alsace

18:00 Pause - Posters

18:30 Visite guidée de Rouen

20:00 Dîner en centre-ville

Jeudi 9 novembre

Atelier 2

9:00 [Effets de matrice et quantification](#)

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

10:30 Pause café - Posters

Atelier 3

11:00 [LIBS portable](#)

Coordinateur : C. Fabre, GeoRessources, CNRS / CREGU / Université de Lorraine

12:30 Déjeuner - Posters

14:00 Visite du CORIA

15:30 Fin

Journées organisées par le CORIA et parrainées par la Société Française d'Optique,
avec le soutien de



Liste des Participants aux Journées LIBS France – 8 et 9 novembre 2017, Rouen

Nom	Prénom	Organisme/Société	Ville	Email principal (ne pas saisir)
AMOROSETTI	Julien	CORIA	SAINT ETIENNE DU ROUVRAY	julien.amorosetti@coria.fr
BAI	Xueshi	C2RMF-LRMF	PARIS CEDEX 1	xueshi.bai@culture.gouv.fr
BASSEL	Lena	MAISON DE L'ARCHEOLOGIE	PESSAC CEDEX	len.bassel@gmail.com
BERGER-LEFEBURE	Ronald	IUMTEK	ORSAY	ronald.bergerlefebure@iumtek.com
BOUBERT	Pascal	CORIA	SAINT ETIENNE DU ROUVRAY	pascal.boubert@coria.fr
BOUDOULEC	Kévin	IUMTEK	ORSAY	kevin.boudoulec@iumtek.com
BOUSQUET	Bruno	CNRS - CELIA	TALENCE CEDEX	bruno.bousquet@u-bordeaux.fr
BRYGO	Francois	BERTIN TECHNOLOGIES	AIX EN PROVENCE CEDEX 3	francois.brygo@bertin.fr
BULTEL	Arnaud	CORIA	SAINT ETIENNE DU ROUVRAY	arnaud.bultel@coria.fr
CALLIGARO	Thomas	C2RMF	PARIS	thomas.calligaro@culture.gouv.fr
CATTANI	Fanny	CNRS - GEOPS	ORSAY CEDEX	fanny.cattani@u-psud.fr
CHATEI	Hassan	UNIVERSITÉ MOHAMED PREMIER	OUIDA	chateikariat@yahoo.fr
DAVID	Gael	IRAP	TOULOUSE CEDEX 4	gdavid@irap.omp.eu
DETALLE	Vincent	C2RMF	PARIS	vincent.detalle@culture.gouv.fr
DOOM	Florian	EIFFAGE GENIE CIVIL	NEUILLY-SUR-MARNE	cecile.tranchant@eiffage.com
DUCHÉNE	Stephanie	LRMH	CHAMPS SUR MARNE	stephanie.duchene@culture.gouv.fr
DUPAYRAT	Marc	QUANTUM RX	SAINT AUBIN	marc.dupayrat@quantum-rx.com
DUTOUQUET	Christophe	INERIS	VERNEUIL EN HALATTE	christophe.dudouquet@ineris.fr
FABRE	Cécile	UNIVERSITÉ DE NANCY I	VANDOEUVRE LES NANCY	cecile.fabre@univ-lorraine.fr
FARIAUT	François	LASALYS	ORLEANS CEDEX 2	francois.fariaut@laposte.net
FAVRE	Aurelien	CORIA	SAINT ETIENNE DU ROUVRAY	aurelien.favre@etu.univ-rouen.fr
FAYE	Cheikh-Benoît	CEA	FONTENAY AUX ROSES CEDEX	cheikh-benoit.faye@cea.fr
FETHI	Fouad	UNIVERSITÉ MOHAMED PREMIER	OUIDA	fethi.fouad@yahoo.fr
FEUGIER	Alexis	OCEAN OPTICS	CABRIES	alexis.feugier@oceanoptics.com
GILLOT	Pierre-Yves	CNRS - GEOPS	ORSAY CEDEX	pierre-yves.gillot@u-psud.fr
GILON DELEPINE	Nicole	INSTITUT DES SCI. ANALYTIQUES	VILLEURBANNE	nicole.gilon@univ-lyon1.fr
HERMANN	Jörg	CNRS - LP3	MARSEILLE CEDEX 9	hermann@lp3.univ-mrs.fr
JOLIVET	Lina	INSTITUT LUMIÈRE MATIÈRE	VILLEURBANNE	lina.jolivet@univ-lyon1.fr
JOUVARD	Jean-Marie	I.U.T. LABORATOIRE ICB	CHALON SUR SAÛNE	jean-marie.jouvard@u-bourgogne.fr
LEFEBVRE	Guillaume	APERAM STAINLESS FRANCE	ISBERGUES	guillaume.lefebvre@aperam.com
LEMERCIER	Denis	QUANTEL	LES ULIS CEDEX	denis.lemercier@quantel-laser.com
L'HARIDON	Jonas	UNIVERSITÉ DE NANTES	NANTES CEDEX 03	jonas.lharidon@univ-nantes.fr
L'HERMITE	Daniel	CEA - SACLAY	GIF SUR YVETTE CEDEX	daniel.lhermite@cea.fr
MOREL	Vincent	CORIA	SAINT ETIENNE DU ROUVRAY	morel.coria@gmail.com
MOSSE	Caroline	UNIVERSITE AIX-MARSEILLE	MARSEILLE CEDEX 20	caroline.mosse@univ-provence.fr
MOTTO-ROS	Vincent	INSTITUT LUMIÈRE MATIÈRE	VILLEURBANNE	vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr
MUSSET	Olivier	LAB INTERDIS C. DE BOURGOGNE	DIJON CEDEX	olivier.musset@u-bourgogne.fr
PAYRE	Valerie	UNIVERSITÉ DE NANCY I	VANDOEUVRE LES NANCY	valerie.payre@univ-lorraine.fr
PELASCINI	Frédéric	CRITT MATÉRIAUX ALSACE	SCHILTIGHEIM	f.pelascini@critt.fr
PELLERIN	Stephane	GREMI	BOURGES CEDEX	stephane.pellerin@univ-orleans.fr
QUÉRÉ	Céline	CEA - SACLAY	GIF SUR YVETTE CEDEX	celine.quere@cea.fr
ROLLIN	Edouard	CEA - SACLAY	GIF SUR YVETTE CEDEX	edouard.rollin@cea.fr
SANKHE	Mamadou	GREMI	BOURGES CEDEX	mamadou-lamine.sankhe@univ-orleans.fr
SEMEROK	Alexandre	CEA - SACLAY	GIF SUR YVETTE CEDEX	alexandre.semerok@cea.fr
SIRVEN	Jean-Baptiste	CEA - SACLAY	GIF SUR YVETTE CEDEX	jean-baptiste.sirven@cea.fr
SYVILAY	Delphine	MAISON DE L'ARCHEOLOGIE	PESSAC CEDEX	syvilay.delphine@gmail.com
TOUCHET	Kevin	CEA - SACLAY	GIF SUR YVETTE CEDEX	kevin.touchet@cea.fr
TRICHARD	Florian	ABLATOM	VILLEURBANNE	f.trichard@ablatom.com
VORS	Evelyne	CEA - SACLAY	GIF SUR YVETTE CEDEX	evelyne.vors@cea.fr

Journées LIBS - FRANCE 2017
8 & 9 Novembre 2017
CORIA - UMR 6614, Rouen,



Laser Induced Breakdown Spectroscopy
La communauté LIBS de France

<http://www.libs-france.com>



Quantum RX



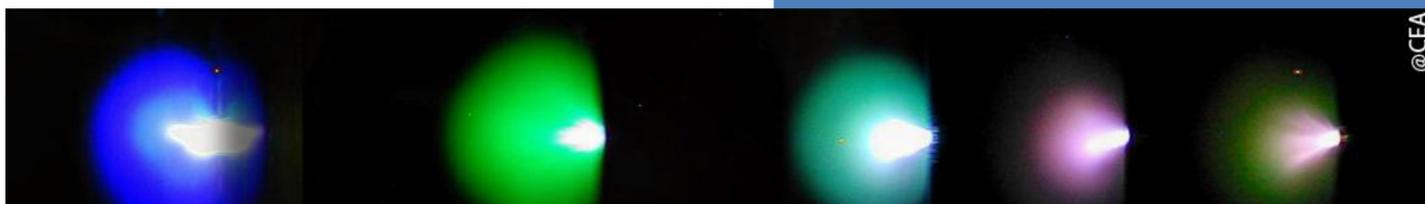


<http://www.libs-france.com>

Journées LIBS - FRANCE 2017
8 & 9 Novembre 2017
CORIA - UMR 6614, Rouen,

Laser Induced Breakdown Spectroscopy
La communauté LIBS de France

Résumés des présentations orales



Variabilité géochimique observée par ChemCam dans les veines de sulfate de calcium dans le cratère Gale, Mars

J. L'Haridon^{1,*} (jonas.lharidon@univ-nantes.fr), N. Mangold¹, W. Rapin², O. Forni², P.-Y. Meslin², A. Cousin², V. Payré³, J. Johnson⁴, E. Dehouck⁶, M. Nachon⁵, L. Le Deit¹, O. Gasnault², S. Maurice², R. Wiens⁷

¹ LPGN, Nantes, France, ² IRAP, UPS-OMP, Toulouse, France, ³ GeoRessources, Nancy, France, ⁴ Johns Hopkins University Applied Physics Laboratory, Laurel, Maryland, USA, ⁵ UC Davis Earth and Planetary Science, Davis, California, USA, ⁶ Laboratoire de Géologie de Lyon, Villeurbanne, France, ⁷ Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico, US

* jonas.lharidon@univ-nantes.fr

L'instrument LIBS ChemCam [1], à bord du rover Curiosity, a pu observer une grande diversité de faciès diagénétiques dans les roches sédimentaires du cratère Gale sur Mars, notamment des veines de sulfate de calcium [2,3] présentes dans la quasi-totalité des unités géologiques rencontrées. Celles-ci sont hydratées (principalement composées de bassanite [4]) et attestent d'un épisode de circulation de fluide régional tardif, après induration et enfouissement des sédiments. Le rover a pu observer le long de son parcours ces veines sous différentes formes (texture, résistance à l'érosion, orientation) et en association avec d'autres faciès diagénétiques.

Dans cette étude, nous étudions les variations chimiques observées par ChemCam au sein de ces veines. Des enrichissements en Fe et Fe+Mg ont ainsi pu être identifiés, au niveau de la formation géologique de Murray, indiquant la présence de phases minérales authigènes formées lors de la mise en place des veines plutôt qu'une contribution chimique de la roche encaissante. L'analyse des données spectrales LIBS et passive (en réflectance) suggère la présence de d'oxyde ou de sulfate de Fe³⁺ au niveau de la localité de Naukluft Plateau pour expliquer l'enrichissement en Fe. D'autre part, la présence de Fe²⁺ est suggérée dans les veines présentant un enrichissement en Fe+Mg, lesquelles sont associées à des figures diagénétiques sombres enrichies en Fe, Mg, Mn et P.

Ces observations indiquent des changements de conditions redox et de pH dans les eaux souterraines au moment de la formation des veines de sulfate de calcium, passant de conditions oxydantes et potentiellement plus acides près de Naukluft Plateau à des conditions plus réductrices dans les parties supérieures de la formation de Murray.

Références

1. Wiens, R.C., et al. & Maurice, S. et al. (2012), *Space Sci. Rev.*, 170.
2. Nachon, M. et al. (2014), *JGR Planets*, 119, 1991–2016.
3. Nachon, M. et al. (2017), *Icarus*, 281, 121.
4. Rapin, W. et al. (2016), *EPSL*, 452, 197-205.

Quantifications des éléments traces alcalines et métallifères par l'instrument ChemCam : un ancien gisement cuprifère sur Mars ?

V. Payré^{1,*}, C. Fabre¹, A. Cousin², V. Sautter³, N. Mangold⁴, L. Le Deit⁴, O. Forni², O. Gasnault², S. Maurice²

¹GeoRessources, Nancy, France, ²IRAP, Toulouse, France, France, ³LMCM, MNHN, Paris, France, ⁴ LPG, Nantes, France.

* GeoRessources, Bvd des Aiguillettes, Campus des Sciences, 54500 Vandoeuvre les Nancy, France

Depuis 5 ans, le robot Curiosity sillonne la surface de Mars dans le cratère d'impact de Gale. Un de ses principaux buts est d'étudier la géologie martienne et de comprendre les différentes formations géologiques rencontrées lors de la traverse. À son bord, l'instrument ChemCam analyse des matériaux situés jusqu'à 7 m du rover par spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) et contextualise ces mesures grâce à un imageur haute résolution (RMI) [1, 2]. Bien que l'ensemble des éléments majeurs ait été quantifié par un modèle multivarié combinant la méthode des moindres carrés (PLS) et l'analyse en composantes indépendantes (ICA) [3], les teneurs en éléments mineurs et traces ne sont pas toutes accessibles. Cette étude a contribué à agrandir le panel d'éléments mineurs et traces pouvant être quantifiés à partir des analyses LIBS : le développement de modèles univariés a permis de calculer les concentrations en Li, Rb, Sr, Ba et Cu dans l'ensemble des matériaux martiens analysés par la LIBS.

Une base de données contenant plus de 400 échantillons naturels et synthétiques de diverses natures, a ainsi été développée par [3] au Los Alamos National Laboratory (LANL) aux États-Unis, et chaque standard a été analysé en conditions martiennes ($P_{CO_2} = 9$ mbar) par une réplique de ChemCam en cinq points d'analyse avec 50 tirs laser par point [3]. Pour chaque standard, les spectres moyennés ont été fittés au niveau du pic d'émission le plus stable et le moins interféré afin de calculer l'aire sous le pic de Li, Rb, Sr, Ba et Cu [4-7]. À partir des concentrations de référence, des courbes de calibration ont été établies. La régression résultante a été appliquée aux données martiennes : les concentrations en Li, Rb, Sr, Ba et Cu sont ainsi accessibles le long de la traverse de Curiosity.

Dans la région de Kimberley située à environ 6 km au Sud-Ouest du site d'atterrissage, des roches sédimentaires détritiques feldspathiques contiennent des teneurs en Li, Rb, Sr, Ba et Cu particulièrement élevées. Pour chacune des roches, 5 à 20 points LIBS ont été analysés par 30 à 150 tirs laser chacun : pour chaque point, des profils compositionnels ont été obtenus. L'étude de ces profils met en évidence que ces éléments traces seraient contenus dans des minéraux silicatés de type feldspaths et micas. D'après [8] et [9], ces minéraux pourraient provenir d'une source magmatique localisée dans la bordure Nord du cratère. Par ailleurs, des concentrations anormalement élevées en Ge (250 ppm) mesurées par le spectromètre à rayons alpha et rayons X APXS, témoigneraient de processus hydrothermaux au niveau de cette même source ignée [10]. Comme sur Terre [11], la circulation hydrothermale à haute température dans un liquide magmatique peut engendrer un gisement métallifère : les fortes concentrations en Cu mesurées peuvent ainsi être interprétées comme issues de l'altération d'un gisement cuprifère de type dépôt porphyrique au niveau des bordures du cratère.

Références

[1] Wiens, R.C. et al., 2012. SSR 170, 167–227; [2] Maurice, S. et al., 2012. SSR 170, 95–166; [3] Clegg, S.M. et al., 2017. SAB 129, 64–85; [4] Ollila, A.M. et al., 2014. JGR 119, 255–285; [5] Goetz, W. et al., 2017. LPSC; [6] Payré, V. et al., 2016. LPSC, abstract#1347; [7] Payré, V. et al., 2017. JGR; [8] Treiman, A.H. et al., 2016. JGR 121, 75–106; [9] Le Deit, L. et al., 2016. JGR 121; [10] Berger, J.A. et al., 2017. JGR; [11] Sillitoe R.H., 2010. Ec. Geol. 105, 3-41.

Caractérisation du plasma d'ablation et perspectives de transferts d'étalonnages

Édouard Rollin^{*1}, Jessica Picard^{1,2}, Danièle Cardona², Olivier Musset³, Jean-Baptiste Sirven¹

¹Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif sur Yvette, France ;

²CEA, DAM, Valduc, 21120, Is-sur-Tille, France ;

³Université de Bourgogne Franche-Comté, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR CNRS 6303, F-21078 Dijon, France.

[*edouard.rollin@cea.fr](mailto:edouard.rollin@cea.fr)

La LIBS possède de nombreuses qualités qui en font une technique adaptée au contrôle de procédés de fabrication en ligne. En particulier dans le cas de matériaux nucléaires, un tel contrôle est souhaitable afin de minimiser les temps de manipulation d'échantillons ; la rapidité et la simplicité d'exécution de la LIBS en font donc une technique de choix.

Cependant, une analyse quantitative fiable requiert généralement des étalonnages, qu'il n'est pas toujours possible de réaliser sur lesdits matériaux. Notre approche consiste alors à choisir des matériaux simulant les matériaux nucléaires, puis à mettre en place une démarche de transfert d'étalonnage afin de surmonter les effets de matrice qui surviennent inévitablement et mènent à une droite d'étalonnage différente pour chacune de ces matrices. L'objectif pratique du transfert d'étalonnage est donc de pouvoir réaliser des mesures quantitatives sur un matériau à partir d'un étalonnage réalisé sur un autre matériau.

Les effets de matrice en LIBS se traduisent par des variations des caractéristiques du plasma d'ablation. Notre objectif est donc de mettre en place une méthode fiable de caractérisation du plasma au cours du temps pour les différentes matrices métalliques qui nous intéressent. En mesurant, par des méthodes spectroscopiques, la température T_e et la densité électronique N_e du plasma, nous cherchons à mettre au point une normalisation du signal LIBS qui permettra d'annuler les écarts de pentes des droites d'étalonnage. Dans ce contexte, afin d'éviter au maximum les biais de mesure, nous utilisons plusieurs méthodes différentes pour évaluer T_e et N_e : diagrammes de Boltzmann simples et multi-élémentaires pour la première, mesures d'élargissement Stark et utilisation des équations de Saha et de Boltzmann pour la seconde. Nous présenterons et comparerons ces méthodes entre elles afin d'en évaluer la fiabilité et la cohérence. Nous discuterons également des hypothèses qu'elles nécessitent quant à la structure spatiale et à l'évolution temporelle du plasma d'ablation. Par la suite, nous nous efforcerons d'utiliser ces mesures pour relier empiriquement les caractéristiques du plasma aux propriétés physico-chimiques des matériaux, dans le but de pouvoir prédire ces caractéristiques pour d'autres matériaux sans avoir besoin de réaliser des mesures de T_e et N_e .

Références

1. Thèse de Jessica Picard, Université de Bourgogne, 2015
2. C.Aragón, J.A.Aguilera, Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy 63, no. 9 (2008): 893-916

Etude d'un plasma induit par laser dans l'argon par Spectroscopie optique d'émission et par diffusion Thomson

M. Sankhé¹, S. Pellerin¹, T. Pięta², K. Dzierzega², M. Wartel¹

¹GREMI: Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés, CNRS, Université d'Orléans, France.

²M. Smoluchowski Institute of Physics, Jagellonian University, ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland.

mamadou-laimne.sankhe@univ-orleans.fr

L'objectif principal de ce travail est de caractériser l'état d'équilibre d'un plasma induit par laser nanoseconde dans l'argon à différents stades de son évolution en utilisant 2 techniques spectroscopiques distinctes : la spectroscopie optique d'émission (SOE) et la technique de diffusion Thomson (Thomson scattering : TS) [1]. La spectroscopie optique d'émission permet d'accéder à la mesure de la densité électronique à partir de l'élargissement Stark des raies d'émission du plasma. La diffusion Thomson correspond, quant à elle, à la diffusion d'un rayonnement électromagnétique par les particules chargées d'un plasma, essentiellement les électrons libres sous l'effet d'une impulsion laser. Cette technique permet ainsi de mesurer les profils radiaux de la température électronique ainsi que la densité électronique d'un plasma et d'en suivre son évolution à différents instants après l'allumage laser. Des données spectroscopiques d'élargissement Stark à hautes températures ($1 \cdot 10^4 \text{ K} < T_e < 6 \cdot 10^4 \text{ K}$) des raies ArI (696,5 nm) et ArII (480,3 nm) ont donc été déterminées.

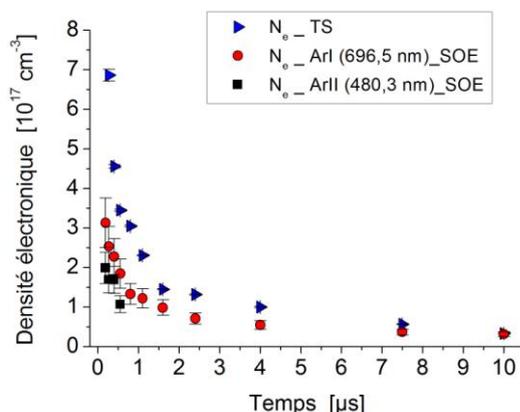


Figure 1 : Evolution temporelle de la densité électronique par SOE et TS, rayon = 0,1 mm.

Un comparatif des mesures par SOE et DT dont un exemple est présenté ci-dessus (Figure 1) permet ainsi de conclure quant à l'état d'équilibre thermodynamique de ce type de plasma et de sa possible évolution au cours de son expansion puis son extinction.

Références

1. K. Dzierzega, A. Mendys, B. Pokrzywka, What can we learn about laser-induced plasmas from Thomson scattering experiments, Spectrochim. Acta Part B 98 (2014), 76.

Modélisation des profils de raies spectrales dans les plasmas

Caroline Mossé*

*PIIM, UMR CNRS 7345, Campus de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie-Niémen,
13397 Marseille cedex 20*

**caroline.mosse@univ-amu.fr*

L'étude des propriétés radiatives des plasmas, en particulier leur caractérisation par la spectroscopie, est réalisée grâce à un ensemble de disciplines complémentaires comme la physique atomique, la cinétique des populations, l'hydrodynamique et la modélisation des profils de raies. L'équipe Physique Atomique et Transport dans les Plasmas du laboratoire PIIM a développé un code numérique (PPP) de calcul rapide et précis de profils de raies émises par n'importe quel ion multichargé dans un large domaine de conditions de densité et de température. Depuis sa création dans les années 1990, le code PPP est en constante évolution grâce aux nombreuses collaborations avec des laboratoires de physique des milieux dilués, d'astrophysique et des centres de recherche qui créent des plasmas chauds, avec en particulier ceux qui sont étudiés pour maîtriser la fusion thermonucléaire contrôlée, tant par la voie inertielle que magnétique.

Une des principales difficultés dans la modélisation des profils de raies dans les plasmas est la prise en compte d'une part, des structures atomiques complexes des ions à un ou plusieurs électrons, et d'autre part, des perturbations qui agissent sur l'émetteur. Ces dernières peuvent entraîner des processus d'élargissement homogène et inhomogène comme l'élargissement Doppler, lié au mouvement thermique des ions ou l'élargissement Stark associé au microchamp électrique créé par les électrons et les ions au voisinage de l'ion émetteur. De plus, les fluctuations du microchamp électrique qui dans certaines conditions, ont un effet notable sur le profil, sont prises en compte par le Modèle de Fluctuation de Fréquences (FFM) intégré dans le code PPP.

Après une présentation générale de la théorie des profils des raies dans les plasmas et du fonctionnement du code PPP, des exemples de calcul de profils de raies réalisés avec PPP dans différentes conditions seront présentés.

Equilibre / déséquilibre thermochimique dans les plasmas induits par laser

Arnaud Bultel et Vincent Morel

¹CORIA, UMR CNRS 6614, Université de Rouen, 76801 Saint-Étienne du Rouvray

**arnaud.bultel@coria.fr*

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

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

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

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

- sur l'aluminium en régimes d'impulsion picoseconde et nanoseconde dans le vide [1, 2] ou dans l'azote [3] ou encore des gaz rares [4],
- sur le tungstène dans des conditions similaires [4].

Les exemples donnés permettront de rediscuter du critère de McWhirter, dont la mise en œuvre est souvent faite pour statuer sur l'écart à l'équilibre d'excitation.

Références

1. V. Morel, A. Bultel, B.G. Chéron, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 830-841.
2. V. Morel, A. Bultel, Spectrochim. Acta Part B 94-95 (2014) 63-70.
3. V. Morel et al., Spectrochim. Acta Part B 103-104 (2015) 112-123.
4. V. Morel et al., Phys. Plasmas (2018) submitted.

Formation de Nanoparticules lors d'un tir laser nanoseconde: évolution en fonction du milieu ambiant

J.M. Jouvard^{1*}, M. Girault¹, L. Lavisse¹, J.B. Mitchel², J.L. Le Garrec², F.X. Ouf³, P. Berger⁴, J. Yu⁵, M.C. Marco de Lucas¹, S. Barbier¹, F.A. Mgomesse¹,

¹ Laboratoire ICB, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, 21078 Dijon cedex

² Institut de Physique de Rennes, UMR 6251 CNRS-Université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex

³ IRSN, PSN-RES, SCA, LPMA, 91192 Gif sur Yvette

⁴ NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette Cedex

⁵ ILM, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne Cedex

*jean-marie.jouvard@u-bourgogne.fr

L'ablation laser sur cibles métalliques dans l'atmosphère entraîne la formation de nanoparticules lorsque des rayonnements laser élevés sont utilisés ($> 1 \text{ GW / cm}^2$ pour cibles en aluminium). Les propriétés des nanoparticules ainsi formées varient en fonction des paramètres d'irradiation laser, de la pression et de la composition du gaz ambiant.

Lors d'une précédente étude [1], afin d'étudier la formation des nanoparticules nous avons utilisé la diffusion de rayons X à petites angles (SAXS) pour un sondage in situ du panache généré par laser nanoseconde de cibles métalliques (Ti, Al) dans des conditions atmosphériques ambiantes. La taille et la morphologie des nanoparticules ont été caractérisées en fonction de l'irradiation laser.

Dans le travail actuel nous étudions l'influence de l'atmosphère réactive sur la formation des nanoparticules :

- Les résultats de SAXS [2-3] ont montré la formation de nanoparticules avec un rayon moyen variant dans la plage de 2 à 5 nm. Des mélanges de gaz $\text{O}_2\text{-N}_2$ contenant différentes quantités d'azote (100 à 80% vol. N_2) ont été utilisés comme gaz ambiant à la pression atmosphérique. Une diminution de la taille et de la morphologie des nanoparticules lors de l'augmentation du pourcentage d' O_2 dans le mélange de gaz $\text{O}_2\text{-N}_2$ a été observée.

- L'influence de la composition du gaz ambiant sur la morphologie et la structure des particules a été étudiée ex situ par (SEM, TEM), diffraction des rayons X et spectroscopie micro-Raman [4]. Leur composition en éléments légers a été déterminée par une analyse par faisceau d'ions (NRA). On a montré qu'avec de l'aluminium métallique, on formait différentes quantités de nitrure d'aluminium et d'oxynitrure d'aluminium dans les nanoparticules en fonction de la concentration d'azote dans le gaz ambiant. De plus au-dessous de 95% vol. N_2 , la concentration des phases de nitrure diminue fortement.

Références

1. L.Lavisse et al., Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 164103
2. G.D.Förster, M.Girault et al., Phys. Rev. Lett. L 115 (2015) 246101
3. M.Girault et al., Appl. Surf. Sci. 374 (2016) 132–137
4. L.Lavisse, M.Girault et al., Applied Physics A (accepted 2017)

Analyses certifiées sans étalons : un rêve ?

Jörg Hermann^{1,*}, Aya Taleb¹, Frédéric Pelascini²

¹LP3, CNRS - Aix Marseille Université, 163 Avenue de Luminy, 13288 Marseille, France

²CRIT Matériaux Alsace, 19, rue de St Junien, 67305 Schiltigheim, France

*hermann@lp3.univ-mrs.fr

L'analyse de matériaux par spectroscopie du plasma d'ablation laser couplée à une méthodologie « *autocalibrée* » a suscité un intérêt fortement croissant au cours de ces dernières années. Basées sur la modélisation du spectre d'émission du plasma, ces techniques permettent de surmonter les difficultés à étalonner les mesures LIBS dues aux effets de matrice [1]. Ainsi, il a été récemment démontré que l'analyse précise d'échantillons solides, de couches minces et d'aérosols est possible si les conditions expérimentales sont appropriées [2-4]. En effet, la validité du modèle à la base des analyses LIBS autocalibrées dépend sensiblement des conditions d'irradiation laser. Par exemple, comparée au plasma formé dans l'air, l'ablation laser en présence de l'argon conduit à la formation d'un plasma ayant des distributions spatiales de température et de densité électronique plus uniformes. Par conséquent, l'absorption du rayonnement provenant du cœur de plasma par les bords joue un rôle mineur sous argon [5]. Le timing de l'enregistrement des spectres est également crucial. Comme la densité électronique décroît rapidement après l'impulsion laser, la validité de l'équilibre thermodynamique local est limitée à un temps maximum qui dépend de la composition élémentaire et des conditions d'irradiation [2,4,5]. En dehors des conditions expérimentales, les données spectroscopiques limitent la précision des mesures LIBS autocalibrées. Les probabilités de transition et les paramètres d'élargissement Stark sont inconnus ou connus avec forte imprécision pour de nombreuses raies spectrales.

L'objectif de cette présentation est de donner une revue critique des analyses LIBS autocalibrées et d'évaluer les erreurs de mesure dues aux limitations du modèle, à l'imprécision des données spectroscopiques et aux incertitudes expérimentales. En partant de l'état de l'art actuel, nous tentons d'évaluer les performances analytiques qui peuvent être atteintes dans des conditions de mesures LIBS optimisées.

Références

1. A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, Appl. Spectrosc. 53 (1999) 960-964.
2. C. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C.R. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis, W. Viöl, Spectrochim. Acta Part B 101 (2014) 32-45.
3. E. Axente, J. Hermann, G. Socol, L. Mercadier, S. Beldjilali, M. Cirisan, C. R. Luculescu, C. Ristoscu, I. N. Mihailescu, V. Craciun, J. Anal. At. Spectrom. 29 (2014) 553-564.
4. M. Boudhib, J. Hermann, C. Dutouquet, Anal. Chem. 88 (2016) 4029-4035.
5. J. Hermann, A. Lorusso, A. Perrone, F. Strafella, C. Dutouquet, B. Torralba, Phys. Rev. E 92 (2015) 053103 1-15.

Analyse d'aérosols de particules nanométriques et micrométriques avec et sans étalonnage

**Christophe Dutouquet¹, Mohamed Boudhib¹, Laifa Boufendi², Jörg Hermann³, G. Gallou^{1,4},
Badr R'Mili¹, Olivier Le Bihan¹, Emeric Frejafon¹**

¹ INERIS Parc Technologique Alata - BP 2 60550 Verneuil En Halatte FRANCE

² GREMI CNRS/Université Orléans 14 rue d'Issoudun - BP 6744 45067 Orléans Cedex 2, France

³ LP3 Aix-Marseille Université – CNRS, Case 917, 163 av. de Luminy, 13288 Marseille

⁴ CEA LIST – Direction de la Recherche Technologique

* christophe.dutouquet@ineris.fr

Les aérosols [1] peuvent être définis comme un ensemble de particules solides ou liquides en suspension dans un gaz. Certains aérosols émis par des procédés industriels peuvent présenter un danger pour les travailleurs et l'environnement. L'émission de particules de métaux lourds par des incinérateurs ou des fonderies en est un exemple. L'émission de nanoparticules dans les industries des nanotechnologies en est un autre. Dans ces deux cas, les techniques d'analyse courantes nécessitent plusieurs étapes. Tout d'abord il faut envoyer des personnels sur site pour faire des prélèvements. Les échantillons prélevés sont alors préparés puis seulement analysés. La procédure est longue et peut prendre quelques heures voire quelques jours. Ceci souligne l'importance de développer des techniques permettant des analyses en temps réel, sur le terrain, permettant l'identification chimique élémentaire immédiate de tous les éléments présents et la détermination de leurs concentrations en masse. La technique LIBS est jugée potentiellement prometteuse pour ces applications.

Dans le domaine des métaux lourds [2], un prototype est développé à l'INERIS depuis plusieurs années. Il permet l'analyse des concentrations en masse d'aérosol avec des particules dans une gamme de taille variant de 0.5 à 10 μm avec des limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ces analyses nécessitent un étalonnage préalable du système LIBS. Ce prototype est en phase d'amélioration pour abaisser les limites de détection.

Dans le domaine des nanotechnologies, le suivi en temps réel sur un procédé de production de la stœchiométrie de nanopoudres peut être souhaitable. Un système LIBS permet de répondre à toutes les contraintes de ce genre d'opération visant une analyse semi quantitative pouvant être réalisée en recourant à un modèle de simulations de raie supposant l'équilibre thermodynamique local [3] et donc sans étalonnage.

Cette présentation illustrera l'analyse d'aérosols dans une gamme de taille s'échelonnant du nanométrique au micrométrique avec et sans étalonnage.

Références

1. A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, chapter 5, U. Panne and D. Hahn, Cambridge University Press, 2006.
2. C. Dutouquet, G. Gallou, O. Le Bihan, J.B. Sirven, A. Dermigny, B. Torralba and E. Frejafon, Monitoring of heavy metal particle emission in the exhaust duct of a foundry using LIBS, TALANTA 127 (2014) 75-81
3. M. Boudhid, J. Hermann and C. Dutouquet, Compositional analysis of aerosols using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, Analytical Chemistry 88 (2016) 4029-4035

Potentiel applicatif de l'imagerie LIBS, partie 1 : applications biomédicales

V. Motto-Ros^{1,*}, S. Moncayo¹, B. Busser^{2,3}, L. Sancey³, F. Trichard⁴, F. Pelascini⁵

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

² Hopital Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

³ Université Grenoble Alpes, IAB INSERM U1209 CNRS UMR5309, F-38000 Grenoble, France

⁴ ABLATOM, Domaine Scientifique de la DOUA, 10 Rue Ada Byron, 69 622 Villeurbanne, France

⁵ CRIT Matériaux Alsace, 67305 Schiltigheim, France

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

L'imagerie élémentaire haute sensibilité reste encore aujourd'hui un challenge technologique qui fait généralement appel à des équipements spécifiques et complexes comme l'imagerie par rayonnement synchrotron (SXRF) ou des systèmes d'ablation laser couplé à un spectromètre de masse à torche de plasma (LA-ICP-MS). Notre équipe a mis au point une technique d'imagerie originale multi-élémentaire, tout-optique et rapide. La technologie utilisée est celle de la spectrométrie de plasma induit par laser (LIBS). Elle permet d'imager les éléments du tableau périodique au sein de tissus biologiques ou tout autre type d'échantillons avec des niveaux de sensibilité (~ ppm) et de résolution (~ 10 μm) intéressants, et une instrumentation entièrement compatible avec les systèmes de microscopie standard.

En termes d'applications biomédicale, nous avons dans un premier temps validé cette méthodologie en étudiant la distribution tissulaire de nanoparticules de quelques nm de diamètre. Les résultats obtenus ont été confrontés avec succès aux techniques « classiques » utilisées dans ce type d'étude (figures 1) [1,2]. Plus récemment, des études ont été conduites pour évaluer la pertinence de cette technologie pour l'analyse d'échantillons médicaux [3]. Dans cette présentation, nous décrivons tout d'abord le principe de l'imagerie LIBS et plusieurs exemples de résultats démonstratifs seront donnés pour illustrer le potentiel de cette technologie dans le domaine du biomédical.

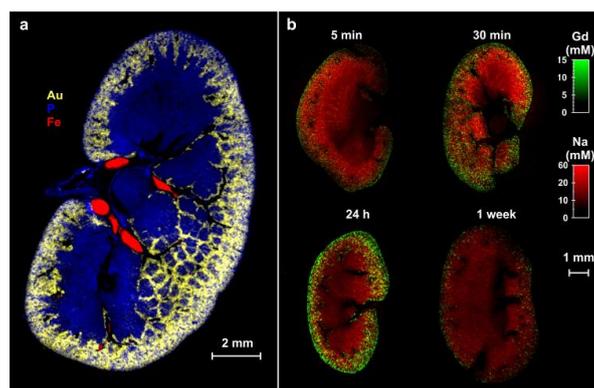


Figure 1. (a), Images LIBS montrant la distribution de nanoparticules d'or dans un rein de rat. (b), Etude cinétique de l'élimination de nanoparticules de gadolinium chez la souris.

Références

1. S. Kunjachan *et al.*, Nano letters 15, 7488 (2015).
2. L. Sancey *et al.*, ACS Nano 9, 2477 (2015).
3. S. Moncayo *et al.*, Spectrochim. Act. B 133, 40-44 (2017).

Potentiel applicatif de l'imagerie LIBS, partie 2 : autres exemples d'applications

F. Pelascini^{1,*}, D. Devismes¹, B. Bousquet², C. Fabre³, F. Trichard⁴, V. Motto-Ros⁴

¹ CRITT Matériaux Alsace, 67305 Schiltigheim, France

² CELIA, UMR CNRS 5107, Université de Bordeaux, 351 Cours de la Libération, France

³ UMR GeoRessources, CNRS-Université de Lorraine, Vandoeuvre-les-Nancy, France

⁴ Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, 69622 Villeurbanne, France

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

Dans cette deuxième partie traitant de l'imagerie élémentaire, nous insisterons tout d'abord sur l'instrumentation ainsi que les différents outils de contrôles développés pour garantir la stabilité de la mesure. Une attention particulière sera portée sur la méthodologie mise en place pour réaliser des images à plusieurs millions de pixels (c.f. figure 1) [1, 2]. Divers exemples démonstratifs d'applications seront ensuite illustrés. Ces exemples, plutôt portés sur des matériaux géologiques, permettront de mettre en évidence à la fois les performances et les spécificités de l'imagerie LIBS parmi le panel des technologies élémentaires. Nous insisterons en particulier sur son design tout optique, sa haute cadence d'acquisition permettant d'imager de grande surface dans un temps raisonnable, et la possibilité de détecter les éléments légers. Les difficultés rencontrées actuellement sur le traitement de ces millions de spectres ou la quantification seront introduites et diverses perspectives seront discutées comme la possibilité d'utiliser la calibration free LIBS ou des méthodes de traitement reposant sur la chimométrie.

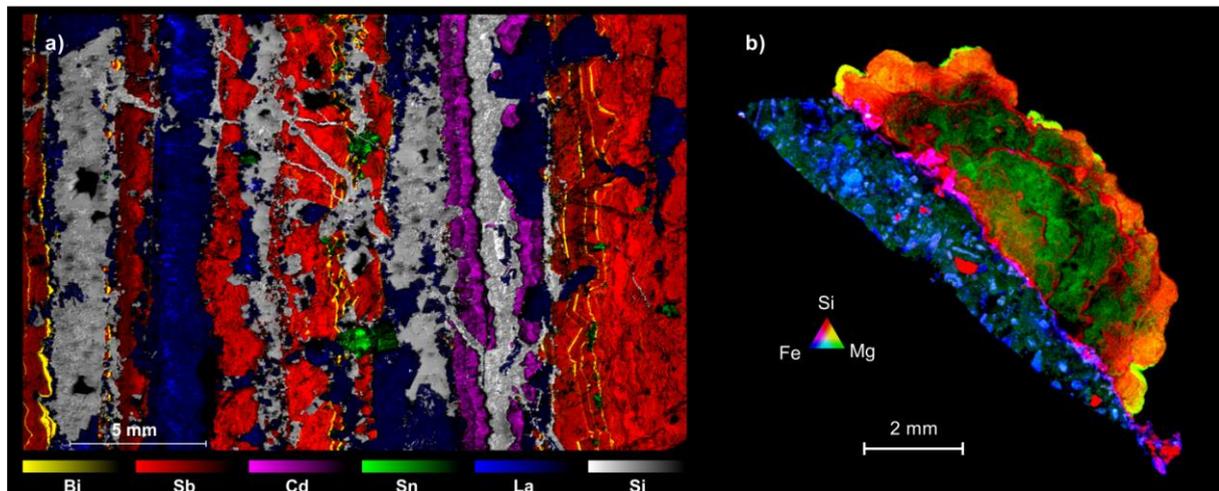


Figure 1. (a), Images multi-élémentaire d'une carotte minière (b), Image RGB (red-green-blue) montrant la distribution des éléments Si, Fe et Mg dans un spéléothème.

Références

1. J. Caceres *et al.* Scientific reports (2017)
2. L. Bassel *et al.* Environ. Sci. Pollut. Res. (2016).

Approches analytiques appliquées à la recherche sur les matériaux et les œuvres du Patrimoine

Thomas Caligaro, Vincent Detalle, Xueshi Bai

Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)

**14 quai François Mitterrand, Palais du Louvre, Porte des Lions, 75001 Paris*

L'analyse élémentaire est souvent le point de départ de l'étude des matériaux du patrimoine, que ce soit pour un monument historique ou pour une œuvre de musée. Parmi les méthodes employées, la microscopie électronique à balayage couplée à une sonde EDS est la plus couramment utilisée lorsque des prélèvements sont réalisés. Depuis quelques années, l'utilisation de techniques portables, ou pouvant être utilisées in situ, s'est largement répandue. Au palais du Louvre, le C2RMF possède même un accélérateur de particule dédié à 100 % à l'identification des matériaux des biens culturels à l'aide des méthodes par faisceaux d'ions (PIXE, RBS et PIGE) [1]. A cet outil exceptionnel se greffe aujourd'hui un certain nombre d'autres approches, plus légères, qui permettent de multiplier le nombre d'information recueilli et de décrire de plus en plus précisément les œuvres, comprendre les techniques et identifier les matériaux utilisés ou leurs altérations. La technique LIBS fait partie de ce panel, micro-destructive elle présente des avantages pour analyser la matière à cœur ou décrire une stratigraphie. La démonstration en a été faite très largement pour l'analyse des pigments des peintures murales et en archéométrie sur la plupart des matériaux [2]. En concurrence, l'analyse par XRF, non destructive, facile et rapide à mettre en œuvre permet elle aussi d'obtenir cette information et pouvant réaliser des cartographies élémentaires de grande dimension [3].

Nous décrivons, au travers d'exemples les possibilités des différentes techniques, leurs spécificités, et comment loin de se concurrencer, chacune d'elles peut être complémentaire. La stratégie analytique prend alors tout son sens.

Références.

1. T. Calligaro, J-C. Dran, Art and Archaeology applications, in: M. Nastasi, J.W. Mayer, Y. Wang (Eds.) Ion Beam Analysis, Principles and Applications, Taylor and Francis Books, Inc., 2014, pp.265-304.
2. D. Anglos, V. Detalle, Cultural Heritage Applications of LIBS, in: S. Musazzi, U. Perini (Eds.) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014, pp. 531-554.
3. E. Ravaud, L. Pichon, E. Laval, V. Gonzalez, M. Eveno, T. Calligaro, Applied Physics A-Materials Science & Processing Volume: 122, Issue: 1 2016

La LIBS au service de l'agro-alimentaire : un défi spectral

Nicole GilonDelépine*, Maureen Forrestier, Marie-Laure Milliand, Sophie Mauffrey, Nadia Baskali-Bouregaa

Institut des Sciences analytiques, UMR 5280, CNRS, ENS, Université de Lyon

5, rue de la Doua, 69100 Villeurbanne

**nicole.gilon@univ-lyon1.fr*

De nombreuses productions reposent sur l'exploitation de produits naturels en particulier dans le domaine alimentaire. L'étiquette d'un produit alimentaire peut renvoyer à une indication géographique spécifique, ce concept englobe les appellations d'origine protégées (AOP) et les indications géographiques protégées (IGP) pour les aliments et les vins, tandis que d'autres produits ne peuvent disposer que d'indications géographiques. Ces dernières années, de nombreux labels indiquant l'origine des produits alimentaires ont été introduits. Il est ainsi nécessaire de développer des outils d'analyse capables d'authentifier et de vérifier la traçabilité des produits alimentaires afin de réduire l'utilisation frauduleuse de ces labels.

Les outils de spectrométries plasmas tels que la spectrométrie induite par laser (LIBS) et l'analyse ICP-MS permettent de mettre en évidence des traceurs caractéristiques de l'origine d'un produit [1,2]. La combinaison de ces techniques permet d'obtenir une empreinte plus complète de l'échantillon. Le travail présente une étude de l'information spectrale issue de produits alimentaires (échantillons de thés, cacao) provenant de différentes régions du globe (France, Amérique du sud, Chine ...). La facilité de mise en œuvre et la richesse de l'information élémentaire obtenue à partir d'une analyse LIBS en font un outil très attractif pour l'analyse d'échantillons dans le domaine agro-alimentaire. L'apport de la spectrométrie LIBS pour l'identification rapide d'un échantillon sera discuté en comparaison ainsi qu'en complément des autres techniques analytiques plus classiquement employées dans l'objectif de trier les échantillons en fonction de leur origine [3].

Références

1. S.Voerkelius, G. Lorenz, S. Rummel, C. Quénel, G. Heiss, M. Baxter, C. Brach-Papa, P. Deters-Itzelsberger, S. Hoelzl, J. Hoogewerff, E. Ponzevera, M. Van Bockstaele, H. Ueckermann, *Food Chemistry*, 118 - 4 (2010) 933-940.
2. M. Markiewicz-Keszycka, X. Cama-Moncunill, M. P. Casado-Gavaldà, *Trends in Food Science & Technology*, 65 (2017) 80-93.
3. J. Bockova, Y. Tian, H. L. Yin, N. Gilon, Y. P. Chen, P. Veis, J. Yu, *Applied Spectroscopy*, 71-8 (2017) 1750-1759

Que faire avec l'outil LIBS ?

Revue des applications accessibles à la LIBS

Olivier Musset¹

¹Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) – UMR CNRS 6303
Université de Bourgogne-Franche-Comté - Faculté des Sciences Mirande, 9, Av. Savary - B.P. 47 870,
21078. DIJON

Olivier.musset@u-bourgogne.fr

La Spectroscopie de Plasma Induit par laser (LIBS) est présentée depuis son "invention" en 1963 ([1]) comme une solution analytique alternative capable de répondre à toutes les questions de mesures, dans quasi toutes les conditions et sur tous les types de matériaux. Mais malgré l'enthousiasme généré par le potentiel de cette technique, qui commence à se compter en décennies, sa réussite économique reste encore à démontrer. En effet la LIBS s'est finalement essentiellement cantonnée aux laboratoires avec néanmoins des signes encourageants de croissance dans quelques domaines tels que l'environnement ou le contrôle en ligne. La présentation proposée, qui se veut clairement ouverte à la discussion et au débat, fait écho à un récent article où Mr. David Hahn et Mr. Richard Russo sont interrogés sur le présent et le futur de la LIBS (Breaking it Down : Three Gurus of LIBS, [2]). Elle se propose de faire une synthèse des applications accessibles à la LIBS en regroupant celles-ci par domaines d'applications et par outils utilisables. Les avantages et limitations intrinsèque de la technique seront aussi abordés pour essayer de comprendre pourquoi cette technique si "révolutionnaire" tarde tant à percer encore aujourd'hui.

La récente arrivée de nouveaux acteurs de l'instrumentation LIBS, essentiellement dans le domaine portable, laisse entrevoir une forme de maturité pour cette technique. Qu'en est-il vraiment et surtout il y a-t-il ou il y aura-t-il une ou des applications suffisamment "leader" pour tirer cette vénérable technique du laboratoire et de la réussite d'estime mais vers une diffusion de masse ?

Références

[1] "De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser á rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments", Debras-Guedon J., Liodec N, C.R. Acad. Sci., 1963, 257, 3336

[2] " Breaking it Down : Three Gurus of LIBS", The analytical Scientist, March 2017, <https://theanalyticalscientist.com/issues/0317/breaking-it-down-three-gurus-of-libs/>

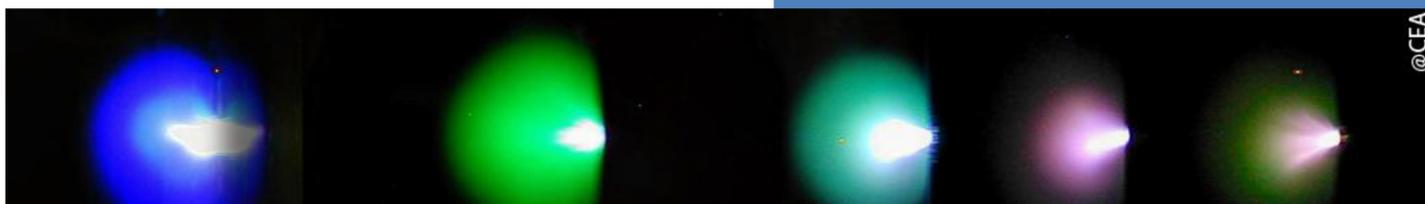


<http://www.libs-france.com>

Journées LIBS - FRANCE 2017
8 & 9 Novembre 2017
CORIA - UMR 6614, Rouen,

Laser Induced Breakdown Spectroscopy
La communauté LIBS de France

Résumés des présentations posters



@CEA



Focus sur les fluctuations du signal LIBS

B. Bousquet¹, D. Syvilay², A. Gutierrez², R. Chapoulie²

¹*CELIA, UMR 5107, Université de Bordeaux, Talence, France*

²*IRAMAT-CRP2A, UMR 5060, CNRS-Université Bordeaux-Montaigne, Pessac, France*

Nous présenterons une étude paramétrique réalisée sur un échantillon homogène d'un alliage d'aluminium afin de cibler les causes des fluctuations d'intensités du signal LIBS. Afin d'estimer l'étendue de ces fluctuations, nous suivrons les intensités du magnésium sur une série de milliers de spectres, à différentes énergies d'excitation du laser et à différents états de surface de l'échantillon.

Ces premiers résultats nous permettront une discussion sur les raisons des importantes fluctuations du signal LIBS alors même que les analyses aient été effectuées sur un échantillon homogène.

La méthode LIBS appliquée à la mesure élémentaire à fin de datation K-Ar in-situ à la surface de Mars

F. Cattani¹, P. Y. Gillot¹, A. Hildenbrand¹, X. Quidelleur¹, C. Boukari¹, F. Courtade²

¹Univ Paris Saclay, Univ Paris Sud, CNRS, GEOPS, Rue du Belvédère, Bat 504, F-91405 Orsay, France.

² Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), 18 Avenue E. Belin, 31401 Toulouse, France.

fanny.cattani@u-psud.fr

La détermination d'âges absolus est nécessaire pour qualifier et contraindre la chronologie relative actuellement disponible, basée sur la densité de cratères d'impact reconnus à la surface des corps planétaire de notre système solaire. Dans ce but, un programme de recherche CNES-CNRS permet de développer KARmars, un prototype au laboratoire GEOPS [1]. Cette installation pour la datation potassium-argon est basée sur l'ablation laser (UV – 266 nm) permettant la vaporisation d'un volume reproductible de roche ou de minéral. Un spectromètre optique (basé sur la technique LIBS) permet d'obtenir la composition chimique, et en particulier la teneur en potassium, de la matière ablatée et un spectromètre de masse quadripolaire (QMS) permet, lui, de mesurer la quantité d'argon libérée lors de l'ablation. La détermination de l'âge est possible lorsque l'on connaît parfaitement la masse d'échantillon à partir de laquelle l'Ar a été extrait, ayant déterminé par LIBS la teneur en K du minéral ciblé.

Ce travail a été consacré au développement de l'instrument et à la définition des différents paramètres permettant l'amélioration de la précision et de la sensibilité de la méthode. Pour cela, la qualification d'une collection d'échantillons de référence (teneurs en potassium et en argon proches de celles des basaltes martiens) a été réalisée afin de calibrer les différentes parties de notre instrument de datation in-situ, et en particulier de développer un protocole d'optimisation du système pour l'analyse quantitative des éléments majeurs. L'objectif est d'étalonner le spectromètre optique sur différents matériaux géologiques, d'évaluer l'impact des effets de matrice et d'auto-absorption sur les valeurs et d'estimer les limites de détermination et de quantification définies par les conditions expérimentales utilisées dans cette étude. Chaque paramètre a été testé et fixé afin de minimiser la variation des résultats (laser, pression, focalisation, acquisition, traitement et normalisation des données) tout en prenant en compte les besoins spécifiques pour notre application, et notamment la nécessité de travailler sous ultravide (10^{-8} mbar).

Les résultats ainsi obtenus permettent de définir une précision sur les mesures entre 2.3 à 33.8 % selon l'élément, pour une justesse relative de 0.2 à 29.4%. Plus précisément les résultats sur le potassium montrent que les courbes d'étalonnage permettent d'obtenir une précision comprise entre 6 et 23%, une justesse relative de 0.2 à 23% et des limites de détermination et de quantification de 0.16 et 0.49% respectivement. Mis à part le potassium, dont la précision doit être optimale pour les mesures de datation, les autres éléments sont simplement estimés pour permettre de définir quelle phase minérale est ciblée. Ainsi, une RSD et un biais inférieurs à 30% sont suffisants pour effectuer des analyses semi-quantitatives.

Les limites de détermination et de quantification de l'instrument, contraintes par la teneur en K des échantillons de référence utilisés pour construire la courbe d'étalonnage, nécessitent d'être améliorées par la définition de nouveaux échantillons de référence en particulier pour des teneurs en potassium inférieures à 0.2%. Néanmoins, les conditions d'analyses définies par cette étude permettent d'obtenir des âges K-Ar avec des incertitudes meilleures que 15%.

Références

1. D. Devismes, P. Y. Gillot, J. C. Lefèvre, C. Boukari, F. Rocard, F. Chiavassa, Geostandards and Geoanalytical Research (2016) 40(4) 517-532.

LIBS analysis of Martian soil analogue : implication for the ChemCam data

Gaël David¹, Pierre-Yves Meslin¹, Erwin Dehouck^{1,2}

¹ *Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, IRAP, CNRS, Toulouse (FRANCE)*

² *Laboratoire de géologie de Lyon : Terre, Planètes, Environnement, LGLTPE, CNRS, Lyon (FRANCE)*

**9 avenue du Colonel Roche, BP 44346, 31028, Toulouse, Cedex 4*

Curiosity has been investigating Mars surface at Gale Crater since 2012. Its payload enables to analyze soil composition, which are especially interesting because mixing local and regional components, and thus are representative of martian average crust composition. Constraining alteration phases in martian soils is necessary to understand past environmental conditions at the surface of the planet. Curiosity shows that soils hold a significant amorphous component between 27 and 45 wt% (Bish et al., 2013 ; Blake et al., 2013) which is yet poorly constrained. Better understanding this no-crystalline part is crucial to our comprehension of martian history.

The ChemCam instrument allows to characterize elemental chemistry at a submillimeter scale never reached at the Mars surface, thanks to the LIBS technology (Maurice et al., 2012). In this study, we use the spare of the ChemCam instrument available at the « Institut de recherche en Astrophysique et Planétologie » in Toulouse to better constrain the grain size effect on the LIBS signal. The second goal of this study is to determine the physical state of the amorphous component. Two scenarios was explored. The amorphous component can be present in mechanical mixture in the soil with the crystalline part, or it can form a surface coating on grains. We have produced in laboratory similar simple mixtures representing these two hypotheses. Our conclusions are manifold. First of all, we have demonstrated the possibility to use the hydrogen signal to determine hydrated minerals in soils. The hydrogen signal seems not to be affected by the same artefact which could make its application problematic in indurated rocks. Regarding the grain size effect, we have shown that, in mechanical mixture, the chemistry components is accessible from an equal or higher size than 125-250 μm , for the ChemCam setup. Indeed, a continuum between the end-members can be observed. We have also revealed the hallmark of coating for coarse grains (> 500 μm) that allows to make distinction between the two kinds of mixture. However, this signature is not present for fines grains (< 500 μm) and so the soil chemistry determined by ChemCam can be skewed by the low penetration depth of the laser, combined with the grains replacement between each shot. These observations will enable a better understanding of flight model data. We have also provided some application of our results on martian data. We have first used the hydrogen element on the Rocknest area as a marker to the amorphous component chemistry, and highlight a potential magnesium enrichment. Finally we apply our laboratory observations to the Bagnold dunes and show that the different components of these eolian deposits should be present in a mechanical mixture rather than grains with surface coating.

Références

1. D. F. Blake, R. V. Morris, G. Kocurek, Curiosity at Gale crater, Mars : Characterization and analysis of the Rocknest sand shadow, *Science* 341 (2013).
2. D. L. Bish, D. F. Blake, D. T. Vaniman. X-ray diffraction results from Mars Science Laboratory: Mineralogy of Rocknest at Gale crater. *Science* 341 (2013).
3. S. Maurice, R. Wiens, M. Saccoccia. The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: Science objectives and mast unit description, *Space Science Review* 170 (2012).

Analyses par LIBS portable de sols anthropisés : Détections de polluants métalliques et classification multivariée

Cécile Fabre¹, Alexandre Beauchamp¹, Delphine Syvilay², Bruno Bousquet³, Alexis Dejunet⁴

¹*GeoRessources, UMR 7359, Université de Lorraine, Vandoeuvre, France*

²*IRAMAT-CRP2A Université Bordeaux Montaigne*

³*CELIA, UMR 5107, Université de Bordeaux, Talence, France*

⁴*LIEC, UMR 7360, Université de Lorraine, Vandoeuvre, France*

L'anthropisation des sols de Lorraine a entraîné la présence parfois importante d'éléments en traces métalliques (ETM) ou organiques, dont les teneurs peuvent varier de la dizaine à plusieurs milliers de mg.kg⁻¹ suivant les cas. Ces concentrations sont dépendantes du type de sols et de l'historique des sites industriels dont ils proviennent (cokerie, crassier, bassin à boues, sablière...). La détection de ces polluants *in situ* est généralement réalisée par XRF portable mais les éléments légers restent mal ou non dosés (C, Ca, Mg, Na) et la présence d'eau reste problématique. L'utilisation de la LIBS portable ayant été validée depuis une dizaine années [1-4], cette étude porte sur son utilisation dans un contexte lorrain fortement anthropisé. La gamme spectrale couverte par les trois spectromètres (modèle EasyLIBS, IVEA ; 200-970 nm) permet également la détection du carbone et de l'azote, qui restent des éléments essentiels en pédologie (non abordés dans ce résumé) [5].

Les analyses LIBS (spot de 1 mm², 30 tirs par sol) portent sur 13 échantillons de sols pastillés, sélectionnés pour leurs différentes origines anthropiques et leurs ETMs. L'outil LIBS permet la détection des principaux ETM métaux (Zn, Cu, Pb, ...). Ces échantillons de sol de références ont été préalablement analysés par analyse globale ICP-AES. Les mêmes poudres pastillées ont été utilisées pour réaliser des courbes de calibration en univarié (Fe, Mg, Ca...) via le logiciel intégré dans l'outil. Les courbes d'étalonnage LIBS pour Fe, K et Ca sont encourageantes malgré un effet de matrice pour les sols riches en fer et la courbe du Mn est biaisée par un manque de teneurs intermédiaires (un seul point à forte teneur). Un échantillon de sol « inconnu » a été testé par cette calibration et les teneurs sont en accord avec les analyses globales (variation de l'ordre de 15% en relatif).

Les méthodes multivariées (ACP) s'avèrent pertinentes pour discriminer plusieurs groupes et sous-groupes de sols en fonction des majeurs, légers et des ETMs (suivant les composantes principales). Leurs utilisations sur le terrain permettront de rattacher rapidement un sol à un groupe de sols références en termes de compositions et polluants. La LIBS portable pourra optimiser l'échantillonnage des sols et réduire les coûts en analyses globales en laboratoire et obtenir des teneurs quantitatives des majeurs *in situ*.

Références

1. Bousquet, B., Travaillé, G., Ismaël, A. *et al.* (2008). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(10), 1085-1090.
2. Sirven, J.B. Détection de métaux lourds dans les sols par LIBS, Thèse (Bordeaux, 2008).
3. El Haddad, J. Canioni, L. & Bousquet, B. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 101, 171-182.
4. Ismaël, A., Bousquet, B. *et al.* (2011). *Applied spectroscopy*, 65(5), 467-473.
5. Senesi GS. & Senesi N. (2016). *Analytica Chimica Acta* 938 7-17.

Dynamique d'un plasma induit par laser : imagerie par gradient d'indice

Aurélien Favre*, Arnaud Bultel, Saïd Idlahcen et Gilles Godard

CORIA, UMR CNRS 6614, Université de Rouen, 76801 Saint-Étienne du Rouvray

*aurelien.favre@etu.univ-rouen.fr

Afin de caractériser l'expansion et la structure interne d'un plasma induit par impulsion laser picoseconde, deux méthodes optiques ont été mises en œuvre sur la plateforme PLEIADES (Plasmas by LasEr Irradiations AnD their Experimental Studies) du CORIA. Il s'agit de l'ombroscopie laser et de l'imagerie Schlieren. Ces deux méthodes présentent l'avantage de pouvoir facilement être converties l'une en l'autre par l'utilisation d'une simple lentille supplémentaire et d'un couteau de Foucault. L'ombroscopie permet de mettre en évidence les zones où l'indice de réfraction (donc la densité électronique) présente des dérivées secondes spatiales fortes et l'imagerie Schlieren celles où cet indice présente des gradients forts. Elles permettent donc l'accès à des détails complémentaires qui permettent d'obtenir une description complète et approfondie de la situation.

La figure 1 présente plusieurs clichés obtenus avec ces deux méthodes sur des plasmas générés par une impulsion laser picoseconde (532 nm, 30 ps, 15 mJ) focalisée par une lentille (de distance focale $f = 40$ cm) sur un échantillon de tungstène massif. L'analyse de ces clichés met en évidence l'onde de choc se propageant dans l'air environnant l'échantillon et résultant de son ablation extrêmement rapide, ainsi que la surface de contact séparant la matière ablatée en provenance de l'échantillon et l'air choqué derrière le front de choc.

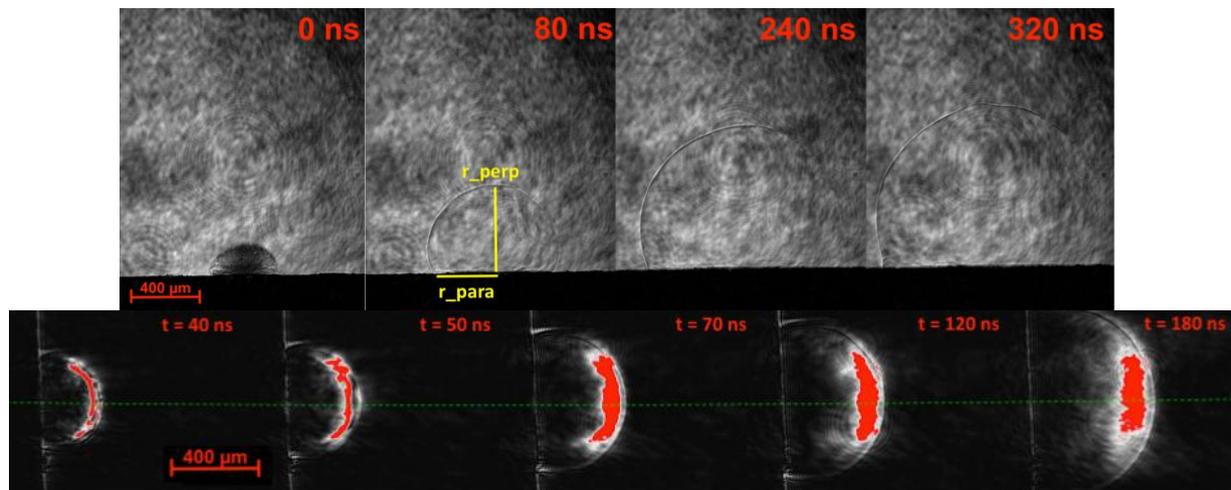


Figure 1. En haut : expansion de l'onde de choc mise en évidence par ombroscopie.
En bas : expansion de la surface de contact (en rouge) mise en évidence par imagerie Schlieren.

Les clichés précédents sont analysés afin d'en déduire les vitesses de propagation. L'onde de choc présente une propagation initialement majoritairement perpendiculaire à l'échantillon avec une vitesse voisine de 8 km s^{-1} . La vitesse de déplacement de la surface de contact est légèrement inférieure à cette valeur. Avec le temps, l'épaisseur de la couche de choc croît de manière modérée.

Ces expériences permettent la validation partielle du module aérodynamique du code numérique ECHREM (Euler code for CHEmically REactive Multi-component laser-induced plasmas) modélisant la dynamique complète hors équilibre thermo-chimique de ce plasma induit par impulsion laser picoseconde [1].

[1] V. Morel, A. Bultel, I. Schneider, C. Grisolia, Spectrochim. Acta Part B 127 (2017) 7-19

Profilométrie par ps-LIBS d'un échantillon de tungstène déposé par PVD

Aurélien Favre^{1*}, Arnaud Bultel¹, Saïd Idlahcen¹, Gilles Godard¹, Mathilde Diez², Christian Grisolia²

¹CORIA, UMR CNRS 6614, Université de Rouen, 76801 Saint-Étienne du Rouvray

²IRFM, CEA-Cadarache, 13108 Saint-Paul Lez Durance

*aurelien.favre@etu.univ-rouen.fr

En raison de leur taux d'ablation modéré, les impulsions laser picosecondes peuvent servir dans le cadre de la LIBS à réaliser des mesures de profilométrie de concentration, mais également, dans un cadre plus large, à envisager le décapage très précis de substrats sur lesquels des dépôts se sont formés. L'étude reportée ici traite de la mesure de l'épaisseur d'un dépôt de tungstène fourni par le CEA d'une dizaine de micromètres d'épaisseur obtenu sur un substrat Cu-Cr-Zr par Physical Vapor Deposition (PVD) et du contrôle du décapage de ce substrat par spectroscopie.

L'échantillon est traité sur la plateforme PLEIADES (Plasmas by LasEr Irradiations AnD their Experimental Studies) du CORIA. Il est éclairé par des impulsions laser picosecondes (532 nm, 30 ps, 15 mJ) focalisées par une lentille de distance focale $f = 40$ cm. En analysant en temps réel le spectre autour des raies vertes de Cu I (510-521 nm) où sont également présentes des raies assez facilement observables de Cr I et W I, on peut suivre l'évolution de la pénétration des impulsions successives au sein de l'échantillon (cf. figure 1).

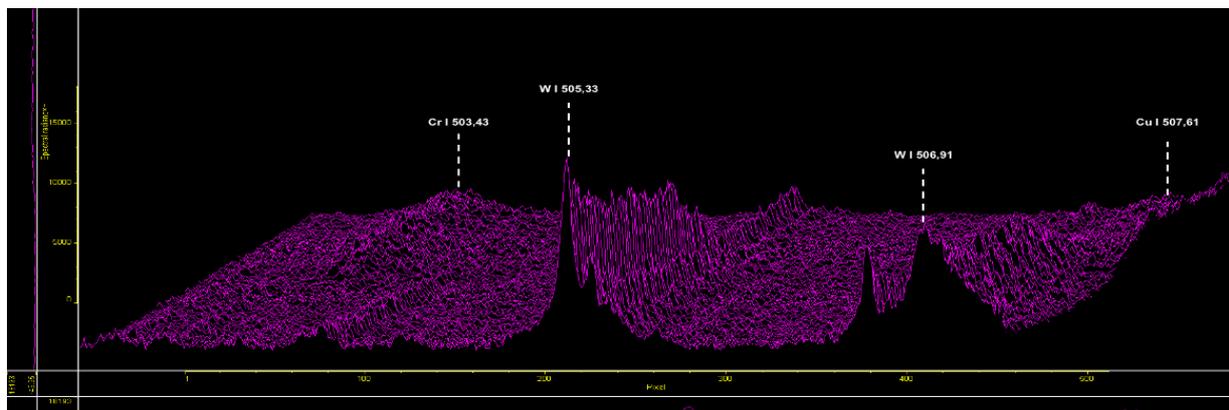


Figure 1. Spectres successifs observés autour des raies vertes de Cu I au cours d'une rafale d'impulsions laser picosecondes impactant l'échantillon au même endroit.

Mesurant la profondeur des cratères obtenus lorsque les raies de Cu I émergent dans le spectre, donc lorsque la couche déposée est franchie, on peut alors en déduire son épaisseur. Celle-ci correspond à une valeur moyenne de $14,5 \mu\text{m}$ très voisine de celle mesurée par le CEA par calotest ($15,9 \mu\text{m}$).

Ces expériences permettent également la détermination du taux d'ablation dont la valeur est voisine de 100 nm tir^{-1} . Cette valeur est étonnamment plus faible que celle observée dans le cas où l'ablation est réalisée sur un échantillon massif, de type ITER en l'occurrence, fourni également par le CEA Cadarache. Dans les mêmes conditions, le taux d'ablation obtenu pour cet échantillon de tungstène particulier est en effet d'environ 500 nm tir^{-1} . Cette importante différence souligne l'intérêt d'un contrôle spectroscopique de l'ablation, la façon dont l'ablation se produit ne dépendant pas que de la nature physico-chimique de l'échantillon mais également de son mode de production.

Profils de distribution des impuretés dans les catalyseurs hétérogènes par spectroscopie de plasma induit par laser

JOLIVET Lina^{1*}, TRICHARD Florian², GAULIER Florine¹, SORBIER Loïc¹, LIENEMANN Charles-Philippe¹, MOTTO-ROS Vincent³

¹*IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France*

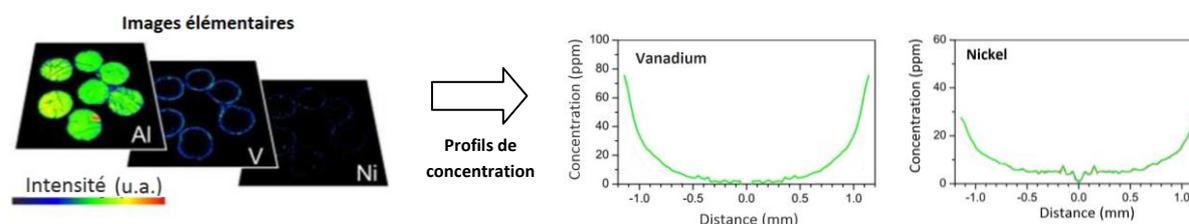
²*Ablatom, Bâtiment Kastler, 10 Rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne, France*

³*Institut Lumière Matière - UCBL Lyon 1 – CNRS, 5 Rue de la Doua, 69622 Villeurbanne, France*

**lina.jolivet@ifpen.fr*

Les procédés et catalyseurs utilisés en raffinage doivent faire l'objet d'optimisations continues pour permettre une utilisation pertinente des ressources d'hydrocarbures disponibles. En particulier, la maîtrise du procédé d'hydrodémétallation (élimination des impuretés métalliques dans les coupes pétrolières) peut être améliorée par l'étude des mécanismes de diffusion à l'échelle du grain de catalyseur. L'analyse élémentaire spatialement résolue des impuretés métalliques au sein des supports de catalyseurs joue un rôle essentiel dans la compréhension de ces mécanismes et permet de faire un pas de plus vers une modélisation adéquate des procédés.

Nous proposons d'appliquer la spectroscopie de plasma induit par laser à l'analyse élémentaire locale des supports d'alumine mésoporeuse. Ces supports ont été imprégnés à haute pression (5 MPa) et haute température (523 K) en autoclave par des asphaltènes contenant l'essentiel des impuretés du pétrole à éliminer (V, Ni, S)¹. L'extrême sensibilité de la technique d'analyse par spectroscopie de plasma induit par laser, y compris pour les éléments difficiles comme le soufre², et sa rapidité d'acquisition donne la possibilité d'accéder à des cartographies décrivant la distribution des différents éléments au sein du support de catalyseur. Il est possible d'obtenir à partir de ces cartographies, des profils de concentration des espèces à des échelles de sensibilité de l'ordre du ppm³. De tels résultats ne pourraient être obtenus par des méthodes conventionnelles d'imagerie, comme la microsonde de Castaing, à cause d'une sensibilité insuffisante. L'observation des profils de concentration nous permet de comprendre que le transport des asphaltènes est un processus lent et complexe, qui ne peut être modélisé par des approches classiques.



Références

1. F. Gaulier, J. Barbier, B. Guichard, P. Levitz, and D. Espinat, Asphaltenes Transport into Catalysts under Hydroprocessing Conditions, *Energy&Fuels* 29 (2015), 6250-6258
2. F. Trichard, S. Moncayo, D. Devismes, F. Pelascini, J. Maurelli, A. Feugier, C. Sasseville, F. Surma and V. Motto-Ros, Evaluating of a compact VUV spectrometer for elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy : application to mine core characterization, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017), 1527-1534
3. F. Trichard, L. Sorbier, S. Moncayo, Y. Blouët, C.P. Lienemann and V. Motto-Ros, Quantitative elemental imaging of heterogeneous catalysts using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* 133 (2017) 45-51

Discrimination de carbonates par outils portables : une étude exploratoire entre LIBS et XRF

Amadou Sall¹, Cécile Fabre¹, Jean Cauzid¹, Elodie Lacroix¹

¹GeoRessources, UMR 7359, Université de Lorraine, Vandoeuvre, France

Les roches carbonatées présentent un et ou plusieurs cations (Ca, Mg, Fe, Mn...) dans leur structure minéralogique. Leur observation macroscopique ne permet pas leur différenciation (la couleur n'était pas pertinente) et une analyse globale en laboratoire s'avère nécessaire. L'utilisation de techniques portables peut permettre une caractérisation *in situ* rapide et ainsi optimiser l'exploitation dans les carrières et limiter le coût des analyses globales. La méthode XRF est la plus fréquemment employée mais le magnésium reste encore difficile à doser. L'outil LIBS portable (ici modèle IVEA, EasyLIBS 190-950 nm) dans ce contexte s'avère pertinent au vu de sa très bonne détection des éléments légers (ici Ca et Mg). Ce travail porte sur l'analyse par LIBS et XRF des mêmes pastilles de carbonates préalablement caractérisés par XRD ou IR.

Les résultats montrent que la XRF est très performante pour l'identification des pôles ankérite ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$) et sidérite (FeCO_3) où la quantification des éléments lourds est correcte, mais le pôle de la magnésite (MgCO_3) reste très mal définie (forte sous estimation du Mg). Pour les analyses LIBS, la distinction entre un carbonate riche en calcium (calcite, dolomite, ankérite) et un carbonate sans calcium (sidérite, magnésite) grâce à l'identification immédiate des pics d'émission optique (principalement dans l'UV). De plus, les raies moléculaires CaO sont présentes pour les pôles enrichis en Ca et peuvent servir de discriminant.

Des courbes de calibration entre les intensités des raies des majeurs et leurs teneurs obtenues en XRF ont été établies (excepté pour le Mg) validant à terme l'obtention de teneurs quantitatives en wt % pour Ca-Mg-Fe-Mn, via l'utilisation de standards carbonatés. Les méthodes multivariées (Analyses en Composantes Principales) ont permis de discriminer rapidement les différents pôles de carbonates en utilisant les spectres LIBS moyens obtenus sur 30 points par pastille. Les composantes principales correspondent le plus souvent aux éléments majeurs (Ca, Fe ou Mg) et permettent de classer rapidement un échantillon inconnu par rapport aux pôles considérés. Dans des conditions d'utilisation de terrain, l'outil LIBS portable peut s'avérer être performant pour la discrimination entre les pôles Fe-Ca-Mg-Mn de carbonates.

Références

1. Coumoul, A., *Carbonates calciques et magnésiens et produits dérivés à usage industriel et agricole*, 2000, Rapport BRGM.
2. Travaillé, G., *Spectroscopie LIBS sans calibration : Evaluation critique et application à l'analyse des sols pollués, thèse Bordeaux*.

Etude de la composition chimique du sol de la lagune Marchica par la spectroscopie du plasma induit par laser

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

*Laboratoire de Physique de la Matière et de Rayonnements (LPMR), Département de Physique,
Faculté des Sciences, Université Mohammed Premier, Oujda-Maroc.*

fethi.fouad@yahoo.fr

La spectroscopie sur plasma induit par laser, aussi appelée LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), appartient à la famille des techniques de spectroscopie d'émission atomique et moléculaire. Elle permet d'obtenir une analyse qualitative et quantitative de la composition chimique élémentaire d'un échantillon (solide, liquide, gaz ou aérosols) [1-2], ou de réaliser des mesures multi-élémentaires simultanées sur tout type de matériau. Vu l'efficacité de cette technique et sa rapidité par rapport aux autres techniques d'analyses classiques, elle intéresse un grand nombre de chercheurs et d'industriels dans différents domaines [3-4]. Cette technique se base sur la création du plasma sur l'échantillon en focalisant une impulsion laser. L'analyse spectrale de la lumière émise par ce plasma permet d'identifier les éléments contenus initialement dans le volume ablaté de l'échantillon. Dans notre laboratoire le plasma est généré par un laser Nd:YAG à 532 nm (Brillant, Quantel) impulsionnel avec une énergie de 182 mJ et une largeur à mi-hauteur de 4 ns. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille convergente de 5 cm de distance focale. Le rayonnement émis est ensuite injecté dans une fibre optique jusqu'au spectrophotomètre (CCD) dans la gamme spectrale 250 - 1000 nm. Dans ce travail nous avons appliqué cette technique sur plusieurs échantillons du sol de la lagune Marchica située dans la région de l'Orientale du Maroc afin de déterminer leur composition chimique. Les éléments qu'on a pu identifier sont : Fe, Cr, Ca, Li, K, Na et Mn.

Références

- [1] V. Lazic, R. Fantoni, A. Palucci, and M. Ciaffi, "Sample Preparation for Repeated Measurements on a Single Liquid Droplet Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," vol. 0, no. 0, pp. 1–8, 2017.
- [2] A. Aguilera, C. Aragón, Analysis of rocks by CSigma laser-induced breakdown spectroscopy with fused glass sample preparation, J. "rsc.li/jaas," 2017.
- [3] S. Manzoor, L. Ugena, J. Tornero-lopez, H. Martín, M. Molina, J. J. Camacho, and J. O. Cáceres, "Talanta Laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of Candida strains," *Talanta*, vol. 155, pp. 101–106, 2016.
- [4] J. Singh, R. Kumar, S. Awasthi, V. Singh, and A. K. Rai, "Laser Induced breakdown spectroscopy : A rapid tool for the identification and quantification of minerals in cucurbit seeds," *Food Chem.*, vol. 221, pp. 1778–1783, 2017.

Caractérisation du plasma d'ablation laser pour l'analyse des verres.

Aya TALEB^{1,*}, Jörg HERMANN², Frédéric PELASCINI³

^{1,2} Laboratoire LP3, Aix-Marseille Université, CNRS

^{1,3} CRITT Matériaux Alsace, 19 Rue Saint Junien, Schiltigheim, France

[*ayataleb39@yahoo.fr](mailto:ayataleb39@yahoo.fr)

La spectroscopie du plasma d'ablation laser (LIBS) est une technique d'analyse émergente, grâce à la rapidité des mesures LIBS ainsi que la possibilité de faire des analyses sous air et à distance. Cependant, l'analyse LIBS souffre d'un manque de précision qui est dû aux difficultés à étalonner les mesures.

Pour surmonter ces difficultés, nous développons des mesures LIBS « autocalibrées » qui permettent une analyse de composition des matériaux sans étalonnage. Elles sont basées sur le calcul de la luminance spectrale du plasma d'ablation laser en supposant l'équilibre thermodynamique local (ETL).

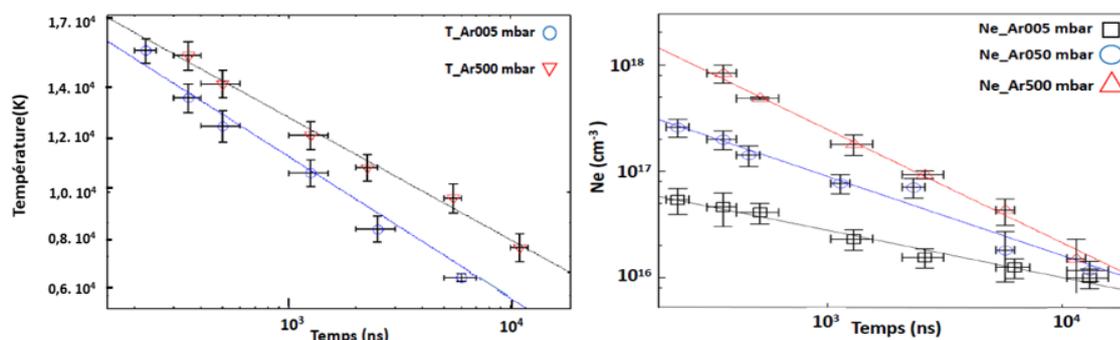


Figure : Evolution temporelle de la température et de la densité électronique pour différentes valeurs de pression.

Afin de trouver les conditions expérimentales pour la validité du modèle, nous caractérisons dans ce travail le plasma d'ablation laser en faisant varier la pression et la nature du gaz ambiant ainsi que l'énergie laser. L'imagerie rapide est appliquée pour observer la dynamique d'expansion du panache d'ablation. La spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps est réalisée pour mesurer la température et la densité électronique du plasma en fonction du temps.

Pour vérifier l'hypothèse de l'équilibre, nous comparons la densité électronique mesurée à la valeur minimale donnée par le critère de Mc Whirter.

Référence:

1. C. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C.R. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis, and W. Viöl, "Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon", Spectrochim. Acta Part B **101**, 32 (2014).
2. J. Hermann, C. Gerhard, E. Axente, C. Dutouquet, "Comparative investigation of laser ablation plumes in air and argon by analysis of spectral line shapes: Insights on calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy", Spectrochim. Acta Part B **100**, 189 (2014).

LIBD en mode acoustique et optique pour la détection de particules en suspension de quelques nanomètres

O. Zogning, J.-L. Lacour, T. Vercouter, J.-B. Sirven *

*Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay,
F-91191 Gif sur Yvette*

jean-baptiste.sirven@cea.fr

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

La LIBD est développée dans notre laboratoire comme moyen de caractérisation in situ de milieux d'intérêt pour la chimie en milieu nucléaire. Une application particulière est la détection des premiers germes de précipitation pouvant impliquer des radionucléides. Au-delà de la détection, la LIBD est aussi un moyen de déterminer la cinétique de la précipitation, donnant accès à des données de base pour des réactions ou procédés étudiés dans le cadre des études pour le cycle du combustible nucléaire.

Nous présenterons les résultats préliminaires d'une étude visant à détecter des particules de quelques nanomètres. Nous décrirons d'abord le montage réalisé et la caractérisation des deux modes de détection, acoustique et optique, sur des suspensions modèles de nanoparticules de polystyrène de 20 à 200 nm de diamètre. Les performances des deux approches seront discutées pour la détection des plus petites nanoparticules. Enfin, nous présenterons les premiers essais réalisés sur des particules métalliques et diélectriques de taille inférieure à 20 nm.

Références

1. W. Hauser et al., *Colloids Surf. A* 203 (2002) 37–45.
2. J.-I. Kim, C. Walther, *Laser-Induced Breakdown Detection, Environmental Colloids and Particles, Behaviour, Separation and Characterisation*. Ed. Kevin J. Wilkinson, Jamie R. Lead, IUPAC Serie on Analytical and Physical Chemistry of Environmental System (Volume 10).
3. T. Bundschuh et al., *Colloids Surf. A* 180 (2001) 285–293.