



HAL
open science

Spectroscopies analytiques innovantes pour l'amélioration de la sûreté des réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium (RNRNa)

Cécile Maury

► **To cite this version:**

Cécile Maury. Spectroscopies analytiques innovantes pour l'amélioration de la sûreté des réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium (RNRNa). Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT: . tel-00807954

HAL Id: tel-00807954

<https://theses.hal.science/tel-00807954v1>

Submitted on 4 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Thèse de doctorat de
l'université Pierre et Marie Curie**

SPÉCIALITÉ

CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE

PRÉSENTÉE PAR

MELLE CÉCILE MAURY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

Docteur de l'université Pierre et Marie Curie

**Spectroscopies analytiques innovantes
pour l'amélioration de la sûreté des
réacteurs nucléaires à neutrons rapides
refroidis au sodium**

SOUTENUE LE : 24 SEPTEMBRE 2012

Devant le jury composé de :

Mme Farzaneh AREFI	Présidente du Jury
Mme Valérie CABUIL	Directrice de thèse
M François DOUCET	Rapporteur
M Philippe GIAMARCHI	Rapporteur
Mme Nicole GILON	Examineur
M Jean-Baptiste SIRVEN	Examineur
M Jean-Philippe JEANNOT	Membre invité

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Valérie Cabuil, ma directrice de thèse, pour ses encouragements, ses remarques pertinentes et sa réactivité tout au long de ma thèse.

Je veux également exprimer ma gratitude à François Doucet, qui est venu tout droit de Montréal, et Philippe Giamarchi, d'avoir accepté la lourde responsabilité d'être les rapporteurs de cette thèse. Je n'oublie pas non plus les autres membres du jury.

Au CEA, mon encadrant, Jean-Baptiste Sirven, a eu la patience de me conseiller, de me supporter (je veux bien sûr parler le soutien moral) et de m'aider pendant ces 3 années et mérite toute ma gratitude. Un grand merci à Daniel L'Hermite, qui a été le premier à m'accueillir au laboratoire et dont la gentillesse proverbiale et les compétences scientifiques indiscutables ne se sont pas démenties pendant plus de 3 ans. Merci également à l'indispensable Michel Tabarant qui n'a pas hésité à passer des heures à réaliser des analyses pour moi, ou à préparer des solutions, ou à m'expliquer les tenants et aboutissant de ses techniques d'analyse à lui.

Au sein du cercle très réduit des expériences 'Sodium' à Saclay, j'ai été chaleureusement accueillie par Jean-Louis Courouau et Véronique Lorentz, qui m'ont prodigué aide et conseils divers.

Je tiens également à remercier Nadine Coulon pour sa bonne humeur communicative et ses délicieux gâteaux au chocolat (trop rares, certes, mais néanmoins succulents), ainsi que Jean-Luc Lacour, Evelyne Vors, Cécile Blanc, Guillaume Stadelmann et tous les membres du LANIE et du LISL (qui sont trop nombreux pour être cités, j'espère qu'ils ne m'en voudront pas). Catherine Gallou a également droit à toute ma gratitude pour ces conseils précieux et sa relecture toujours pertinente de mes productions physico-littéraires. Christian Lascoutouna n'a pas hésité à partager sa bonne humeur et ses anecdotes, sans parler de ses coups de main toujours très appréciés. Enfin, je remercie Nadège Caron pour nos petites courses de vitesse matinales et nos discussions enthousiastes sur David Lodge.

Je veux également remercier Alex Chénrière pour nos discussions non scientifiques rafraichissantes et son amitié, Céline Quéré pour sa disponibilité sans faille et sa bonne humeur contagieuse, Véronique Girard pour avoir partagé mon bureau pendant plus d'un an sans déclencher le moindre conflit, et Manu qui, grâce à son rôle assumé de Bouc émissaire, a rendu ces 3 années beaucoup moins stressantes qu'elles n'auraient pu l'être.

Et bien sûr, *my fellow PhD students*, Liana, Jessica, Emilie, Rawad, Sang et Van De qui m'ont soutenue et observée tout au long de ma thèse, à la manière d'une expérience scientifique enrichissante et permettant de se faire une idée... de leur futur proche. Bonne chance à eux !

Mes amis ont été d'un soutien sans faille. Je pense notamment à Guillaume avec ses encouragements appuyés pour toutes mes tentatives expérimentales (surtout en botanique), à Chloé avec nos séances d'escalade (qui se sont faites plus rares vers la fin, mais n'en étaient pas moins appréciées pour autant), Juliette avec sa bonne humeur éternelle et ses conseils avisés (notamment en parfumerie). Et je n'oublie pas non plus Sven, qui m'a accompagnées dans mes plus folles aventures (en Mongolie comme dans les Alpes), Martine dont le soutien moral m'a été indispensable et avec qui les balades à cheval sont toujours un bonheur, et Anteia et Evangelos, surtout présents à la fin (mais n'est-ce pas le moment le plus important ?). Merci à vous tous.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier ma famille, et notamment mes parents, sans qui cette aventure scientifique n'aurait pas été possible, qui m'ont soutenue et encouragée, et dont les voyages (notamment en Himalaya) ont alimenté mes rêves. Mes frères Vincent, Bruno et Clément ne sont pas en reste, et je n'oublie pas non plus Marie avec qui je partage une passion pour le chocolat et la lecture. Je tiens également à remercier ma marraine Michèle pour ses cartes postales du bout du monde qui m'ont permis de voyager par la pensée, ainsi que ma tante Françoise et mon oncle Dominique, qui savent ce par quoi je suis passée (il paraît que 'de leur temps', c'était pire !). Pierre et Dominique ont également droit à toute ma gratitude.

Et enfin, *last but not least*, je tiens à remercier Sylvain. Il m'a soutenue et supportée, nourrie et choyée, il m'a aidée à m'évader puis à revenir sur terre. Pour lui, toute ma gratitude et tout mon amour...

*à mes parents
à Sylvain*

Table des matières

Introduction

1	Suivi de la pureté chimique du caloporteur des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium	8
1.1	Le principe des réacteurs nucléaires	8
1.1.1	Production d'énergie par la fission de l'uranium	9
1.1.2	Les réacteurs à neutrons rapides	12
1.2	Les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium: surveillance de la qualité du caloporteur	16
1.2.1	Pureté chimique du caloporteur sodium	17
1.2.2	Détection des ruptures de gaine	21
1.2.3	Les améliorations souhaitées par l'exploitant	23
1.3	Conclusion	25
2	Les techniques optiques d'analyse élémentaire	28
2.1	La LIBS	29
2.1.1	Généralités	29
2.1.2	Mécanismes	29
2.1.3	Montage expérimental	32
2.1.4	Sensibilité de la technique	33
2.1.5	Application de la LIBS à l'analyse du sodium liquides	34
2.2	L'ablation laser couplée à la fluorescence induite par laser	35
2.2.1	Principe	35
2.2.2	Paramètres expérimentaux et mécanismes	36
2.2.3	Les différentes transitions énergétiques possibles en LA-LIF	38
2.2.4	Montage expérimental	40
2.2.5	Sensibilité de la technique	41
2.3	La LIBS à double impulsion	43
2.3.1	Principe	43
2.3.2	Paramètres expérimentaux et mécanismes	43
2.3.3	Montage expérimental	44
2.3.4	Sensibilité de la technique	45
2.4	La LIBS résonante	46
2.4.1	Description et mécanismes	46
2.4.2	Montage expérimental	46
2.4.3	Sensibilité de la technique	46
2.5	La RE-LIBS	47
2.5.1	Description et mécanismes	47

2.5.2	Montage expérimental	48
2.5.3	Sensibilité de la technique	48
2.6	LIBS-LEAF	49
2.6.1	Principe	49
2.6.2	Mécanismes	50
2.6.3	Montage expérimental	50
2.6.4	Sensibilité de la technique	50
2.7	Conclusion	52
3	Montage expérimental et méthodologie de l'étalonnage	56
3.1	Montage expérimental	56
3.1.1	Description générale	56
3.1.2	Les lasers	57
3.1.3	Le système de détection	63
3.2	Manipulation du sodium	67
3.2.1	Le sodium	67
3.2.2	La boîte à gants	69
3.2.3	Le four à sodium	70
3.2.4	Le piège à sodium	71
3.2.5	Le système de régulation en température	72
3.3	La méthodologie de l'étalonnage	73
3.3.1	Le choix des analytes	73
3.3.2	La méthode des ajouts dosés	74
3.3.3	Limite de détection et de quantification	75
3.3.4	Analyses <i>a posteriori</i>	77
3.4	Conclusion	79
4	Détermination de la sensibilité de la LIBS pour la détection de traces dans le sodium liquide	82
4.1	Optimisation des paramètres expérimentaux	82
4.1.1	Critère objectif pour l'optimisation	82
4.1.2	Raies atomiques optimales	83
4.1.3	Optimisation de l'énergie d'ablation	86
4.1.4	Optimisation de la porte d'acquisition	87
4.2	Acquisition des données et caractérisation du bruit de la mesure	89
4.2.1	Nature des bruits	89
4.2.2	Caractérisation des différentes sources de bruit	91
4.2.3	Origine physique de la dérive	94
4.3	Modélisation des bruits du signal analytique	97
4.3.1	Hypothèses	98
4.3.2	Calculs du bruit sur le signal net, l'intensité brute normalisée et le signal net normalisé	99
4.3.3	Application du modèle aux données expérimentales	101
4.3.4	Conclusion	102
4.4	Etalonnage du plomb, de l'indium et du thallium dans le sodium liquide en LIBS	106
4.4.1	Etalonnage du plomb, de l'indium et du thallium et limites de détection	106

4.4.2	Analyses du sodium <i>a posteriori</i>	107
4.4.3	Amélioration de la limite de détection du plomb	110
4.5	Extrapolation des limites de détection	110
4.5.1	Principe théorique	110
4.5.2	Méthodes de calcul de la température du plasma	112
4.5.3	Calcul de la température du plasma LIBS de sodium: courbe de Boltzmann multi-élémentaire	120
4.5.4	Prédiction de l'intensité des raies du thallium et de l'indium et comparaison avec les résultats expérimentaux	122
4.5.5	Application à la prédiction des limites de détection d'éléments d'intérêt	124
4.6	Conclusion	126
5	Détermination de la sensibilité de la LA-LIF pour la détection de traces dans le sodium liquide	130
5.1	Fluorescence des analytes: plomb et thallium	130
5.1.1	Cas du plomb	131
5.1.2	Cas du thallium	131
5.2	Optimisation des paramètres expérimentaux	133
5.2.1	Paramètres à optimiser	133
5.2.2	Optimisation de l'énergie d'ablation et du délai entre les impulsions	136
5.2.3	Optimisation de l'énergie d'excitation	138
5.2.4	Effet de la longueur d'onde de l'impulsion d'excitation	140
5.3	Courbes d'étalonnage et limites de détection	142
5.3.1	Ajouts dosés	142
5.3.2	Acquisition des données et étude des bruits sur la mesure	142
5.3.3	Tracé des courbes d'étalonnage et limites de détection	145
5.4	Calcul théorique des gains en sensibilité par rapport à la LIBS	149
5.4.1	Principe	149
5.4.2	Cas du plomb et du thallium	150
5.4.3	Application aux produits de corrosion	154
5.5	Conclusion	156

Conclusion générale

Table des figures

1.1	Evolution de la section efficace de capture neutronique de ^{238}U et ^{235}U en fonction de l'énergie cinétique du neutron incident [1].	11
1.2	Evolution de la capacité du réacteur à produire de la matière fissile à partir de la matière fertile (Rapport de surgénération) en fonction du type de réacteur, du noyau fissile obtenu et de l'énergie cinétique des neutrons incidents [2].	13
1.3	Schéma de principe d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium.	16
1.4	Schéma de principe d'un cycle de température d'un indicateur de bouchage.	18
1.5	Schéma de principe de détection de l'hydrogène dans le sodium liquide par diffusion puis spectroscopie de masse [3].	20
1.6	Schéma de principe d'un piège froid servant à purifier le sodium liquide grâce à la précipitation des impuretés dissoutes [4].	21
1.7	Schéma de principe d'un module de localisation des ruptures de gaine [5].	24
1.8	Evolution de la concentration en fer, chrome, manganèse et carbone dans le sodium primaire au cours de l'exploitation de Phénix [6]. Les concentrations mesurées sont le résultats d'analyses selon le concept TASTENA (il s'agit d'un système permettant le prélèvement de sodium du circuit primaire lors des arrêts du réacteur, voir paragraphe 1.2.1).	25
2.1	Schéma représentant l'évolution temporelle de l'émission du continuum et des atomes dans un plasma produit par laser. Une porte d'acquisition LIBS typique est matérialisée.	31
2.2	Schéma d'un montage expérimental typique de LIBS pour l'analyse d'un échantillon solide. Dans ce cas, le spectromètre utilisé est un monochromateur couplé à une caméra intensifiée. Le spectre présenté sur cette figure correspond à la détection de l'indium dans le sodium liquide en LIBS.	33
2.3	Schéma de principe de la technique LA-LIF. Le déroulement temporel des évènements est précisé, ainsi que les différents paramètres importants.	37
2.4	Courbe de saturation idéale en LIF [7]. B_F représente le signal et E_ν l'énergie d'excitation.	38
2.5	Schéma des différentes transitions fluorescentes possibles. Les transitions matérialisées par des flèches en pointillés correspondent à des transitions par collisions.	39
2.6	Montage utilisé en LA-LIF dans le cas d'une analyse de liquide [8].	40

2.7	Montage expérimental de DP-LIBS colinéaire [9]. On remarque la présence de deux lasers et d'un module de synchronisation. Ici, les directions des deux faisceaux laser et la direction de collecte du signal lumineux émis par le plasma sont les mêmes.	44
2.8	Montage expérimental de RLIBS [10].	46
2.9	Schéma d'un montage expérimental de RE-LIBS [11].	48
2.10	Spectre de LIBS-LEAF reconstitué grâce à plusieurs spectres acquis dans les mêmes conditions expérimentales [12]. Le plasma est produit par une impulsion du laser Nd :YAG de 0,6 mJ, et est intercepté après 100 ns par l'impulsion du laser ArF de 1,8 mJ. On voit clairement des raies intenses pour différents éléments.	49
2.11	Schéma du montage expérimental utilisé par l'équipe de Ho et Cheung pour leurs expériences de LIBS-LEAF [12].	51
3.1	Schéma du montage expérimental.	57
3.2	Evolution de l'énergie des impulsions en sortie du module quadrupleur en fonction de la température du cristal DKDP. La courbe bleue correspond au refroidissement du cristal, alors que la courbe rouge correspond à son chauffage.	58
3.3	Profil spatial du faisceau laser d'ablation observé au niveau du point de focalisation. La figure de gauche présente le profil bi-dimensionnel, et les deux figures de droite représentent les profils le long des axes verticaux et horizontaux. Le profil spatial du faisceau n'est pas régulier, mais on peut estimer une section moyenne de $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$	59
3.4	Schéma de principe de la cavité O.P.O.	60
3.5	Profil spectral des impulsions laser d'excitation à 283.3 nm (figure de gauche) et 276.8 nm (figure de droite). La largeur à mi-hauteur des impulsions est de l'ordre de 0.2 nm.	60
3.6	La figure de gauche présente le schéma du montage de focalisation du faisceau laser d'excitation. Sur ce schéma, $d_1 = 22 \text{ cm}$, $d_2 = 40.5 \text{ cm}$, $d_3 = 21.5 \text{ cm}$ et $d_4 = 84 \text{ cm}$. La figure de droite présente le profil spatial du faisceau au point de focalisation (en haut, le profil bi-dimensionnel, puis les profils le long des axes verticaux et horizontaux). Son diamètre est de $150 \mu\text{m}$	61
3.7	Chronogramme présentant la synchronisation des lasers. T_0 est l'horloge interne du DG maître. Les voies A et C sont celles du DG maître qui pilote le laser d'ablation, et les voies A' et C' sont celles du DG esclave qui pilote le laser d'excitation. LT représente le <i>Lead Time</i> , c'est-à-dire le temps de réponse des lampes flashes après l'ordre reçu. BUT est le <i>Build-Up Time</i> , c'est-à-dire le temps de réponse du Q-switch. Enfin, Δ représente le délai entre les deux impulsions.	62
3.8	Schéma de principe d'un monochromateur (figure A). L'angle i est l'angle de rotation du réseau qui est réglé afin de sélectionner la longueur d'onde au niveau de la fente de sortie. Les figure B et C permettent de définir les grandeurs nécessaires au calcul de la luminosité du spectromètre. L'angle D correspond à l'angle de déviation du monochromateur.	63
3.9	Efficacité de diffraction du réseau holographique (3600 traits/mm) utilisé dans cette étude pour les deux polarisations S et P (données constructeur).	64

3.10	La figure de gauche présente le schéma de principe du fonctionnement d'un détecteur ICCD [13]. La figure de droite présente l'évolution de l'efficacité quantique de la photocathode du détecteur en fonction de la longueur d'onde (données constructeur).	65
3.11	Schéma du capteur CCD ainsi que de l'intensificateur du détecteur ICCD utilisés dans cette étude.	66
3.12	Evolution du bruit de lecture, du facteur de conversion et du facteur de bruit du détecteur en fonction du gain de l'intensificateur.	67
3.13	Photographie de la boîte à gants utilisée dans cette étude pour la manipulation du sodium.	69
3.14	Photographie du four contenant les échantillons de sodium.	71
3.15	Photographie de la surface du sodium solide (à température ambiante) dans le four observée depuis le hublot servant à transmettre le faisceau laser d'ablation. Les concrétions observées sur la surface sont probablement dues aux projections de sodium lors de l'ablation laser sur l'échantillon liquide qui retombent sur la surface recouverte d'une fine couche d'oxyde de sodium solide (température de fusion 1132 °C) et ne peuvent donc pas rejoindre le bain.	72
3.16	Piège à sodium démonté après nettoyage.	73
3.17	Le schéma de gauche présente une droite d'étalonnage avec ses hyperboles de confiance. Ces hyperboles de confiance correspondent à un intervalle de confiance qui doit être spécifié. La figure de droite présente le signal de la raie correspondant à la limite de détection et la limite de quantification. Les barres d'erreur tracées correspondent au même intervalle de confiance.	76
3.18	Schéma de principe du fonctionnement d'une torche à plasma ICP. Le plasma est formé par l'ionisation de l'argon (gaz plasma) qui absorbe l'énergie d'un champ radiofréquence (RF).	78
4.1	Figure du haut: Spectre LIBS enregistré sur un échantillon de sodium contenant 79 ppm de thallium et 90 ppm de plomb. Figure du bas: Spectre LIBS enregistré sur un échantillon de sodium contenant 1365 ppm de plomb. Le spectre est centré à 280.2 nm, ce qui permet d'observer une partie de la raie du sodium à 285.3 nm. Pour l'acquisition des deux spectres, le délai était de 2 μ s et la durée d'acquisition de 1 μ s. Le gain était fixé à 240, et le signal résulte de l'accumulation de 400 tirs laser.	85
4.2	Evolution du rapport signal sur bruit en fonction de l'énergie de l'impulsion d'ablation.	87
4.3	Evolution du rapport signal sur bruit du fond (<i>RSB</i>) en fonction du délai d'acquisition par rapport à l'impulsion laser d'ablation pour le plomb, [Pb]=1365 ppm (figure du haut), l'indium, [In]=50 ppm (figure du milieu) et le thallium, [Tl]=79 ppm (figure du bas). La porte optimale d'acquisition est matérialisée en noir pour chacun des analytes.	88

4.4	Spectres LIBS enregistrés pour la détection du plomb et du thallium (figure du haut) et de l'indium (figure du bas) dans le sodium liquide. Les paramètres d'acquisition sont les paramètres optimaux déterminés plus haut: un délai de 4 μ s, une durée d'acquisition de 6 μ s et une énergie d'ablation de 15 mJ. Les concentrations en analyte correspondant à ces spectres sont [Pb] = 80 ppm, [Tl]=126 ppm et [In]=90 ppm. Chaque spectre correspond à l'accumulation de 400 tirs laser.	90
4.5	Evolution de l'intensité de la raie du plomb à 283.3 nm (figure du haut) et de la raie de l'indium à 451.1 nm (figure du bas) au cours d'une acquisition de 33 minutes. L'échantillon de sodium contenait 31 ppm de plomb et 34 ppm d'indium.	91
4.6	Spectres correspondant à l'accumulation de 40000 tirs laser pour le plomb (figure du haut) et l'indium (figure du bas). Chaque spectre correspond à une concentration différente en analyte alors que les conditions d'acquisition sont identiques.	92
4.7	Proportion relative des différentes sources de bruit: bruit de comptage σ_N , bruit proportionnel σ_G et dans le cas du plomb (figure du haut), bruit dû au pied de la raie du sodium à 285.3 nm σ_M	93
4.8	Evolution de l'intensité brute, avant (courbe bleue) et après correction de la dérive (courbe verte), au cours de l'acquisition d'une série de 100 spectres de 400 tirs, dans le cas du plomb à 72 ppm (figure du haut) et de l'indium à 33 ppm (figure du bas). Sur chaque courbe, la droite rouge représente la moyenne de l'intensité brute sur la série, et la droite bleue correspond à la régression linéaire de l'intensité brute non corrigée de la dérive sur la durée de l'acquisition.	95
4.9	Evolution de l'intensité de la raie de l'indium à 451.1 nm, du fond continu sous la raie, ainsi que du rapport signal sur fond en fonction de la surpression d'argon dans le four.	96
4.10	Exemple d'un spectre LIBS pour le plomb et le thallium enregistré avec les paramètres d'acquisition optimaux pour une concentration en plomb de 80 ppm et en thallium de 74 ppm. Les différentes grandeurs définies pour le modèle sont matérialisées sur le spectre. Dans le cas de la raie du thallium à 276.8 nm, il n'y a pas de contribution du pied de la raie du sodium à 285.3 nm au fond continu ($F_2 = 0$).	98
4.11	Comparaison pour différentes concentrations en indium entre les bruits totaux sur le signal net, l'intensité brute normalisée et le signal net normalisé, calculés expérimentalement et en appliquant le modèle aux données expérimentales.	103
4.12	Comparaison pour différentes concentrations en thallium entre les bruits totaux sur le signal net, l'intensité brute normalisée et le signal net normalisé, calculés expérimentalement et en appliquant le modèle aux données expérimentales.	104
4.13	Comparaison pour différentes concentrations en plomb entre les bruits totaux sur le signal net, l'intensité brute normalisée et le signal net normalisé, calculés expérimentalement et en appliquant le modèle aux données expérimentales.	105

4.14 Droites d'étalonnage obtenues pour la détection du plomb (figure du haut), de l'indium (figure du milieu) et du thallium (figure du bas) dans le sodium liquide en LIBS. Les hyperboles de confiance ont été tracées pour un intervalle de confiance de 95 %, et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de l'intensité calculé sur 10 répliques. Les limites de détection calculées selon la méthode des hyperboles de confiance sont de 3 ppm pour le plomb et l'indium et de 4 ppm pour le thallium. 108

4.15 Courbes d'étalonnage du plomb dans le sodium liquide en LIBS obtenues à l'issue de 3 campagnes de mesures différentes. Les montages expérimentaux utilisés pour les 3 campagnes étaient légèrement différents, mais les conditions d'acquisition étaient identiques (énergie de l'impulsions d'ablation, nombre d'accumulation, porte d'acquisition, gain). Les résultats obtenus en termes de limite de détection sont légèrement améliorés d'une campagne de mesures à l'autre. Les hyperboles de confiance sont tracées pour un intervalle de confiance de 95 %, et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de l'intensité calculé sur 10 répliques. . . . 111

4.16 Schéma de principe de la structure des niveaux d'énergie nécessaire à l'application de la méthode de calcul de la température du plasma par fluorescence assistée thermiquement. $\frac{B_{gu}E_{\nu gu}}{c}$ correspond au pompage laser, A_{ij} est le coefficient d'Einstein correspondant à la transition depuis le niveau i vers le niveau j , et k_{ij} est le taux de transitions par collisions du niveau i vers le niveau j 116

4.17 Exemple de courbe de Boltzmann [14], utilisé pour calculer la température d'un plasma LIBS généré pour l'analyse d'aluminium. Les raies utilisées pour tracer cette courbe sont des raies du titane. La gamme d'énergie considérée ici est de l'ordre de 3 eV. 119

4.18 Exemples de courbes de Boltzmann obtenues pour le plasma de sodium à partir de l'intensité des raies du plomb, de l'indium et du thallium présentées dans le tableau 4.6. 122

4.19 Evolution de la température du plasma de sodium en fonction du délai d'acquisition. Les barres d'erreur tiennent compte de l'incertitude sur les pentes des courbes de Boltzmann aux différents délais étudiés. La porte d'acquisition utilisée lors des expériences LIBS est matérialisée en bleu. 123

5.1 Schéma des niveaux d'énergie mis en jeu dans la transition fluorescente étudiée pour la détection du plomb dans le sodium liquide par LA-LIF. 131

5.2 Schéma des niveaux d'énergie mis en jeu dans la transition fluorescente étudiée pour la détection du thallium dans le sodium liquide par LA-LIF. 132

5.3 Schéma des différents paramètres expérimentaux et physiques, ainsi que de leurs corrélations respectives. 134

5.4 Evolution du bruit du fond au pied des raies de fluorescence du plomb et du thallium en fonction du délai entre les impulsions. Pour les deux éléments, l'énergie de l'impulsion d'ablation était de 15 mJ et celle de l'impulsion d'excitation de 360 μ J. Les concentrations en analyte dans l'échantillon étaient de 89 ppm pour le plomb et de 80 ppm pour le thallium. 135

5.5	Evolution de l'intensité de fluorescence émise par le plomb à 405.8 nm (figure du haut) et le thallium à 351.9 nm (figure du bas). L'énergie d'excitation était de 260 μJ dans le cas du plomb et de 300 μJ dans celui du thallium.	136
5.6	Evolution de l'intensité maximale de fluorescence détectée au délai optimal entre les impulsions pour le plomb à 405.8 nm (figure de gauche) et pour le thallium à 351.9 nm (figure de droite) pour différentes énergies d'ablation. Les délais entre les impulsions correspondants sont indiqués à côté de chaque point. L'énergie de l'impulsion d'excitation était de 260 μJ dans le cas du plomb et de 300 μJ dans le cas du thallium.	137
5.7	Spectres LA-LIF du plomb (figure de gauche) et du thallium (figure de droite) pour une énergie d'ablation de 15 mJ et différents délais entre les impulsions. L'énergie d'excitation était de 360 μJ et les concentrations en analyte étaient de 89 ppm pour le plomb et de 80 ppm pour le thallium.	138
5.8	Evolution de l'intensité de fluorescence du plomb à 405.8 nm (figure du haut) et du thallium à 351.9 nm et 352.9 nm (figure du bas) en fonction de l'énergie des impulsions laser d'excitation. Les paramètres expérimentaux utilisés pour l'acquisition de ces données sont: $E_{abl} = 15$ mJ, délai entre les impulsions de 30 μs pour le plomb et 50 μs pour le thallium.	139
5.9	Evolution de l'intensité du signal de fluorescence du plomb à 405.8 nm (figure du haut) et du thallium à 351.9 nm et 352.9 nm (figure du bas) en fonction de la longueur d'onde des impulsions d'excitation λ_{exc} . Les paramètres utilisés pour l'acquisition de ces données sont: $E_{abl} = 15$ mJ, délais entre les impulsions optimaux (30 μs pour le plomb et 50 μs pour le thallium) et $E_{exc} = 360$ μJ . Les deux figures présentent également le profil spectral des impulsions d'excitation aux longueurs d'onde correspondantes.	141
5.10	Evolution de l'intensité des raies du plomb à 405.8 nm (figure du haut) et du thallium à 351.9 nm (figure du bas) au cours d'une acquisition de 33 minutes. L'échantillon contenait 629 ppb de plomb et 410 ppb de thallium.	144
5.11	Bruit de photons et bruit de source sur le signal net des raies du plomb à 405.8 nm (figure du haut) et du thallium à 351.9 nm (figure du bas) pour les différentes concentrations en analytes dans le bain de sodium. Les pourcentages indiqués sur la figure ont été calculés pour la variance: $\% \sigma_i^2 = 100 \times \sigma_i^2 / \sigma_{tot}^2$	145
5.12	Courbe d'étalonnage du plomb dans le sodium liquide en LA-LIF. La figure du bas présente un agrandissement de cette courbe dans la gamme 0 - 1000 ppb qui permet le calcul des limites de détection. Chaque point correspond à une série de 10 spectres résultant de l'accumulation du signal de 4000 plasmas.	146
5.13	Courbe d'étalonnage du thallium dans le sodium liquide en LA-LIF. La figure du bas présente un agrandissement de cette courbe dans la gamme 0 - 1000 ppb qui permet le calcul des limites de détection. Chaque point correspond à une série de 10 spectres résultant de l'accumulation du signal de 4000 plasmas.	147

5.14	Evolution des fonctions de partition de Pb et Tl en fonction de la température [15].	151
5.15	Evolution de l'intensité des raies d'émission LIBS du plomb à 283.3 nm et du thallium à 276.8 nm en fonction du délai d'acquisition. Pour chaque valeur de ce délai d'acquisition, la durée de la porte était de 1 μ s.	152
5.16	Schémas des transitions fluorescentes du chrome (schéma de gauche) et du fer (schéma de droite) proposées par Telle <i>et al.</i> [16].	154
5.17	Evolution de la fonction de partition du fer et du chrome en fonction de la température [15].	155
5.18	Transition fluorescente du fer proposée par Loudyi <i>et al.</i> [8].	156

Liste des tableaux

2.1	Limites de détection du fer, du nickel et du chrome présentées dans la littérature pour l'analyse LIBS de différents échantillons.	34
2.2	Résumé des résultats de différentes études de LA-LIF: le délai entre les impulsions optimal, la limite de détection et les gains (quand ils sont accessibles) en termes de limites de détection de la LA-LIF par rapport à la LIBS sont indiqués.	42
2.3	Résumé des gains obtenus par différentes équipes de recherche en DP-LIBS, et des conditions expérimentales dans lesquelles ces gains ont été obtenus.	45
2.4	Résumé des résultats obtenus en RE-LIBS.	48
2.5	Limites de détection obtenues en LIBS-LEAF dans la référence [12] et comparaison à quelques références d'analyse LIBS effectuée sur les mêmes éléments et les mêmes matrices.	51
2.6	Tableau résumé des différentes qualités et défauts des 5 techniques d'analyse dérivées de la LIBS présentées dans ce rapport bibliographique. . .	54
3.1	Caractéristiques principales du monochromateur Acton SP2300i.	64
3.2	Teneur en impuretés du sodium de qualité nucléaire.	68
4.1	Pour 3 raies d'émission du plomb, de l'indium et 2 raies d'émission du thallium, ce tableau rassemble les valeurs du signal net S , du fond sous la raie F , du bruit du fond sous la raie σ_F et du rapport signal sur bruit RSB . Dans l'échantillon de sodium, les concentrations en analytes étaient $[Pb]=1365$ ppm, $[In]=50$ ppm et $[Tl]=79$ ppm. Les paramètres d'acquisition étaient les suivants: pour le plomb, un délai et une durée d'acquisition de $1 \mu s$, pour l'indium, un délai de $4 \mu s$ et une durée d'acquisition de $6 \mu s$, et enfin, pour le thallium, un délai de $2 \mu s$ et une durée d'acquisition de $1 \mu s$	84
4.2	Proportion relative (en % de la variance) des différentes sources de bruit: bruit de comptage, bruit de source, bruit dû aux dérives observées sur la durée de l'acquisition des séries de 100 spectres (33 minutes) et bruit dû aux fluctuations du pied de la raie du sodium. Ces bruits ont été calculés sur la raie du plomb à 283.3 nm et celle de l'indium à 451.1 nm.	94
4.3	Concentrations (en ppm) en analyte obtenues dans le four à la suite des différents ajouts dosés (AD).	106

4.4	Concentrations (en ppm) des analytes (plomb, indium et thallium) obtenues par analyse ICP-AES sur 4 prélèvements réalisés en différents points de l'échantillon de sodium: deux en surface (S1 et S2), et deux en profondeur (P1 et P2). C_{moy} à la concentration moyenne obtenue grâce aux analyses en ICP-AES et C_{AD} correspond à la concentration totale en analyte calculée après le dernier ajout dosé.	109
4.5	Résumé des caractéristiques spectrales des différentes transitions utilisées pour le calcul de la température [15] [17]. E_0 représente le niveau inférieur de la transition, et E_u est le niveau supérieur.	118
4.6	Paramètres spectroscopiques et concentrations en analytes du bain de sodium utilisés pour le tracé de la courbe de Boltzmann multi-élémentaire.	121
4.7	Caractéristiques spectroscopiques des raies du plomb, de l'indium et du thallium étudiées pour l'extrapolation de l'intensité des raies d'un élément à l'autre. Les masses molaires M des éléments sont également données.	123
4.8	Pentes des droites d'étalonnage du plomb (tracées pour le signal net non normalisé), de l'indium (campagne de mesures de 2011) et du thallium (campagne de mesures de 2012) en LIBS, ainsi que de leurs incertitudes. Les rapports à la pente de la droite d'étalonnage du plomb sont donnés avec les incertitudes correspondantes. La dernière colonne présente le résultat des calculs théoriques du rapport de l'intensité théorique de l'analyte par rapport à celle du plomb à 283.3 nm.	124
4.9	Données spectroscopiques des raies du carbone, du manganèse, du nickel, du chrome, du fer et du strontium. Les éléments choisies sont des produits de corrosion ou de fission et le carbone.	124
4.10	Limites de détection du plomb, de l'indium et du thallium dans le sodium liquide en LIBS calculées grâce à la méthode des $3\sigma/p$ et celle des hyperboles de confiance à partir des données correspondant aux étalonnages présentés dans le paragraphe 4.4.1.	125
4.11	Limites de détection théoriques calculées pour le carbone, le manganèse, le nickel, le chrome, le fer et le strontium. Le rapport théorique $R_{theorique}$ a été calculé par rapport à la raie du plomb à 283.3 nm, et le bruit du fond σ_F a été calculé sur des séries de 100 spectres de 400 tirs enregistrés sur un échantillon de sodium ne contenant aucun des analytes. Le calcul de la limite de détection a été réalisé pour une concentration en analyte de 79 ppm.	126
5.1	Paramètres expérimentaux optimaux déterminés pour la détection du plomb et du thallium dans le sodium liquide par LA-LIF, utilisés pour l'acquisition des données de l'étalonnage de ces deux analytes.	140
5.2	Concentrations obtenues dans l'échantillon de sodium à la suite des différents ajouts dosés (AD).	143
5.3	Limites de détection obtenues pour le plomb et le thallium en LIBS et LA-LIF. Les gains obtenus en LA-LIF par rapport à la LIBS sont également présentés.	148
5.4	Paramètres du plasma et paramètres spectroscopiques [15] utilisés pour le calcul du gain en termes d'intensité du signal en LA-LIF par rapport à la LIBS.	153

5.5 Résultats des calculs du gain théorique γ_{theo} et expérimental γ_{exp} en termes d'intensité obtenus en LA-LIF par rapport à la LIBS. 153

Liste des acronymes

Les différents acronymes ci-dessous sont listés par ordre alphabétique.

AD : Ajout dosé
ASTRID : Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration
CRDS : Cavity Ring-Down Spectroscopy
DP-LIBS : Double Pulse LIBS
GV : Générateur de Vapeur
HAVL : Haute Activité, Vie Longue (pour les déchets radioactifs)
ICCD : Intensified Charged Couple Device
ICP-AES : Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy
LA-LIF : Laser Ablation - Laser Induced Fluorescence
LIBS : Laser Induced Breakdown Spectroscopy
LIBS-LEAF : Laser Induced Breakdown Spectroscopy - Laser Excited Atomic Fluorescence
OPO : Oscillateur Paramétrique Optique
PF : Produits de Fission
RELIBS : Resonance-Enhanced LIBS
REP : Réacteur à Eau Pressurisée
REX : Retour d'EXpérience
RLIBS : Resonant LIBS
RNR Na : Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium
RSB : Rapport Signal sur Bruit
UV : Ultra-Violet

Introduction

En France, plus de 78 % de l'énergie électrique est produite dans des centrales nucléaires exploitées par EDF. L'industrie électronucléaire permet de générer de l'énergie avec un bilan carbone réduit sur tout le cycle du combustible. Elle représente donc une alternative intéressante à la production d'électricité dans les centrales au fuel ou au charbon. De plus, elle dispose d'un meilleur rendement et d'un coût moindre par rapport aux énergies renouvelables, telles que l'énergie solaire ou éolienne.

Cependant, l'industrie électronucléaire présente un inconvénient majeur : elle produit des déchets radioactifs qui sont nocifs pour la faune et la flore pendant très longtemps (plusieurs millions d'années pour certains isotopes comme ^{129}I et ^{107}Pd). De plus, elle repose sur l'utilisation d'une ressource minière qui n'est pas disponible sur le territoire français

Les centrales nucléaires françaises actuelles sont des REP (réacteurs à eau pressurisée) et fonctionnent sur le principe de la fission de noyaux d'uranium après collision avec des neutrons dits *thermiques* (d'énergie cinétique inférieure à 1 eV). Il est cependant possible de provoquer la fission de l'uranium par collision avec des neutrons dits *rapides* (d'énergie cinétique supérieure à 1 MeV). Les réacteurs fonctionnant sur ce principe sont appelés *réacteurs à neutrons rapides* et possèdent un certain nombre de caractéristiques intéressantes. Parmi elles on trouve la possibilité de faire de la *surgénératon*, c'est-à-dire de produire des éléments fissiles à partir de matière fertile et ainsi de rendre l'exploitant indépendant des ressources minières. De plus, ils rendent possible la transformation d'une partie des déchets nucléaires, les *actinides mineurs*, en éléments moins dangereux (activité moindre et/ou durée de vie plus courte) par *transmutation*.

C'est pour ces raisons que la France s'est engagée, avec d'autres pays européens, à construire et à mettre en service à l'horizon 2025 un réacteur nucléaire à neutrons rapides. Parmi les différentes filières possibles, le CEA s'intéresse plus particulièrement aux réacteurs refroidis au sodium, notamment en raison du retour d'expérience disponible grâce à l'exploitation des réacteurs français Phénix (1968-2009) et Superphénix (1984-1998). C'est le projet ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration). Il est construit autour de 3 axes. D'une part, la sûreté du réacteur doit être améliorée par rapport aux réacteurs à neutrons rapides mis en service et exploités dans le passé. Ceci passe par une architecture (structure mécanique et réseau des moyens de contrôle) plus robuste, et la démonstration de la sûreté des installations vis-à-vis des différentes situations incidentelles susceptibles de se produire.

D'autre part, le projet doit apporter la garantie de risques financiers comparables à ceux des autres moyens de production d'énergie, comme les centrales nucléaires à eau pressurisée ou les centrales thermiques au charbon.

Enfin, le projet doit démontrer la possibilité d'une gestion plus robuste et flexible des matériaux nucléaires en général, ainsi que la faisabilité d'une réduction du volume des déchets nucléaires produits grâce à la transmutation des actinides mineurs.

Cependant, l'utilisation du sodium liquide comme caloporteur dans le réacteur impose un certain nombre de contraintes liées à la forte réactivité chimique du métal. Il est notamment nécessaire d'éviter tout contact du sodium avec l'eau (liquide ou sous forme de vapeur) ou l'oxygène, sous peine de déclencher, dans les cas les plus graves, des feux de sodium qui pourraient compromettre l'intégrité des circuits de refroidissement. Par ailleurs, un certain nombre de situations incidentelles peuvent survenir dans le réacteur et avoir un impact sur la composition chimique du caloporteur. Ainsi, la rupture d'une gaine de combustible entraîne le relâchement de produits de fission dans le sodium liquide, une fuite d'huile dans une pompe primaire peut être la cause du relargage de carbone et d'hydrogène, une fuite dans le générateur de vapeur provoque un relâchement d'oxygène, et la présence de produits de corrosion est la conséquence de la corrosion accélérée du circuit. Par conséquent, la surveillance de la pureté chimique du caloporteur peut permettre à l'exploitant de détecter ces situations incidentelles et mettre en œuvre le plus rapidement possible des actions correctives adaptées.

Sur les réacteurs Phénix et Superphénix, un certain nombre de techniques analytiques ont été utilisées avec succès pour détecter des impuretés en traces dans le sodium liquide. Cependant, dans un objectif d'amélioration de la sûreté du réacteur, l'exploitant cherche à augmenter les performances des techniques d'analyse et à les diversifier afin de minimiser le risque d'erreur. Il existe notamment un besoin de techniques d'analyse permettant de détecter en ligne des impuretés spécifiques car les techniques utilisées sur les réacteurs ne permettaient que des mesures ponctuelles (Tastena) ou bien n'étaient pas spécifiques (indicateurs de bouchage).

Dans le cadre du projet ASTRID, le CEA a donc initié le programme TECNA (TEchnologies et Composants Na) qui a entre autres pour objectif le développement de techniques analytiques innovantes pour la surveillance de la qualité chimique du sodium liquide. C'est dans le cadre de ce programme que la potentialité des techniques de spectroscopie d'émission optique couplées à l'ablation laser est étudiée. Ces dernières présentent un intérêt particulier pour cette application car elles ne nécessitent pas de contact direct avec l'échantillon (ici, le sodium autour de 550 °C, qui est un milieu très réducteur) et ont un temps de réponse suffisamment court pour permettre de réaliser des analyses à la fois en ligne et en continu afin de détecter des impuretés en traces dans le caloporteur. De plus, elles permettent d'obtenir des informations sur la composition élémentaire de l'échantillon, et donc d'identifier les impuretés présentes. Elles répondent donc parfaitement au cahier des charges.

Parmi les techniques envisagées, la spectroscopie d'émission optique sur plasma produit par laser (LIBS) a été sélectionnée en raison de ces nombreux avantages : c'est une technique multi-élémentaire, relativement simple de mise en œuvre et sa sensibilité est compatible avec les besoins exprimés en matière de surveillance de la pureté chimique du sodium liquide. Elle a été appliquée à l'analyse de tous types de matériaux (solide, liquides, aérosols...), mais jamais au sodium liquide. Son principe repose sur l'ablation laser de l'échantillon, qui produit un plasma. L'analyse de la lumière émise par ce plasma permet de déterminer, de façon aussi bien qualitative que quantitative, la composition de l'échantillon. Une étude doit donc être menée pour déterminer ses potentialités vis-à-vis de l'application à la détection d'impuretés en traces dans le sodium liquide. Les

limites de détection de la technique pour différents éléments en traces potentiellement présents dans le sodium liquide doivent être déterminées, et si les performances de la technique permettent son application à la surveillance de la qualité chimique du caloporteur, une instrumentation devra être mise au point afin de permettre l'implantation de la technique dans le réacteur.

D'autres techniques d'analyse basées sur l'ablation laser de l'échantillon et la spectroscopie d'émission sont également potentiellement intéressantes pour cette application, notamment parce qu'elles sont susceptibles de présenter des limites de détection plus basses que celles de la LIBS. Parmi elles, l'ablation laser couplée à la fluorescence induite par laser (LA-LIF), une technique mono-élémentaire, a été sélectionnée en raison de sa grande sensibilité, ainsi que du retour d'expérience important dont elle bénéficie. Son principe repose sur l'excitation sélective des atomes d'analyte présents dans le plasma par une seconde impulsion laser accordée en longueur d'onde. Elle doit être caractérisée pour la détection d'impuretés en traces dans le sodium liquide.

L'objectif de cette thèse est donc la caractérisation de la sensibilité de l'analyse du sodium liquide par LIBS et par LA-LIF afin de déterminer les applications possibles de ces techniques pour la surveillance de la pureté chimique du caloporteur dans les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium.

Ce projet, financé par le CEA, s'est déroulé au Laboratoire de développement Analytique, Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (LANIE) du CEA, en collaboration avec Jean-Baptiste Sirven et sous la direction de Valérie Cabuil.

Ce mémoire est structuré en 5 chapitres :

Le *chapitre 1* présente le principe du fonctionnement des réacteurs nucléaires, et plus particulièrement des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium. Un état de l'art des techniques d'analyse utilisées dans les réacteurs Phénix et Superphénix pour la surveillance de la qualité chimique du caloporteur sodium est également présenté, ainsi que les améliorations possibles et les besoins supplémentaires mis en évidence par l'exploitant.

Le *chapitre 2* décrit le principe de la LIBS et de plusieurs techniques d'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique envisagées pour la détection d'impuretés en traces dans le sodium liquide, notamment celui de la LA-LIF. Une justification détaillée du choix de cette dernière est également donnée.

Le *chapitre 3* présente le montage expérimental développé pour l'analyse directe et à distance du sodium liquide en LIBS et LA-LIF, ainsi que le matériel utilisé pour la manipulation et le stockage du sodium. La démarche utilisée pour sélectionner les analytes modèles utilisés pour ces études, ainsi que la méthodologie utilisée pour caractériser la sensibilité des techniques d'analyse choisies sont également décrites dans ce chapitre.

Le *chapitre 4* est dédié à la présentation des résultats expérimentaux ayant trait à la caractérisation de la LIBS en termes de sensibilité et de limites de détection. La démarche permettant l'optimisation des paramètres expérimentaux est décrite, ainsi qu'une modélisation des bruits sur le signal permettant de déterminer comment corriger de la façon la plus efficace possible toute dérive observée sur le signal. Les limites de

détection de 3 analytes modèles sont calculées. Un modèle est ensuite développé pour extrapoler les limites de détection des analytes modèles à d'autres éléments d'intérêt, et les résultats correspondants sont comparés aux résultats expérimentaux.

Le *chapitre 5* est consacré à la caractérisation des performances de la LA-LIF en termes de sensibilité pour la détection de traces dans le sodium liquide. Comme dans le chapitre précédent, une partie de ce chapitre est dédiée à la description de la démarche permettant d'optimiser les paramètres expérimentaux. Les transitions fluorescentes choisies pour les analytes modèles étudiés sont également présentées en détail. Les limites de détection de ces analytes en LA-LIF sont ensuite calculées. Enfin, un modèle est développé afin de prédire, pour un même analyte, l'intensité d'une raie excitée en LA-LIF par rapport à celle étudiée en LIBS.

Chapitre 1

Suivi de la pureté chimique du caloporteur des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium

Le projet ASTRID

Le projet ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) est un projet de développement d'un réacteur nucléaire à neutrons rapides refroidi au sodium. Il doit être construit dans l'objectif d'une mise en fonctionnement à l'horizon 2020 [18].

Les objectifs de ce projet sont la démonstration de la faisabilité et de l'exploitation des réacteurs à neutrons rapides et caloporteur sodium (RNR Na), avec une économie du combustible nucléaire, une réduction du volume des déchets par rapport à celui produit par les réacteurs à neutrons thermiques (grâce à la transmutation des actinides mineurs), ainsi qu'une amélioration des conditions de sûreté du réacteur par rapport aux RNR Na qui ont été exploités précédemment en France : Rapsodie (1957-1983), Phénix (1968-2009) et Superphénix (1985-1998).

Le principe de fonctionnement d'un réacteur nucléaire, et notamment d'un RNR Na, est brièvement présenté dans la première partie de ce chapitre. Notre étude porte particulièrement sur la surveillance de la pureté chimique du caloporteur sodium. Par conséquent, la seconde partie de ce chapitre se focalise sur l'état de l'art des techniques d'analyse utilisées pour cette surveillance.

1.1 Le principe des réacteurs nucléaires

Cette section présente le principe de fonctionnement des réacteurs nucléaires.

L'énergie est produite sous forme d'énergie cinétique par la réaction de fission de noyaux atomiques (uranium ou plutonium) induite par collision avec des neutrons. Cette énergie cinétique est convertie en énergie thermique et transférée depuis le cœur du réacteur jusqu'au générateur de vapeur par le fluide caloporteur. La vapeur produite dans le générateur de vapeur permet de faire fonctionner un alternateur qui produit de l'électricité.

La première partie de cette section présente la réaction de fission de l'uranium, ainsi que les différentes contraintes qu'elle impose sur la conception du réacteur. La seconde partie détaille le principe des réacteurs nucléaires à neutrons rapides ainsi que les critères qui justifient le choix du sodium liquide comme caloporteur.

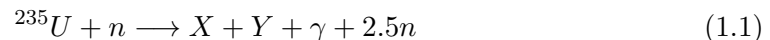
1.1.1 Production d'énergie par la fission de l'uranium

Dans les réacteurs nucléaires, l'énergie est produite par la fission de noyaux atomiques.

La réaction de fission du noyau d'un atome peut être spontanée [19] : certains noyaux très lourds, tels que ^{252}Cf ont une probabilité non nulle de fission spontanée (c'est à dire une demi-vie relativement courte, dans le cas de ^{252}Cf , la demi-vie de la réaction est de 2.6 ans [1]). Cependant, pour les noyaux de numéro atomique moins élevé, comme ^{235}U ou ^{239}Pu , la réaction de fission nucléaire ne se produit qu'à la suite d'une *capture neutronique*, de l'absorption d'un photon γ , ou encore de la collision avec un noyau d'hélium (particule α).

La réaction en chaîne

Dans les centrales nucléaires, la réaction de fission est induite par une capture neutronique. L'élément utilisé principalement dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) du parc français est l'isotope 235 de l'uranium, ^{235}U . Sa réaction de fission produit généralement 2 noyaux (parfois 3) ainsi que des particules légères : des neutrons (en moyenne 2.5) et des photons γ [19] :



où n représente un neutron et X et Y sont les noyaux fils produits par la fission, également appelés *produits de fission*. Ces produits de fission sont, pour la plupart, radioactifs [1].

La fission d'un noyau d'uranium produit en moyenne 200 MeV d'énergie [1]. Cette énergie peut être comparée avec celle dégagée par la combustion d'une molécule carbonée dans l'oxygène, qui est de l'ordre de 2 à 3 eV. Les gains sont donc de l'ordre d'un facteur 10^8 , ce qui est considérable et fait de l'énergie nucléaire l'une des plus concentrées.

L'énergie produite par la réaction de fission décrite par l'équation 1.1 se présente sous la forme d'énergie cinétique et est répartie entre les différents produits de la réaction. Les produits de fission détiennent 80% de cette énergie [19]. Cependant, en raison de leur taille, ils ne peuvent pas se déplacer dans la matrice du combustible nucléaire et déposent cette énergie par collision dans les matériaux environnants (matrice du combustible, gaine du combustible) sous forme de chaleur. Le reste de l'énergie dégagée par la réaction de fission est emporté par les neutrons et les photons γ , ou correspond à l'énergie émise par la décroissance radioactive des produits de fission.

La réaction de fission produit en moyenne 2.5 neutrons. Par conséquent, dans des conditions adaptées, elle peut être auto-entretenu. On dit que la réaction de fission est auto-entretenu si tous les neutrons qui induisent les réactions de fission sont eux-mêmes produits par fission nucléaire, et non pas ajoutés au système par un moyen externe. Cependant, pour des raisons de sécurité, la réaction doit être contrôlée afin d'éviter son emballement. C'est le principe de *criticité*. Sur les 2.5 neutrons produits

par chaque réaction de fission, un seul doit pouvoir induire à son tour la fission d'un noyau de ^{235}U . Il est par conséquent nécessaire que les 1.5 neutrons supplémentaires produits en moyenne soient absorbés par les matériaux environnants. Or l'absorption de neutrons par certains noyaux peut avoir un impact positif sur le bilan neutronique du réacteur car elle peut conduire à la formation de noyaux pouvant à leur tour produire de l'énergie par fission nucléaire. Cette propriété est très intéressante. Elle est à la base du principe de *surgénération* (voir paragraphe 1.1.2).

Eléments fissiles, éléments fertiles

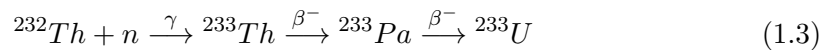
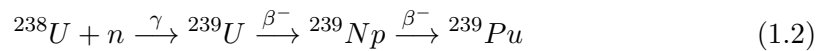
Tous les éléments du tableau périodique (sauf l'hydrogène) peuvent potentiellement subir une réaction de fission induite par des neutrons, des photons γ ou des particules α . Il suffit pour cela que la particule incidente apporte suffisamment d'énergie au noyau pour que le système franchisse une barrière de potentiel qui dépend de l'élément et de l'isotope considéré. Cependant, pour les noyaux de numéro atomique $Z < 90$, cette barrière de potentiel est tellement haute que la réaction n'a pratiquement jamais lieu [1].

En pratique, on distingue 3 catégories de noyaux [1] [19] : les noyaux fissiles, fissibles et fertiles.

Les noyaux fissiles sont des noyaux pour lesquels la réaction de fission induite par un neutron est possible quelle que soit l'énergie du neutron incident. Ceci signifie que la barrière de potentiel mentionnée précédemment est très basse. Ces noyaux sont peu nombreux : ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu et ^{241}Pu . Notons que parmi ces quatre isotopes, seul ^{235}U est présent naturellement sur Terre.

On parle de *noyau fissible* lorsque le noyau en question peut subir une réaction de fission nucléaire après la capture d'un neutron d'énergie comprise entre quelques MeV et quelques dizaines de MeV. Un noyau **fissile** est donc un noyau **fissible**. La différence entre les deux types de noyaux réside dans l'énergie du neutron incident. Dans le cas des noyaux fissibles non fissiles, la barrière de potentiel à franchir n'est pas négligeable et l'énergie apportée par le neutron incident doit être supérieure à une énergie seuil qui dépend de l'énergie nécessaire à l'incorporation du neutron supplémentaire. ^{232}Th , ^{238}U et ^{240}Pu sont des noyaux fissibles non fissiles.

Enfin, un noyau est dit *fertile* lorsqu'il peut générer un noyau fissible après capture neutronique. C'est le cas de ^{232}Th , ^{238}U et ^{240}Pu (qui sont également fissibles). Les chaînes de réaction qui conduisent à la formation des éléments fissiles sont les suivantes :



où l'exposant sur les flèches indique de type de décroissance radioactive mis en jeu. La radioactivité β consiste en l'émission d'un proton (radioactivité β^+) ou d'un électron (radioactivité β^-).

Dans le réacteur nucléaire, les éléments fissiles sont ceux qui permettent la production d'énergie, mais les éléments fertiles ont également un intérêt. En effet, la capture neutronique par des éléments fertiles contribue de façon utile au contrôle de la criticité de la réaction puisqu'elle consomme des neutrons et produit des éléments fissiles.

Sections efficaces et modérateur

La probabilité pour un noyau de capturer un neutron dépend de l'énergie du neutron incident, ainsi que du noyau en question. Elle est quantifiée par une *section efficace* (en barn, $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$). La figure 1.1 présente l'évolution de la section efficace de capture neutronique de ^{238}U et ^{235}U en fonction de l'énergie cinétique des neutrons incidents.

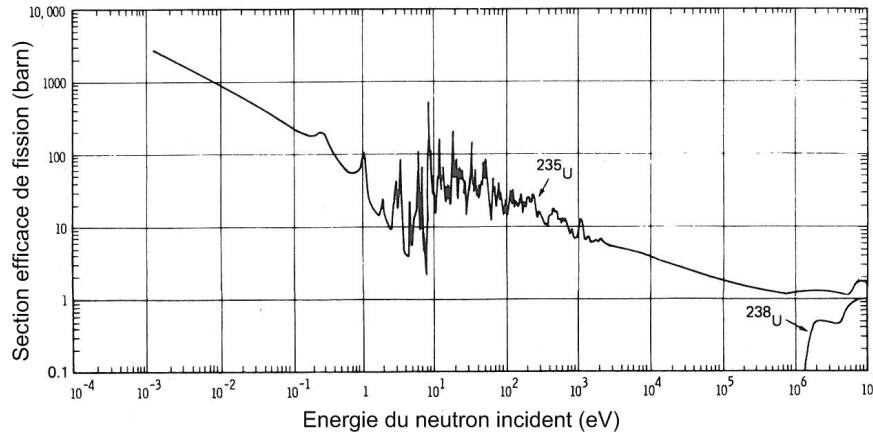


FIGURE 1.1 – Evolution de la section efficace de capture neutronique de ^{238}U et ^{235}U en fonction de l'énergie cinétique du neutron incident [1].

Comme on peut le voir sur la figure 1.1, la probabilité de capture neutronique par un noyau de ^{235}U est plus importante si l'énergie cinétique du neutron incident est inférieure à 1 eV. Dans ce cas, on parle de *neutrons thermiques*. En revanche, dans le cas de ^{238}U , la probabilité n'est significative que si l'énergie du neutron incident est supérieure à 1 MeV. Dans ce cas, on parle de *neutrons rapides*. Par ailleurs, dans la gamme d'énergie comprise entre 1 eV et 1 MeV la section efficace de fission correspondante n'est pas monotone. Le cœur des réacteurs ne fonctionne jamais dans cette gamme d'énergie.

En France, la totalité du parc nucléaire est composé de réacteurs à neutrons thermiques. Dans de tels réacteurs, la réaction de fission est induite par des neutrons de faible énergie cinétique. Cependant, les neutrons produits par la réaction de fission ont une forte énergie cinétique (en moyenne, de l'ordre de 2 MeV [1]). Par conséquent, afin qu'ils puissent être utilisés efficacement pour induire la fission d'un noyau de ^{235}U , ils doivent être préalablement ralentis. C'est le rôle du *modérateur*.

Le modérateur est un matériau ou un fluide, environnant le combustible nucléaire, qui permet, par collision, de ralentir les neutrons produits par la réaction de fission nucléaire. Le transfert d'énergie par collision est d'autant plus efficace que les masses des deux particules impliquées sont proches [19]. Par conséquent, le modérateur doit être un matériau contenant des atomes de faible masse atomique. Les atomes d'hydrogène de l'eau font de cette dernière un bon fluide modérateur. L'eau légère H_2O présente cependant un inconvénient : les atomes d'hydrogène peuvent facilement capturer des neutrons. Ces captures neutroniques par l'hydrogène ne sont pas utiles car elles n'induisent pas de fission ni de production de matière fissile. Par conséquent, elles ne sont pas souhaitables. La perte de neutrons par capture est moins importante si le modérateur utilisé est de l'eau lourde D_2O ou du carbone. Cependant, l'eau légère

est disponible en grande quantité, peu coûteuse, et peut également être utilisée comme caloporteur (voir le paragraphe suivant). Elle est donc le modérateur le plus largement utilisé dans les centrales nucléaires, notamment les réacteurs à eau pressurisée ou à eau bouillante [1] [19].

Caloporteur

L'énergie produite par la réaction de fission est libérée sous forme de chaleur dans les matériaux qui constituent le cœur du réacteur (pastilles de combustible nucléaire et gaines de combustible). Afin de pouvoir être exploitée, cette chaleur doit être transportée hors du cœur du réacteur. C'est le rôle du *caloporteur*, qui est généralement un liquide (par exemple H₂O) ou un gaz (par exemple l'hélium) [1] [19].

La chaleur prélevée dans le cœur par le caloporteur est transportée jusqu'à un échangeur thermique. Cet échangeur thermique permet de transférer l'énergie depuis le circuit primaire, qui circule dans le cœur et peut être radioactif¹, vers un circuit secondaire non radioactif². Dans la plupart des cas, cet échangeur thermique est également un générateur de vapeur. Dans le circuit secondaire se trouve de l'eau qui est transformée en vapeur au niveau du générateur de vapeur. Cette vapeur d'eau est ensuite utilisée pour faire tourner une turbine qui produit de l'électricité.

Le fluide caloporteur le plus largement utilisé est l'eau légère, par exemple dans les réacteurs à eau pressurisée ou à eau bouillante. Cependant, il existe des réacteurs refroidis à l'hélium gazeux, à l'eau lourde (au Canada), et au sodium liquide [2] [19]. Le caloporteur d'un réacteur nucléaire est choisi en fonction de différents paramètres, tels que son coût, ses caractéristiques thermiques, mais également en fonction du spectre d'énergie des neutrons qui induisent la réaction de fission. En raison de ses qualités de modérateur, l'eau ne peut être utilisée comme caloporteur que dans les réacteurs à neutrons thermiques. Cependant il existe des réacteurs nucléaires dans lesquels les réactions de fission sont induites par des neutrons rapides. Le paragraphe suivant présente le principe de ces réacteurs.

1.1.2 Les réacteurs à neutrons rapides

Les réacteurs nucléaires à neutrons thermiques fonctionnent grâce à ²³⁵U. Cet isotope de l'uranium ne représente que 0.7 % de la quantité totale d'uranium présent sur notre planète. Les 99.3 % restant correspondent à ²³⁸U [19], qui n'est pas un noyau fissile. Par ailleurs, l'efficacité de production de matière fissile (²³⁹Pu) à partir des éléments fertiles (²³⁸U) de ces réacteurs n'est pas bonne. Or dans un monde où les ressources énergétiques représentent un enjeu primordial, la question du combustible nucléaire et de la génération de matière fissile se pose. Les réacteurs à neutrons rapides permettent de répondre à cette problématique en rendant possible la *surgénération*.

1. La radioactivité du circuit primaire de refroidissement peut être la conséquence d'une situation accidentelle, comme les ruptures de gaines (voir paragraphe 1.2.2), ou de l'activation d'impuretés dissoutes.

2. Dans le cas des réacteurs à eau bouillante, il n'y a pas de circuit secondaire. La vapeur d'eau produite dans le cœur du réacteur est directement utilisée pour actionner la turbine et produire l'électricité.

La surgénération

La *surgénération* est la capacité d'un réacteur nucléaire à produire plus de matière fissile, par capture neutronique par des éléments fertiles, qu'il n'en consomme. Elle peut être quantifiée par le *rapport de surgénération* (en anglais, breeding ratio, BR), défini par :

$$BR = \frac{\text{Nombre d'isotopes fissiles produits}}{\text{Nombre de réactions de fission}}$$

La figure 1.2 présente l'évolution du rapport de surgénération, en fonction du type de réacteur considéré, du noyau fissile obtenu et de l'énergie des neutrons incidents. On voit clairement sur cette figure que le rapport de surgénération augmente avec l'énergie des neutrons incidents. C'est pourquoi les réacteurs à neutrons rapides sont étudiés pour servir de surgénérateurs.

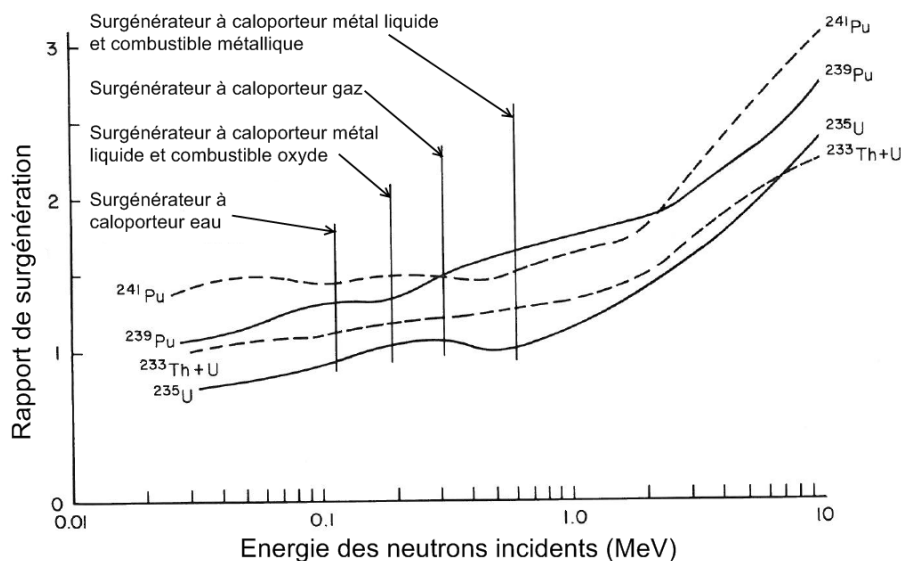


FIGURE 1.2 – Evolution de la capacité du réacteur à produire de la matière fissile à partir de la matière fertile (Rapport de surgénération) en fonction du type de réacteur, du noyau fissile obtenu et de l'énergie cinétique des neutrons incidents [2].

Le rapport de surgénération d'un réacteur dépend donc de la modération par le fluide caloporteur utilisé, ainsi que de la matière fertile utilisée et de la matière fissile produite. On parle de *cycle combustible*. Généralement, deux cycles sont considérés [19] : le cycle uranium-plutonium, dont la chaîne de réactions est décrite par l'équation 1.2, et le cycle thorium-uranium, dont la chaîne de réactions est décrite par l'équation 1.3.

Comme on le voit sur la figure 1.2, le rapport de surgénération est plus important pour le cycle uranium-plutonium que pour le cycle thorium-uranium, et ce quelle que soit l'énergie des neutrons incidents. Par conséquent, dans les centrales nucléaires à neutrons rapides existantes, c'est le cycle U-Pu qui est généralement utilisé. Comme dans le cas des réacteurs à neutrons thermiques, le noyau fissile qui permet l'amorçage de la réaction en chaîne est ^{235}U , le seul noyau fissile qui se trouve naturellement sur notre planète. Cependant, sa section efficace de fission sous flux de neutrons rapides (d'énergie cinétique de l'ordre de 1 MeV) est faible (inférieure à 2 barn, voir figure 1.1) et il faut donc que le cœur du réacteur en contienne une forte quantité pour que la

réaction puisse être auto-entretenu. La proportion de ^{235}U par rapport au ^{238}U dans les réacteurs à neutrons rapides est de l'ordre de 15 % [19].

Outre la production de matière fissile, les réacteurs à neutrons rapides ont un avantage supplémentaire. Dans leur cœur, certains produits de fission à haute activité et à vie longue (HAVL) peuvent être transmutés, par capture de neutrons rapides, en des éléments d'activité radiologique moindre et demi-vie moins longue. Ceci permettrait de réduire considérablement le volume des déchets nucléaires HAVL par rapport à celui produit par les centrales nucléaires à neutrons thermiques [20].

Puisqu'ils fonctionnent sur la base de fissions induites par des neutrons rapides, ces réacteurs n'ont pas besoin de modérateur. En revanche, le caloporteur qu'ils utilisent doit répondre à un cahier des charges complexe.

Le choix du caloporteur

Le caloporteur d'un réacteur nucléaire doit posséder un certain nombre de caractéristiques [2] :

- Sa capacité calorifique doit être aussi élevée que possible afin que l'énergie thermique soit le plus efficacement possible prélevée dans le cœur du réacteur ;
- Une faible activité chimique est souhaitable ;
- Sa compatibilité avec les matériaux de structure du réacteur doit être bonne afin d'éviter des problèmes de corrosion trop importants ;
- Il doit être stable et ne pas se décomposer sous irradiation ;
- Sa température de fusion doit être aussi basse que possible afin d'éviter un cycle de préchauffe avant la mise en route du réacteur ;
- Sa température d'ébullition doit être aussi haute que possible afin de ne pas avoir à travailler sous pression pour éviter son ébullition ;
- Sa capacité à l'activation doit être aussi basse que possible afin de ne pas avoir à mettre en place des systèmes de protection contre les radiations tout autour du circuit du caloporteur ;
- Son coût doit être le plus faible possible.

Dans le cas d'un réacteur nucléaire à neutrons rapides, le caloporteur doit posséder une caractéristique supplémentaire. Son efficacité de modération des neutrons par collisions doit être aussi faible que possible afin de ne pas les ralentir.

Un certain nombre de métaux liquides ont été envisagés pour servir de caloporteur dans les centrales nucléaires à neutrons rapides : le bismuth, le gallium, le plomb, le lithium, le mercure, le potassium, le rubidium, le sodium, le zinc, l'étain, le phosphore, ainsi que l'alliage liquide plomb-bismuth. Leurs performances potentielles ont été comparées en utilisant trois critères décisifs [2] :

- La puissance nécessaire au pompage du fluide, qui est liée à sa viscosité, sa densité et sa capacité calorifique. Plus cette puissance est faible, meilleures sont les performances du fluide.
- L'activité induite sous flux neutronique. Plus elle est faible, meilleures sont les caractéristiques du fluide.
- La gamme de température sur laquelle le métal se présente sous forme liquide. Plus elle est importante, plus les conditions sont favorables pour le caloporteur.

Selon ces trois critères, les métaux les plus adaptés au refroidissement des réacteurs à neutrons rapides sont le lithium, le gallium et le sodium.

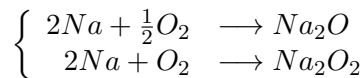
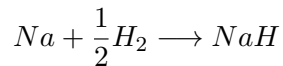
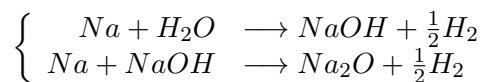
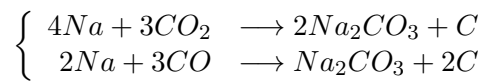
${}^6\text{Li}$ a une forte section efficace de capture neutronique, et sa faible masse atomique en fait un modérateur très efficace. Ce critère rédhibitoire empêche son utilisation comme caloporteur dans les centrales à neutrons rapides.

Quant au gallium, il est extrêmement coûteux.

C'est donc le sodium qui est généralement considéré comme le caloporteur de choix pour les centrales nucléaires à neutrons rapides [21].

Le caloporteur sodium

Parmi toutes les caractéristiques importantes d'un caloporteur de réacteur à neutrons rapides citées dans le paragraphe précédent, il en est une que le sodium liquide ne satisfait pas : la faible activité chimique. En particulier, le sodium réagit avec le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, l'eau, l'hydrogène et l'oxygène, selon les réactions [2] :



L'oxydation du sodium liquide a un impact sur les qualités de conduction thermique du fluide. De plus, la présence d'oxygène dans le circuit de refroidissement favorise la corrosion de ce circuit.

Par ailleurs, les réactions du sodium avec O_2 sont exothermiques. Elles produisent de la chaleur : le sodium risque de s'enflammer à l'air. Tout contact du caloporteur sodium avec l'air est donc prohibé. De plus, si l'atmosphère environnante contient également de la vapeur d'eau, alors il y a un risque d'explosion puisque la réaction du sodium avec l'eau produit du dihydrogène.

Par conséquent, les manipulations du sodium sont contraignantes, et la surveillance de ses caractéristiques physiques (température, pression, débit) aussi bien que de sa pureté chimique ne peut généralement pas être réalisée en utilisant des techniques traditionnelles. Les matériaux choisis, notamment, doivent être compatibles avec le sodium liquide, milieu très réducteur.

C'est également à cause de la forte réactivité du sodium avec l'oxygène et l'eau que les RNR Na fonctionnent sur le principe d'un système de refroidissement à 3 boucles (voir figure 1.3) : le circuit de refroidissement primaire au sodium, un circuit intermédiaire (au sodium, ou éventuellement au plomb-bismuth ou au CO_2 supercritique), et un circuit tertiaire à eau, avec le générateur de vapeur. Ainsi, dans le cas d'une fuite dans le générateur de vapeur, l'intégrité du circuit primaire, qui contient du sodium circulant dans le cœur et donc potentiellement des impuretés activées, n'est pas compromise [2]. La figure 1.3 présente le schéma de principe d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium.

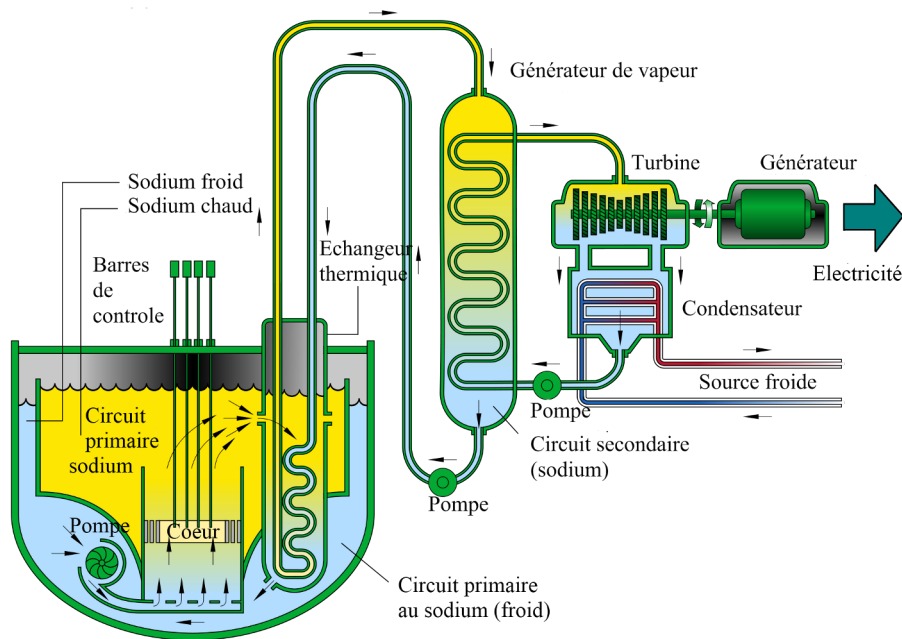


FIGURE 1.3 – Schéma de principe d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium.

Dans le cadre du projet ASTRID, le circuit de refroidissement à l'étude comporte 3 boucles : le circuit primaire et le circuit secondaire sont au sodium, et le circuit tertiaire, qui comprend la turbine, contient de l'eau et de la vapeur.

Un certain nombre de réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium ont été construits de par le monde. La France en a construit trois, dont deux réacteurs expérimentaux (Rapsodie et Phénix), et un réacteur de production d'électricité (SuperPhénix) [22]. Les Etats Unis en ont également exploité plusieurs, comme EBR, Enrico Fermi et le Southwest Experimental Fast Oxyde Reactor, ainsi que le Japon (Monju et Joyo) et la Russie [2]. Il existe donc un certain retour d'expérience (REX) sur ce type de réacteurs.

Dans le cadre du projet ASTRID, la surveillance de la qualité chimique du caloporteur est particulièrement étudiée. Elle devrait notamment permettre l'amélioration de la sûreté du réacteur. En effet, la présence de certaines impuretés chimiques dans le sodium peut être la signature de situations incidentelles que l'exploitant doit être en mesure de détecter le plus rapidement possible. Le paragraphe suivant présente les différentes techniques d'analyse chimique du sodium mises en place sur Phénix et Superphénix, ainsi que les principales améliorations à apporter à ces techniques demandées par l'exploitant.

1.2 Les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium : surveillance de la qualité du caloporteur

La pureté chimique du caloporteur sodium peut être affectée par un certain nombre de situations incidentelles. Les plus importantes sont les ruptures de gaine, les fuites entre le circuit secondaire du caloporteur et le générateur de vapeur, les fuites entre le circuit primaire et le circuit secondaire, les fuites des huiles de pompe dans le circuit de refroidissement, et la corrosion accélérée des circuits de refroidissement.

Les paragraphes suivants présentent un bref état de l'art sur les différentes techniques d'analyse dédiées à la surveillance de la pureté chimique du sodium liquide.

1.2.1 Pureté chimique du caloporteur sodium

Les principales impuretés que l'on cherche à détecter dans le caloporteur sodium sont les produits de fission (dont la présence dans le réacteur est la signature d'une rupture de gaine, voir paragraphe 1.2.2), l'oxygène, le carbone et l'hydrogène.

Si le caloporteur sodium est contaminé avec de l'oxygène (entrée d'air dans le circuit), il devient corrosif et attaque les circuits de refroidissement [23]. Il en résulte un relâchement de produits de corrosion (fer, chrome, nickel...) sous forme d'oxydes dans le caloporteur. La solubilité de ces oxydes dans le sodium liquide dépend de la température. Ils sont donc susceptibles de précipiter dans les *points froids* du circuit de refroidissement et de former des étranglements qui risquent d'impacter la circulation du caloporteur et donc le refroidissement du cœur du réacteur. Par ailleurs, en passant dans le cœur du réacteur, les produits de corrosion peuvent être activés. Ils risquent alors de compliquer les opérations de maintenance du circuit de refroidissement primaire. Par conséquent, toute entrée d'oxygène dans le circuit du caloporteur (primaire ou secondaire) doit être détectée le plus tôt possible, et le sodium doit pouvoir être régulièrement purifié afin d'éviter tout risque de formation de bouchons d'oxydes.

Si le caloporteur se charge d'hydrogène (entrée d'eau dans le circuit), des hydrures peuvent également se former dans le circuit de refroidissement. Le comportement de ces hydrures est mal connu, mais ils risquent, comme les oxydes, de précipiter dans les points froids du circuit et de participer à la formation d'étranglements.

Enfin, en cas de fuite d'huile ou d'hydrocarbures dans le sodium depuis les pompes qui servent à faire circuler le caloporteur dans le circuit de refroidissement, du carbone sous diverses formes peut être entraîné par le caloporteur et précipiter dans les points froids du circuit [23] [24] [25]. Par ailleurs, une fuite d'huile ou d'hydrocarbure dans une pompe est un signe de dysfonctionnement de cette dernière, et doit donc être détectée le plus rapidement possible.

Les mesures TASTENA

L'analyse chimique et élémentaire du sodium liquide selon le concept TASTENA repose sur le prélèvement d'un échantillon de sodium liquide directement dans le bain du circuit primaire lors des phases d'arrêt du réacteur, puis sur son analyse en laboratoire [26]. Les échantillons sont prélevés au moyen de godets en nickel et représentent une masse d'environ 10 g de sodium.

Cette méthode d'analyse présente l'avantage d'être aussi complète que possible. En effet, les échantillons prélevés sur le circuit primaire peuvent être analysés, après mise en solution, grâce à un vaste choix de techniques, allant de la spectrophotométrie d'absorption atomique (notamment pour la détection du fer, du chrome, du potassium, du calcium et du silicium) à la spectrométrie γ (pour la détection des éléments activés, comme ^{22}Na , ou des produits de fission, tels que ^{110m}Ag ou ^{137}Cs).

Les concentrations couramment mesurées en réacteur pour les produits de corrosion (fer, chrome, nickel...) en spectrophotométrie d'absorption atomique sont inférieures à 20 ppm massiques, de l'ordre de 40 ppm massiques pour le carbone libre et de 300 ppm massiques pour le potassium. La limite de détection de cette technique d'analyse chimique est de l'ordre de 10 ppm massiques pour le calcium.

La spectrométrie γ , en revanche, est une technique très sensible, qui permet de détecter ^{137}Cs à des concentrations de l'ordre de 1 ppt massique (1 pg de césium pour 1 g de sodium).

En revanche, cette technique présente deux inconvénients majeurs. D'une part, les analyses ne peuvent pas être réalisées en temps réel, puisque des échantillons doivent être prélevés dans le circuit de refroidissement primaire : ces prélèvements ne peuvent être réalisés que lorsque le réacteur est arrêté, la plupart du temps pour maintenance. D'autre part, il est difficile d'obtenir un échantillon représentatif : les prélèvements doivent être réalisés en profondeur du bain (afin d'éviter les effets de surface), et dans un sodium dont la température est d'environ 400°C [26].

Les indicateurs de bouchage

Les indicateurs de bouchage permettent le contrôle en ligne de la pureté globale du sodium liquide [3] [27] : ils ne permettent pas d'obtenir des informations sur la nature de la pollution ou sur les concentrations des différents polluants.

Le principe d'un indicateur de bouchage repose sur les variations avec la température de la solubilité des impuretés (oxydes, carbures et hydrures) dans le sodium liquide. Les indicateurs de bouchage sont placés sur des circuits de dérivation du circuit principal du fluide de refroidissement. Dans un indicateur de bouchage, le sodium circule dans un capillaire dont la température est pilotée avec précision selon le cycle présenté sur la figure 1.4.

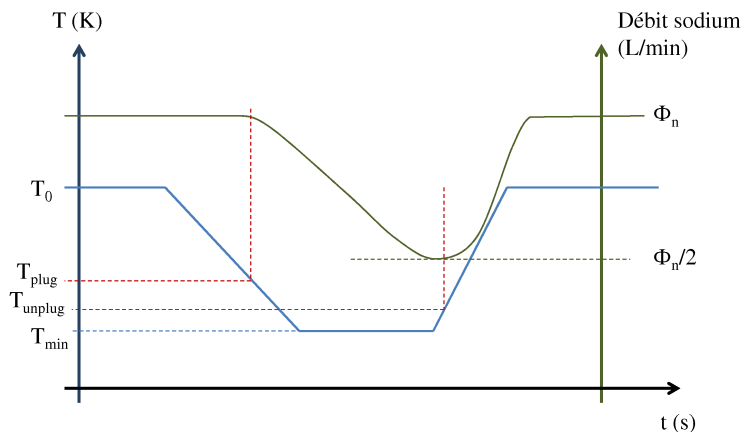


FIGURE 1.4 – Schéma de principe d'un cycle de température d'un indicateur de bouchage.

Le cycle de température commence par une rampe descendante. Le débit de sodium dans le capillaire est mesuré simultanément. La température de bouchage T_{plug} correspond à la température du sodium pour laquelle le débit du caloporteur commence à baisser. La température atteint ensuite une valeur minimale T_{min} qui est maintenue jusqu'à ce que le débit de sodium atteigne la moitié de sa valeur nominale. Le sodium est alors chauffé. Une température de débouchage T_{unplug} est mesurée lorsque le débit de sodium recommence à augmenter. La température du sodium retrouve finalement la valeur correspondant à celle du circuit de refroidissement. Elle est maintenue jusqu'à ce que le débit du liquide atteigne sa valeur nominale. Un nouveau cycle de température

peut alors commencer.

Notons cependant qu'en fonctionnement normal, lorsque le sodium est très pur, la durée du palier bas du cycle de température peut être très longue (plusieurs jours) avant que le débit de sodium atteigne la moitié de sa valeur nominale. Dans ce cas, la qualité chimique du caloporteur ne peut pas être connue en temps réel.

Par ailleurs, les mesures réalisées sont difficiles à interpréter par les opérateurs.

La détection d'éléments cibles

Etant donné la réactivité du sodium liquide avec l'eau et l'air, la détection de fuites, et notamment de fuites au niveau du générateur de vapeur, est un point important de la sûreté des réacteurs nucléaires refroidis au sodium. Elles peuvent notamment entraîner localement des feux de sodium. Lors de ces fuites, le caloporteur se charge d'hydrogène et d'oxygène qui peuvent alors être détectés dans le circuit de refroidissement [28].

La détection spécifique de l'oxygène, l'hydrogène et du carbone dans le sodium liquide constitue une aide précieuse à l'interprétation des informations fournies par les indicateurs de bouchage. Elle permet d'identifier plus rapidement la situation incidente et de mieux comprendre son évolution. Les concentrations maximales admissibles dans le caloporteur sodium d'un réacteur en fonctionnement sont de 3 ppm massiques pour l'oxygène, et de 0.1 ppm massique pour l'hydrogène [29]. Les limites de détection des techniques d'analyses qui servent à la détection de ces éléments doivent donc être inférieures à ces valeurs.

Détection de l'oxygène La détection de l'oxygène dans le sodium liquide est généralement réalisée au moyen d'une sonde électrochimique [3] [28] [30] [31]. Ces sondes permettent de mesurer des concentrations en oxygène de l'ordre de 1 à 10 ppm massiques. Elles peuvent utiliser une électrode de référence métallique de type $Cu - CuO_2$ et un milieu électrolytique Th-Y pour le transport des ions oxygène.

Les performances de ces sondes sont cependant limitées par la résistance des matériaux utilisés en milieu sodium (la durée de vie moyenne d'une sonde électrochimique à oxygène en milieu sodium est de l'ordre de 6 mois [32]) et la nécessité de les étalonner régulièrement. Leur temps de réponse se détériore également généralement avec le temps. Par ailleurs, la thorine-yttrée Th-Y est aujourd'hui considérée comme une matière radioactive et son utilisation est donc réglementée.

Elles permettent cependant de détecter l'oxygène dans le sodium liquide à des concentrations pouvant aller de 0.1 à 5 ppm massiques [29].

Détection de l'hydrogène Des fuites entre le générateur de vapeur et le circuit de refroidissement secondaire au sodium peuvent être détectées par l'analyse de l'hydrogène dans le caloporteur lui-même, ou dans le gaz de couverture du circuit [33]. La rapidité de détection de la fuite par l'une ou l'autre méthode dépend de la position de cette fuite dans le générateur de vapeur. Les deux méthodes sont donc importantes. Dans le gaz de couverture³, l'hydrogène peut être détecté grâce à des cellules électrolytiques [33] [34].

Le principe de la technique de détection de l'hydrogène dans le caloporteur sodium est schématisé sur la figure 1.5.

3. Il s'agit du gaz qui recouvre le bain de sodium. L'argon est très généralement utilisé [2] [4].

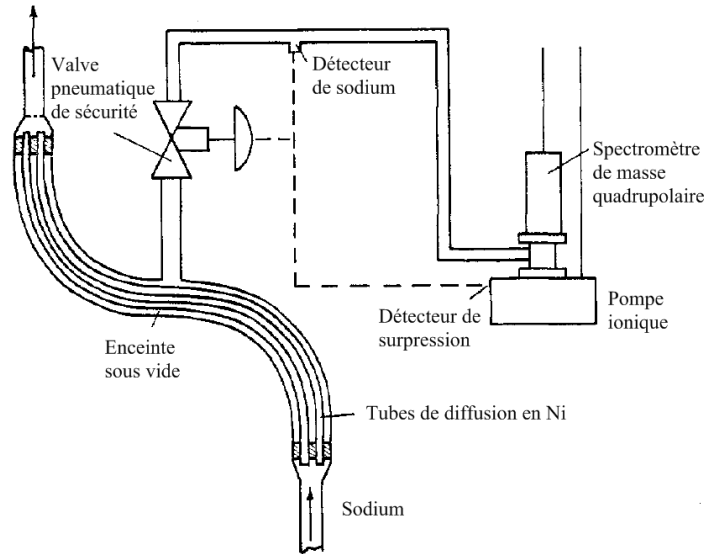


FIGURE 1.5 – Schéma de principe de détection de l'hydrogène dans le sodium liquide par diffusion puis spectroscopie de masse [3].

L'hydrogène dissout dans le sodium diffuse à travers une membrane (Ni ou Fe) d'épaisseur environ 0.5 mm, et maintenue à 425 °C. La membrane est pompée en continu afin d'accentuer la diffusion de l'hydrogène. Le gaz est ensuite analysé grâce à un spectromètre de masse quadropolaire. La pression dans le circuit du gaz est régulée par une pompe ionique, dont le courant d'alimentation dépend également de la quantité d'hydrogène arrivant dans le détecteur [3]. Ce système permet de détecter l'hydrogène dans le sodium liquide jusqu'à des concentrations de l'ordre de la ppb massique.

La détection de l'hydrogène par diffusion à travers une membrane suivie d'une analyse en spectroscopie de masse présente l'avantage d'avoir une très haute sensibilité et un court temps de réponse (inférieur à la minute). Cependant, elle est compliquée et nécessite un contrôle rigoureux de la température de la membrane de diffusion.

D'autres méthodes de détection de l'hydrogène ont été proposées [3]. Elles reposent sur la mesure de la conductivité thermique du gaz, sur des cellules galvanométriques ou sur des cellules électrochimiques [35].

Détection du carbone Comme dans le cas de l'hydrogène, le carbone est détecté dans le circuit de refroidissement après sa diffusion à travers une membrane métallique (généralement du Fe à 750 °C afin d'obtenir le temps de réponse le plus court possible) [3]. Le carbone extrait du sodium est ensuite oxydé par un film d'oxyde de fer sur la surface externe de la membrane de diffusion. Le carbone est détecté grâce à un détecteur à ionisation de flamme. Ce type de détecteur est très sensible aux composés chimiques contenant les liaisons carbone-hydrogène. Ainsi, afin d'augmenter la sensibilité de la technique, les oxydes de carbone CO et CO₂ sont préalablement réduits en méthane CH₄.

Les détecteurs fonctionnant sur ce principe ont été développés par l'UKAEA, et sont appelés *Harwell Carbon Meters* (HCM) [30] [36]. La limite de détection de la technique est comprise entre 0.1 et 10 ppm massiques en fonction des conditions expérimentales de fonctionnement. Comme dans le cas des sondes à hydrogène décrites dans le paragraphe

précédent, la température de la membrane de diffusion du HCM doit être contrôlée avec précision.

La purification du sodium liquide

Le caloporteur des RNR Na peut être purifié en ligne grâce à des *pièges froids* [4] [37]. Ces derniers reposent sur le même principe que les indicateurs de bouchage, à savoir les variations de solubilité des impuretés dans le sodium liquide avec la température. Le schéma de principe d'un piège froid est présenté sur la figure 1.6.

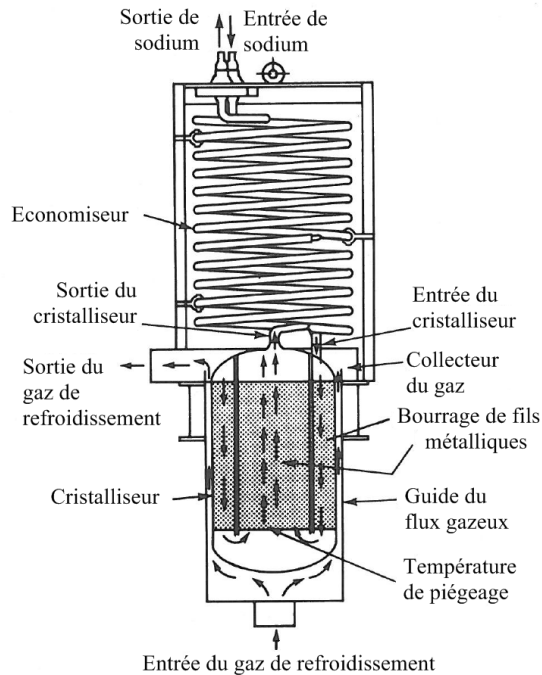


FIGURE 1.6 – Schéma de principe d'un piège froid servant à purifier le sodium liquide grâce à la précipitation des impuretés dissoutes [4].

Le sodium qui entre dans le piège froid est progressivement refroidi dans l'économiseur. Il entre ensuite dans le cristalliseur qui contient un bourrage de fils métalliques. C'est sur ce bourrage que viennent cristalliser les impuretés. Le sodium purifié est ensuite réchauffé dans l'économiseur avant d'être réinjecté dans le circuit de refroidissement du réacteur.

Les pièges froids sont des instruments très efficaces et faciles d'utilisation, puisque la température du cristalliseur peut être choisie en fonction de la donnée de la température de bouchage T_{plug} par les indicateurs de bouchage (voir paragraphe correspondant).

1.2.2 Détection des ruptures de gaine

Formation des ruptures de gaine

Les ruptures de gaine correspondent à la rupture de la première barrière de confinement des matières nucléaires : la gaine qui contient le combustible nucléaire.

Dans les RNR Na, le combustible se présente sous forme de pastilles d'oxyde d'uranium UO_2 , souvent mélangé avec de l'oxyde de plutonium PuO_2 [4] [38]. Ces pastilles

sont empilées dans des ‘aiguilles’ de diamètre externe de l’ordre de 5 mm. Les aiguilles ne sont pas totalement remplies de combustible. Un espacement est prévu en haut de la structure pour accueillir les produits de fission gazeux. Cet espacement est initialement rempli de gaz.

Les aiguilles sont rassemblées en assemblages. Chaque assemblage contient environ 200 aiguilles.

Au cours de l’irradiation du combustible par le flux neutronique, la forme des pastilles de combustible est lentement modifiée. Les pastilles se fissurent. Leur diamètre a tendance à se réduire en leur centre, et à s’élargir sur les bords. Elles finissent par adopter une forme de ‘diabolo’. Les bords élargis des pastilles de combustible viennent alors exercer une pression sur la gaine des aiguilles. Cette gaine est très fine (épaisseur inférieure à 1 mm [38]). Elle subit des contraintes thermiques, et est également irradiée par le flux neutronique. Si les contraintes sont trop fortes, elle peut être rompue.

Une rupture de gaine se développe en quatre stades :

- Dans un premier temps, une fissure se forme et la gaine perd son étanchéité. A ce stade, seuls les gaz peuvent s’échapper de l’aiguille (produits de fission gazeux).
- Si la fissure s’élargit, le caloporteur peut entrer en contact avec les pastilles de combustible. Des réactions sodium-oxyde ont alors lieu.
- Si la fissure s’ouvre, alors le sodium peut entraîner des produits de fission dans le circuit de refroidissement.
- Enfin, si la rupture de gaine continue d’évoluer, le sodium qui entre en contact avec les pastilles de combustible peut entraîner la matière fissile hors des aiguilles, puis hors du cœur du réacteur. Dans ce cas l’uranium et le plutonium contenus dans les pastilles peuvent être libérés dans le caloporteur. Cependant ceci se produit au bout d’un temps long après la libération des premiers produits de fission. Ce sont donc ces derniers que l’on cherchera à détecter en priorité pour avoir un diagnostic le plus rapide possible.

Les ruptures de gaine peuvent évoluer plus ou moins lentement. Il est très important de les détecter et localiser au stade le plus précoce possible.

Détection des ruptures de gaine

Deux techniques ont été utilisées pour détecter les ruptures de gaine. L’une repose sur la surveillance de l’activité dans le gaz de couverture, et l’autre sur la détection de neutrons retardés dans le circuit du caloporteur [33].

Lors d’une rupture de gaine, les premiers éléments qui s’échappent de l’aiguille sont les produits de fission (PF) gazeux (krypton, xénon, iode...) [30] [37]. Ces produits de fission peuvent être dissous et entraînés par le caloporteur, ou remonter à la surface du bain et se mélanger au gaz de couverture. Dans ce dernier cas, les produits de fission étant radioactifs, ils contribuent à une augmentation de l’activité dans le gaz. Cette augmentation d’activité peut être détectée par spectrométrie γ . En effet, les produits de fission gazeux (et notamment le xénon) émettent des rayonnements γ de haute énergie. Les ruptures de gaine peuvent être détectées par cette méthode en quelques minutes [4].

Si les produits de fission sont dissous dans le caloporteur, ils peuvent être détectés grâce à l’émission de neutrons retardés. Ces neutrons sont issus de la décroissance radioactive des produits de fission (notamment ^{87}Br et ^{137}I). Leur présence en dehors du cœur, dans le circuit du caloporteur est une indication de la présence de ces produits de fission et donc d’une rupture de gaine. Les détecteurs neutroniques dédiés à cette

application sont généralement placés à proximité des pompes du circuit primaire, juste en sortie du cœur du réacteur [4].

Localisation des ruptures de gaine

Lorsqu'une rupture de gaine est détectée, le réacteur est immédiatement arrêté. L'assemblage de combustible contenant la gaine ruptée doit être enlevé du cœur. Pour cela, il doit être préalablement localisé.

Cette localisation des ruptures de gaine repose sur le prélèvement de sodium à proximité des assemblages combustibles, suivi de son analyse pour la détection des neutrons retardés. Ceci est réalisé au moyen de 3 Modules de Localisation (voir figure 1.7), chacun étant capable de scanner 66 sous-assemblages de combustible. Le scan total du cœur et de ces 200 sous-assemblages prend environ 8h. Cependant, si la gaine ruptée n'est pas suffisamment ouverte, les produits de fission ne peuvent pas se solubiliser dans le caloporteur, et il faut alors relancer le réacteur nucléaire pour ouvrir légèrement la fissure.

1.2.3 Les améliorations souhaitées par l'exploitant

Les techniques d'analyse du sodium liquide présentées dans les paragraphes précédents sont efficaces et ont permis d'assurer la sécurité des centrales et des exploitants sur de nombreux RNR Na de par le monde. Cependant, afin d'améliorer encore la sûreté des futures centrales, les exploitants souhaitent compléter la gamme de techniques de détection qu'ils peuvent mettre en œuvre. Deux axes d'études sont privilégiés. D'une part, l'exploitant voudrait diversifier les techniques d'analyse mises à sa disposition. Cela lui permettrait de renforcer la redondance des systèmes de détection des situations incidentelles en s'appuyant sur des technologies différentes, et ainsi de diminuer les risques d'erreurs. D'autre part, l'amélioration des performances des techniques déjà mises en places sur les RNR Na est un point important : la détection des situations incidentelles pourrait être facilitée par un temps de réponse plus court, une sensibilité plus forte et une technologie moins difficile à mettre en œuvre.

L'analyse en continu de la pureté chimique du caloporteur permet de détecter le plus tôt possible toute situation incidentelle. Des techniques sont donc à l'étude pour permettre d'analyser, de façon plus rapide qu'avec les indicateurs de bouchage, la pureté du sodium liquide. Des sondes électrochimiques sont étudiées pour la détection de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène dans le caloporteur pour améliorer leurs performances et leur durée de vie [23] [35]. La mesure en temps réel des concentrations de ces éléments permettrait de pouvoir identifier des dérives éventuelles, et d'améliorer la compréhension des mécanismes chimiques mis en jeu dans le sodium liquide. C'est cette analyse en continu et en temps réel qui fait l'objet des recherches les plus intenses.

Par ailleurs, la détection et le suivi des concentrations en continu, en ligne, en temps réel et de façon non intrusive d'éléments tels que les produits de corrosion (fer, chrome, nickel...) ou les produits de fission (césium, strontium...), permettrait de mieux comprendre l'évolution des situations incidentelles décrites précédemment. Des techniques de spectroscopie optique, telles que la LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) et la CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) sont étudiées pour ces applications [39].

Les techniques analytiques sélectionnées devront avoir des limites de détection suffisamment basses pour permettre le suivi des concentrations en analyte dans le réacteur pendant son fonctionnement. Le retour d'expérience de Phénix et Superphénix permet

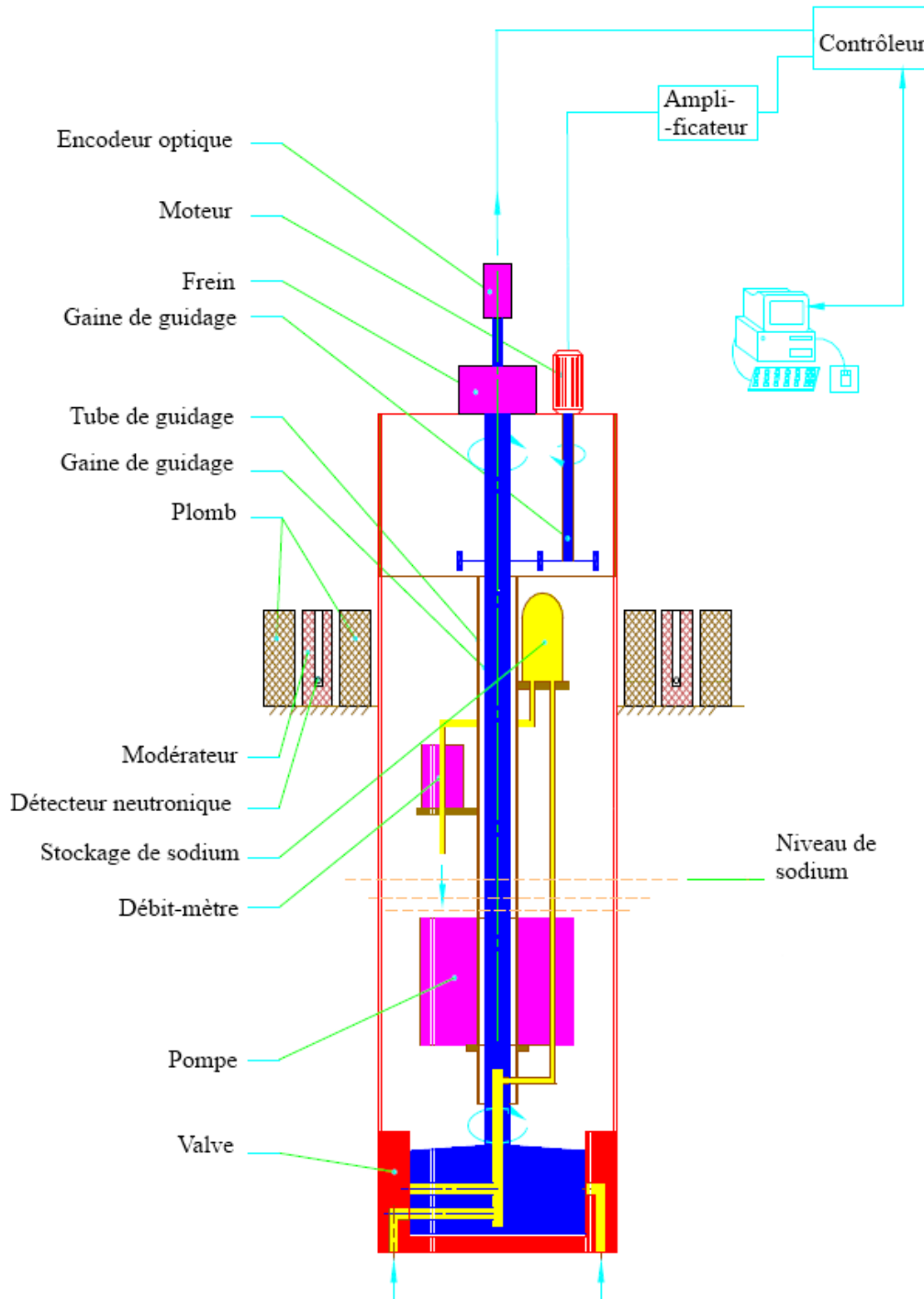


FIGURE 1.7 – Schéma de principe d'un module de localisation des ruptures de gaine [5].

de se faire une idée des performances qui devront être atteintes par ces techniques. La figure 1.8 présente l'évolution des concentrations en fer, chrome, manganèse et carbone dans le sodium primaire du réacteur Phénix au cours de son exploitation. Elle permet de se rendre compte de la fréquence des prélèvements et des analyses réalisées, qui est faible.

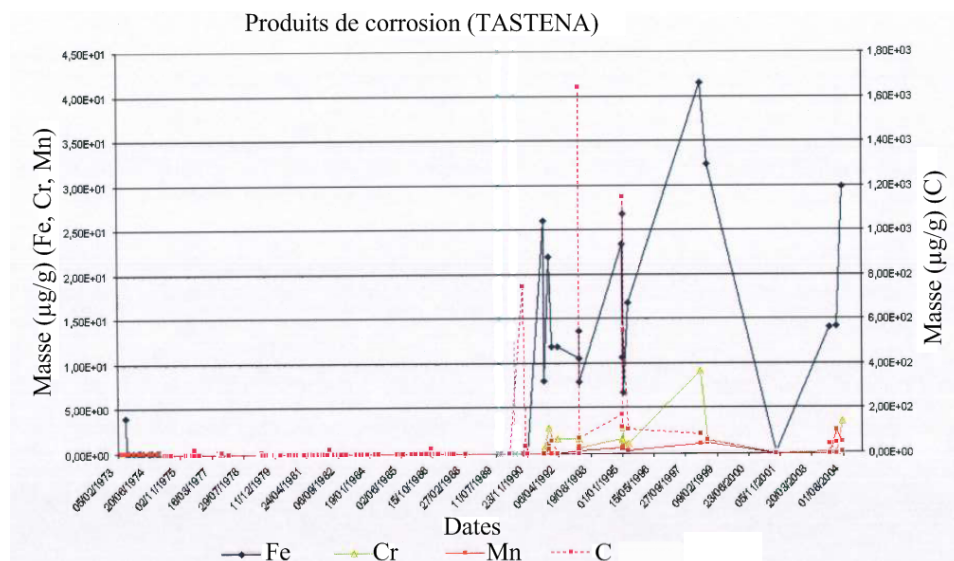


FIGURE 1.8 – Evolution de la concentration en fer, chrome, manganèse et carbone dans le sodium primaire au cours de l’exploitation de Phénix [6]. Les concentrations mesurées sont le résultats d’analyses selon le concept TASTENA (il s’agit d’un système permettant le prélèvement de sodium du circuit primaire lors des arrêts du réacteur, voir paragraphe 1.2.1).

Jusqu’en 1989, les concentrations de toutes ces impuretés étaient très basses (inférieures à 5 ppm massiques). Après 1990, en revanche, les concentrations mesurées sont plus importantes. Elles atteignent plus de 40 ppm massiques pour le fer en 1998, et plus de 1600 ppm massiques pour le carbone en 1993. Ces concentrations importantes peuvent être expliquées par une pollution des échantillons au moment de la préparation des analyses, ou bien peuvent être la conséquence de situations incidentelles survenues dans le réacteur (probablement une entrée d’oxygène dans le circuit primaire qui aura entraîné une corrosion accélérée du circuit, et la fuite d’une pompe du circuit primaire). Il en ressort donc que les techniques implantées sur le réacteur devront avoir des limites de détection inférieures à la ppm massique pour les produits de corrosion et le carbone.

A plus court terme, la détection de ces produits de corrosion pourrait être mise en œuvre dans les boucles d’essai de sodium, afin de suivre en continu la cinétique de corrosion (l’objectif de ces boucles d’essai est l’étude de la corrosion, notamment des aciers, en milieu sodium).

1.3 Conclusion

La production de l’énergie dans les centrales nucléaire repose sur la fission, induite par des neutrons, de matière fissile (^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu ou ^{241}Pu). Or, le seul élément fissile présent naturellement sur notre planète est ^{235}U . Il représente 0.7 % de la masse totale d’uranium terrestre. Cependant, il est possible de fabriquer de la matière fissile par capture neutronique sur des noyaux fertiles. Ce processus est mis en œuvre dans les surgénérateurs.

La surgénération requiert l’irradiation des noyaux fertiles avec des neutrons de forte

énergie cinétique, ou neutrons rapides, ce qui impose un certain nombre de contraintes sur le choix du fluide caloporteur. C'est le sodium qui est le meilleur candidat pour un tel fluide dans les réacteurs à neutrons rapides.

Dans le cadre du projet ASTRID, un réacteur à neutrons rapides et caloporteur sodium, de nouvelles techniques d'analyses sont à l'étude afin de compléter celles qui sont déjà mises en place sur les RNR Na existants. Ce programme de recherche vise à compléter et améliorer le système de surveillance de la pureté chimique du caloporteur, ainsi que celui de détection et de localisation des ruptures de gaine.

Les besoins identifiés concernent notamment des analyses en continu d'éléments tels que les produits de corrosion et les produits de fission afin de pouvoir identifier des dérives de leurs concentrations. La réduction des temps de réponse et l'amélioration de la sensibilité des techniques utilisées est également une piste de recherche. Par ailleurs, le développement de nouvelles techniques basées sur des technologies différentes de celles mises en place sur Phénix et Superphénix (indicateurs de bouchage, sondes électrochimiques, détection par diffusion gazeuse...) permettrait d'augmenter la redondance de l'instrumentation de sûreté du réacteur, et donc de diminuer les risques d'erreurs lors de l'interprétation des données.

Chapitre 2

Les techniques optiques d'analyse élémentaire

Introduction

Dans le cadre du projet ASTRID, un certain nombre de techniques d'analyse innovantes sont à l'étude pour compléter et améliorer le système de surveillance de la chimie du caloporteur sodium afin de pouvoir détecter des situations incidentelles (ruptures de gaine, fuites dans le générateur de vapeur... voir le chapitre 1), en identifiant des dérives de la concentration de certaines impuretés.

Les besoins identifiés portent principalement sur la réalisation d'analyses en ligne et en continu du caloporteur sodium. Les techniques de spectroscopie optique répondent à ces contraintes [39]. Elles permettent en outre de réaliser des analyses à distance.

Parmi ces techniques, la LIBS a été choisie comme technique d'analyse privilégiée. Elle a déjà été utilisée pour des applications nucléaires et bénéficie donc d'un retour d'expérience pour l'utilisation dans une centrale nucléaire [40]. C'est une technique d'analyse multi-élémentaire et sa sensibilité est a priori compatible avec les spécifications en matière de surveillance du caloporteur (limites de détection de l'ordre de la ppm massique¹ pour les produits de corrosion). Enfin, le laboratoire sollicité pour cette étude dispose d'une expérience importante sur l'application de la LIBS dans le domaine du nucléaire [41].

La première partie de ce chapitre présente le principe de cette technique d'analyse et ses principales caractéristiques.

Cependant, il existe d'autres techniques d'analyse élémentaire dont le principe est basé sur l'ablation laser et la spectroscopie d'émission optique. Parmi elles, cinq techniques présentent un intérêt particulier : l'ablation laser couplée à la fluorescence induite par laser, la LIBS à double impulsion, la LIBS résonante, la RELIBS et la LIBS-LEAF. Les résultats présentés dans la littérature suggèrent que leur sensibilité est meilleure que celle de la LIBS. La suite de ce chapitre présente le principe de ces techniques d'analyses et discute de leur sensibilité afin de sélectionner la plus prometteuse pour une étude expérimentale détaillée.

1. Dans tout ce chapitre, les concentrations sont données en ppm massiques.

2.1 La LIBS

2.1.1 Généralités

La *spectroscopie optique sur plasma produit par laser* (en anglais Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, ou LIBS) est une technique optique d'analyse multi-élémentaire qui permet d'étudier des échantillons aussi bien solides [42], liquides [43] ou gazeux [44] [45].

La technique repose sur la formation d'un plasma à partir de l'échantillon par *ablation laser*, c'est à dire focalisation d'une impulsion laser sur la surface de l'échantillon entraînant sa fusion locale, suivie par une vaporisation puis une ionisation de la matière éjectée. Ce plasma est composé d'espèces excitées (atomes, ions et électrons). Lorsqu'il se refroidit, les atomes et les ions, en se désexcitant, émettent des photons dont la longueur d'onde est caractéristique de leur état, c'est-à-dire des niveaux d'énergie sur lesquels ils se trouvent. La structure énergétique² des atomes et des ions étant caractéristique de chaque élément, la longueur d'onde d'un photon émis par un atome ou un ion qui se désexcite permet d'en connaître la nature.

En collectant la lumière émise par le plasma, et en l'analysant au moyen d'un spectromètre, il est donc possible de connaître la composition chimique élémentaire de l'échantillon.

La LIBS est une technique d'analyse tout optique qui ne nécessite aucun contact ou préparation de l'échantillon à analyser. Elle permet également d'obtenir des résultats rapidement (la durée des acquisitions est généralement de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes). C'est donc une méthode de choix pour réaliser des analyses en temps réel, à distance ou en environnement contraignant (hautes températures, hautes pressions, environnement radioactif).

2.1.2 Mécanismes

Ablation laser et excitation des espèces

L'ablation laser est un processus complexe. Il dépend de la longueur d'onde et de la durée de l'impulsion incidente, de la fluence (en J/cm^2) mais également de l'échantillon [46].

En LIBS, on utilise généralement des lasers impulsions délivrant des impulsions de quelques nanosecondes de durée. Dans ce cas, l'impulsion laser permet à la fois d'ablater l'échantillon et d'exciter les espèces éjectées de la surface. Les espèces émettrices sont donc produites à partir de l'échantillon suivant un processus qui peut être décrit en deux étapes.

Dans un premier temps, l'énergie de l'impulsion laser est focalisée sur la surface de l'échantillon. L'énergie absorbée par l'échantillon devient trop importante pour être dissipée par conduction thermique. Il s'ensuit une fusion localisée de la surface, suivie d'une vaporisation. Dans un second temps, les atomes sont éjectés de la surface. Ils continuent cependant d'interagir avec l'impulsion laser. L'énergie de cette dernière est absorbée par les électrons qui excitent puis ionisent ensuite les atomes par collisions. Le *plasma* est constitué de l'ensemble des atomes neutres, ions et électrons présents au dessus de la surface de l'échantillon.

2. La structure énergétique d'un atome est décrite par le nombre, ainsi que l'énergie de ces niveaux.

L'énergie des impulsions laser incidentes a un effet sur la quantité de matière ablatée. La masse maximale ablatée par le laser peut être estimée grâce à la formule [46]

$$M = \frac{E(1 - R(\lambda))}{C_p(T_b - T_0) + L_v} \quad (2.1)$$

où $R(\lambda)$ est la réflectivité de la surface à la longueur d'onde du faisceau laser incident, C_p est la chaleur spécifique de l'échantillon (en J/kg/K), T_b est la température d'ébullition (en K) et L_v la chaleur latente de vaporisation de l'échantillon (en J/kg), T_0 est la température ambiante (en K) et E est l'énergie de l'impulsion laser d'ablation (en J). D'après l'équation 2.1, plus l'énergie de l'impulsion laser est importante, plus la masse ablatée est grande. Il en résulte un plus grand nombre d'atomes émetteurs dans le plasma. En fait, l'équation 2.1 permet de calculer la limite haute de la masse ablatée par l'impulsion laser. En pratique, la masse ablatée est très inférieure à cette limite.

La longueur d'onde de l'impulsion laser a également un impact sur l'efficacité de l'ablation laser. En effet, l'absorption des photons incidents par les matériaux dépend de leur longueur d'onde. Cette absorption est prise en compte dans l'équation 2.1 par le facteur $1 - R(\lambda)$. Ainsi, l'ablation laser est plus efficace sur les solutions aqueuses lorsque l'impulsion laser a une longueur d'onde dans l'IR [47]. En revanche, les métaux (cuivre, aluminium, acier, sodium) absorbent mieux les radiations dans l'UV. Cette dépendance de l'absorption des matériaux en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente est la source des *effets de matrice*. Ceux-ci se manifestent par la variation de l'intensité de la raie d'un élément, à concentration identique, dans des matrices différentes dont l'absorption à la longueur d'onde du laser est variable, ce qui entraîne des variations de la quantité de matière ablatée et de la température du plasma.

Emission de lumière

Lorsque l'impulsion laser s'éteint, il n'y a plus d'apport d'énergie au plasma et ce dernier commence à se refroidir et à se dilater. La température du plasma à la fin de l'ablation laser peut atteindre des températures aussi élevées que 140000 K [48]. Elle évolue ensuite, d'abord rapidement, puis de façon plus lente, jusqu'à atteindre des températures de l'ordre 5000 K après quelques μs .

Au cours de ce refroidissement, les ions et les électrons se recombinent en émettant de la lumière (émission continue). Les électrons émettent un rayonnement de freinage, ou *Bremsstrahlung*³, non résolu spectralement, sur tout le spectre UV-visible. Les atomes et les ions perdent de l'énergie en émettant des photons dont la longueur d'onde est caractéristique de la transition énergétique qu'ils ont empruntée. Les niveaux d'énergie étant une caractéristique de chaque élément, à la manière des empreintes digitales pour les êtres humains, la connaissance de la longueur d'onde émise permet de déterminer quel élément en est à l'origine. Pour déterminer la composition du plasma, il 'suffit' donc d'analyser la lumière qu'il émet.

Le plasma est un objet éphémère. Son refroidissement et son extinction sont donc des phénomènes transitoires. Il en résulte que la désexcitation des ions, des électrons

3. Lorsqu'un électron arrive à proximité d'un atome neutre ou d'un ion, le champ électromagnétique de ce dernier modifie la trajectoire de l'électron. Cette modification de trajectoire est associée à une modification de l'énergie de l'électron et s'accompagne de l'émission d'un photon. La longueur d'onde de ce photon dépend de l'énergie échangée avec l'électron, qui dépend elle-même d'un grand nombre de paramètres (distance électron-atome, charge de l'ion...).

et des atomes ne dominent pas l'émission du plasma au même moment [45]. Pendant les premières centaines de ns après la formation du plasma, c'est le continuum qui domine l'émission. Le rayonnement de freinage des électrons et les recombinaisons radiatives constituent un continuum très intense sur tout le spectre, et masquent l'émission des raies ioniques et atomiques. L'émission des ions est intense pendant les quelques premières μs après la formation du plasma. Comme les atomes, ils émettent un signal de raies. Puis, jusqu'à quelques 10 μs , c'est l'émission des atomes qui domine. Enfin, si les atomes dans le plasma peuvent se combiner pour former des molécules, celles-ci seront les dernières à émettre un signal de bande jusqu'à une centaine de μs après la formation du plasma.

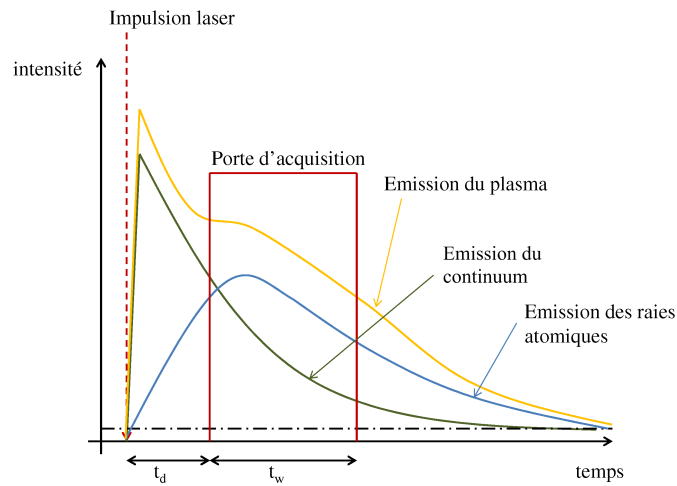


FIGURE 2.1 – Schéma représentant l'évolution temporelle de l'émission du continuum et des atomes dans un plasma produit par laser. Une porte d'acquisition LIBS typique est matérialisée.

Notons que les échelles de temps mentionnées ci-dessus dépendent fortement de la nature de l'échantillon étudié (et notamment de son efficacité d'absorption à la longueur d'onde du laser), ainsi que de la fluence d'ablation. En effet, pour un diamètre de faisceau constant, plus la fluence est forte, plus la température initiale du plasma est grande, et plus le processus de désexcitation sera long.

En LIBS, le signal d'intérêt est celui émis par les atomes neutres, et éventuellement celui des ions. Ce signal est généralement enregistré grâce à un détecteur *déclenché*. Cela signifie que la détection peut être retardée par rapport à la formation du plasma, afin de s'affranchir de l'émission intense du continuum. Le retard à l'acquisition, ainsi que la durée d'acquisition doivent être optimisés en fonction des objectifs et des applications propres à chaque étude [49].

La figure 2.1 présente l'évolution temporelle de l'émission du plasma : celle du continuum (Bremsstrahlung et recombinaisons radiatives), et celle des atomes. Une porte typique d'acquisition au cours de laquelle l'émission du plasma est intégrée sur le détecteur est représentée. t_d représente le retard à l'acquisition, et t_w la durée de l'acquisition.

2.1.3 Montage expérimental

Le schéma de principe d'un montage expérimental de LIBS est présenté sur la figure 2.2. Un tel montage comporte toujours un laser d'ablation impulsif. La durée des impulsions peut varier de quelques femtosecondes (fs) à quelques centaines de μs suivant les applications considérées [50] [51] [52]. Le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon (dans le cas d'un échantillon solide). Le plasma est généré au-dessus de la surface. La lumière qu'il émet est collectée, généralement en utilisant une fibre optique, et envoyée dans un spectromètre couplé à un détecteur.

Les spectromètres utilisés sont souvent des *spectromètres à Echelle* car ils permettent d'observer des spectres sur toute la gamme UV-visible. Cela est intéressant et facilite l'interprétation des spectres lorsque les études menées sont des analyses multi-élémentaires, ou que les éléments d'intérêt présentent un grand nombre de raies. Cependant, des monochromateurs peuvent également être utilisés (voir paragraphe 3.1.3). Les monochromateurs sont des spectromètres qui ne permettent l'observation que d'une fenêtre spectrale réduite (de l'ordre d'une dizaine de nm à une centaine de nm en fonction de la focale et du réseau de diffraction utilisé). Leur pouvoir de résolution peut être plus fort que ceux des spectromètres à Echelle. Par ailleurs, leur luminosité, et donc leur sensibilité, est également plus forte. Le choix du spectromètre dépend de l'application. Si l'on cherche à observer une raie de longueur d'onde connue et de faible intensité, on privilégiera l'utilisation d'un monochromateur. En revanche, si l'on cherche à réaliser une analyse qualitative de la composition d'un échantillon en identifiant les principaux éléments qui le composent, on utilisera plutôt un spectromètre à Echelle.

Il existe deux types de détecteurs utilisés en LIBS. D'une part les détecteurs permettant d'observer l'évolution temporelle du signal (détecteur ponctuel de type photomultiplicateur), et d'autre part les détecteurs qui permettent d'enregistrer des spectres en longueur d'onde. Ces derniers sont des détecteurs multi-canaux de type caméra ou caméra intensifiée. Ils sont généralement moins sensibles que les détecteurs ponctuels et nécessitent l'intégration du signal sur une certaine durée, ce qui limite leur résolution temporelle. Comme dans le cas des spectromètres, le choix du détecteur dépend de l'application envisagée.

Dans le cas des analyses d'échantillons solides, généralement, le faisceau laser d'ablation est dirigé en incidence normale sur la surface. Puisque l'ablation laser creuse la surface de l'échantillon, des systèmes micro-contrôlés de déplacement sont mis en place afin que chaque impulsion laser ablate une zone fraîche de la surface de l'échantillon. En revanche, pour l'analyse de liquide, et notamment de solutions, la surface est renouvelée en temps réel (plus ou moins rapidement selon la viscosité du liquide). Il est donc possible d'accumuler un grand nombre de tirs laser sans avoir besoin de déplacer l'échantillon, ce qui permet d'améliorer le rapport signal sur bruit de la raie de l'analyte étudié. Cependant, afin de minimiser les turbulences (perturbations de la surface, bulles, ondes de choc) qui peuvent avoir des effets importants lorsque la profondeur de champ du système de focalisation du laser est courte et dépendent de la fluence d'ablation ainsi que de la longueur d'onde de l'impulsion d'ablation, on préfère souvent analyser un jet continu du liquide [43].

Notons également que des systèmes d'analyse LIBS sont actuellement commercialisés, aussi bien pour l'analyse de solide que de liquide ou de gaz (aérosols) en laboratoire, mais également des instruments portatifs qui peuvent être emportés pour des analyses sur le terrain [53], [54] [55] [56].

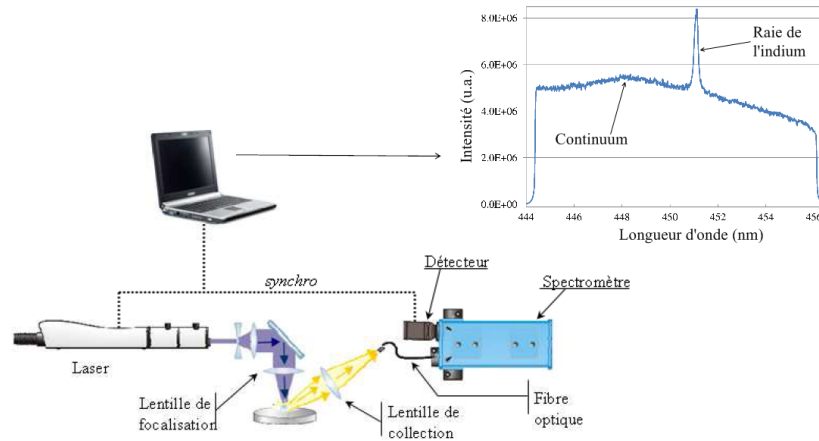


FIGURE 2.2 – Schéma d'un montage expérimental typique de LIBS pour l'analyse d'un échantillon solide. Dans ce cas, le spectromètre utilisé est un monochromateur couplé à une caméra intensifiée. Le spectre présenté sur cette figure correspond à la détection de l'indium dans le sodium liquide en LIBS.

2.1.4 Sensibilité de la technique

La LIBS permet de réaliser des analyses aussi bien qualitatives que quantitatives. Dans le premier cas, l'opérateur s'intéresse uniquement à la nature des éléments présents dans l'échantillon⁴, alors que dans le second cas, il veut également connaître leur concentration. La détermination de la concentration d'un élément à partir de son signal LIBS passe par le tracé de *droites d'étalonnage*. Cependant, en raison des effets de matrice (voir le paragraphe 2.1.2), ainsi que des spécificités de chaque montage expérimental, des droites d'étalonnage doivent être tracées pour chaque matrice et chaque montage. Ces droites permettent en outre de calculer des limites de détection LdD ou de quantification LdQ , qui sont de bons critères pour quantifier la sensibilité de la technique (voir paragraphe 3.3.3). Le tableau 2.1 présente une liste de limites de détection obtenues en LIBS pour différents éléments d'intérêt de cette étude (les produits de corrosion) dans des matrices variées.

Comme on peut le voir dans le tableau 2.1, les limites de détection obtenues en LIBS pour un même élément peuvent différer d'un ou deux ordres de grandeur. Elles dépendent fortement du montage expérimental utilisé : le choix du spectromètre et du détecteur, mais également les paramètres du laser d'ablation (longueur d'onde, durée d'impulsion, fluence), des paramètres d'acquisition (délai et durée de la porte d'acquisition) et de la nature de l'échantillon. Ceci explique notamment les écarts observés sur les limites de détection du fer et du nickel obtenues sur des matrices identiques d'aluminium.

Il est plus aisé d'obtenir une faible limite de détection pour des analyses sur des liquides ou des aérosols car il est possible dans ce cas d'accumuler le signal émis par un grand nombre de plasmas (jusqu'à plusieurs milliers). Cette accumulation est un moyen efficace pour faire ressortir le signal de la raie de l'analyte du bruit du continuum.

4. Dans le cas d'analyses qualitatives, l'opérateur peut chercher à identifier les éléments majoritaires présents dans l'échantillon, ou bien à identifier le type de matériau (parmi des alliages par exemple) en comparant la proportion relative des éléments qu'il contient.

Elément	Matrice	<i>LdD</i>	Réf.
Fe	Peinture	120 ppm	[57]
	Alliage d'Al	10 ppm	[42]
	Alliage d'Al	85 ppm	[58]
Ni	Solution aqueuse	36 ppm	[59]
	Peinture	1 ppm	[57]
	Aciers	25 ppm	[60]
Cr	Solution aqueuse	0.1 ppm	[61]
	Aciers	8 ppm	[60]
	Peinture	4 ppm	[57]

TABLE 2.1 – Limites de détection du fer, du nickel et du chrome présentées dans la littérature pour l'analyse LIBS de différents échantillons.

Elle présente cependant l'inconvénient d'allonger les temps de mesure, et ne peut pas être utilisée aussi facilement sur des échantillons solides en raison de l'ablation de matière qui creuse la surface de l'échantillon. Ceci peut expliquer en partie les deux ordres de grandeurs observés sur les limites de détection du chrome dans une solution aqueuse et dans des aciers, présentées dans le tableau 2.1. Notons que dans le cas de la détection du nickel, c'est la tendance inverse qui est observée. Cependant, les conditions expérimentales des trois études présentées ici étaient très différentes, notamment en ce qui concerne les paramètres du laser (longueur d'onde et fluence).

2.1.5 Application de la LIBS à l'analyse du sodium liquides

Un certain nombre d'études ont déjà été menées pour déterminer les performances de la LIBS pour l'analyse de métaux liquides. Ainsi, le nickel a été observé dans l'alliage plomb-bismuth liquide pour l'application au contrôle du caloporteur dans les réacteurs à neutrons rapides (voir chapitre 1) [62], des traces de chrome, magnésium et zinc ont été détectées dans un alliage d'aluminium liquide [63] et des analyses ont été réalisées sur des aciers liquides (au cours de leur processus de fabrication) pour la détection de métaux alcalins [64]. Cependant, aucune n'avait pour objectif la détection et la quantification d'impuretés en traces dans le sodium liquide.

L'analyse de métaux liquides, et notamment du sodium, impose un certain nombre de contraintes sur la configuration expérimentale envisagée. En effet, il a été mentionné dans le paragraphe 2.1.3 que les analyses LIBS sur les liquides sont plus performantes lorsqu'elles sont réalisées sur des jets de liquide, puisque cela permet de minimiser les turbulences sur la surface dues notamment aux ondes de choc, et donc d'améliorer la répétabilité tir-à-tir de la technique. Cependant, dans le cas des métaux liquides, et du sodium en particulier, en raison de la température des échantillons et de leur réactivité chimique, la mise en place d'un jet est beaucoup plus complexe que pour les solutions aqueuses (par exemple) du fait du confinement nécessaire du sodium. On travaillera donc sur un échantillon statique confiné dans un 'four' hermétique sous atmosphère inerte. Dans le cas du sodium, travailler en atmosphère inerte implique l'absence dans le gaz de toute trace d'oxygène, d'hydrogène, de vapeur d'eau et de carbone sous quelque forme de ce soit (voir paragraphe 1.1.2). L'utilisation d'argon ultra-pur permet de réunir

ces conditions tout en étant représentatif du gaz de couverture utilisé dans les réacteurs à neutrons rapides.

Par ailleurs, le sodium est un métal qui absorbe efficacement les radiations dans l'UV. En travaillant avec un laser de type Nd :YAG quadruplé à 266 nm, il est donc possible d'obtenir une ablation laser efficace de l'échantillon avec un faible éclairement (de l'ordre de quelques GW/cm²).

L'objectif de l'étude est la détection de traces d'éléments identifiés *a priori* dans le sodium liquide. L'opérateur peut donc déterminer *a priori*, avec l'aide des bases spectroscopiques [15] [17], la gamme spectrale dans laquelle il devra travailler. Ainsi, on a intérêt à choisir un système de détection ayant une sensibilité importante. Un monochromateur de relativement courte focale (inférieure à 1 m) et donc une grande étendue géométrique, utilisant un réseau très dispersif (ayant plus de 2000 traits/mm) et couplé à une caméra intensifiée permet de réunir ces conditions.

Pour la détection de traces dans le sodium liquide pour la surveillance du caloporteur des RNR Na, les limites de détection à atteindre sont relativement basses : inférieure à la ppm pour l'oxygène par exemple (voir paragraphe 1.2.3). En revanche, dans le cas des produits de corrosion (fer, chrome, nickel...), aucune spécification précise n'est donnée. Dans ce cas, l'objectif est en fait de surveiller l'évolution de la concentration de ces impuretés dans le caloporteur afin de pouvoir identifier des dérives éventuelles. Le retour d'expérience du réacteur Phénix permet de connaître les ordres de grandeur de ces concentrations [6] (voir paragraphe 1.2.3). En fonctionnement 'normal', la concentrations en produits de corrosion est très faible dans le circuit primaire. Afin de pouvoir en surveiller l'évolution, la technique d'analyse mise en œuvre doit avoir une limite de détection inférieure aux concentrations observées, c'est-à-dire inférieure à la ppm. Les limites de détection obtenues en LIBS sont généralement de l'ordre de la ppm ou supérieures pour les éléments les plus sensibles (voir tableau 2.1). On voit donc que la sensibilité de cette technique pourrait être adaptée à l'application à la détection des produits de corrosion dans le sodium liquide à des concentrations de l'ordre de la ppm. En revanche, la détection des produits de fission par cette technique à des concentrations sub-ppb paraît irréaliste.

Il existe cependant un certain nombre de techniques optiques d'analyse élémentaire, qui sont basées, comme la LIBS, sur l'ablation laser et la spectrométrie d'émission optique et conservent donc l'avantage de pouvoir réaliser des analyses à distance et en continu, et dont les sensibilités rapportées dans la littérature sont meilleures que celles de la LIBS.

La suite de ce chapitre présente cinq techniques d'analyse élémentaire basées sur l'ablation laser et la spectrométrie d'émission optique. Un intérêt tout particulier a été porté à la quantification des gains en termes de limite de détection par rapport à la LIBS.

2.2 L'ablation laser couplée à la fluorescence induite par laser

2.2.1 Principe

L'ablation laser couplée à la fluorescence induite par laser, ou LA-LIF (pour Laser Ablation coupled to Laser Induced Fluorescence), est une technique à deux impulsions laser dérivée de la LIBS, dans laquelle les atomes de l'analyte dans le plasma produit

par la première impulsion laser sont excités sélectivement par la seconde impulsion accordée sur une de ses transitions d'absorption. Un signal de fluorescence est ensuite détecté.

L'ablation laser couplée à la fluorescence induite par laser a été présentée pour la première fois en 1979 par Measures et Kwong sous le nom de TABLASER [65], pour *Trace (Element) Analyser Based on Laser Ablation and Selectively Excited Radiation*.

De nombreuses études ont été menées en LA-LIF, sur tous types de matrices (solides, liquides ou gaz), pour détecter différents éléments (généralement des métaux lourds). Le plomb, notamment, a été très étudié et les résultats obtenus pour cet analyte dans un grand nombre de matrices permettent d'appréhender les performances de la technique (voir paragraphe 2.2.5) [8] [66] [67] [68] [69] [70] [71].

2.2.2 Paramètres expérimentaux et mécanismes

En LA-LIF, la première impulsion laser sert à générer une vapeur atomique, issue de la désexcitation du plasma LIBS. Après un certain délai Δt , une seconde impulsion accordée en longueur d'onde sur une transition d'absorption de l'analyte est envoyée de façon à exciter un nombre maximum d'atomes d'analyte. Le principe de la technique est schématisé sur la figure 2.3.

Trois paramètres importants, mentionnés sur la figure 2.3, influent de façon significative sur le signal de fluorescence émis.

- **L'énergie d'ablation** E_{abl} permet de contrôler la masse de l'échantillon ablatée (voir équation 2.1). Elle influe donc sur le volume du plasma, mais également sur sa température. Plus cette énergie d'ablation est importante, plus le plasma est volumineux et chaud, et plus il mettra de temps à se refroidir et à disparaître.
- **Le délai entre les impulsions** Δt a également une influence importante sur le signal émis. En effet, pour que l'excitation résonante soit la plus efficace possible, il faut qu'à l'instant où le faisceau laser d'excitation vient sonder le plasma, une forte proportion d'atomes d'analyte soient dans le niveau inférieur de la transition considérée. Généralement, ce niveau inférieur est le niveau fondamental. Or la population des niveaux d'énergie de l'atome dépend de la température du plasma (équilibre de Boltzmann) : plus la température est forte, plus les niveaux excités sont peuplés, ce qui implique que le niveau fondamental est peu peuplé. Au moment où le plasma est sondé, il faut donc que sa température soit relativement basse. On parle alors plutôt de *vapeur atomique* car la température du plasma et sa densité électronique évoluent dans le même sens, et les électrons et les ions se sont alors recombinés (Δt et E_{abl} sont donc corrélés). Cependant, le délai ne doit pas non plus être trop long car l'expansion de la vapeur entraîne sa dilution. Le nombre d'atomes d'analyte présents dans la zone d'interaction avec le faisceau laser d'excitation diminue lorsque le délai devient trop grand, ce qui implique un signal de fluorescence plus faible.
- **L'énergie de l'impulsion d'excitation** E_{exc} influe sur le nombre d'atomes d'analyte excités. Idéalement, le maximum d'atomes d'analyte présents dans la vapeur atomique au moment où elle est sondée doivent être excités. La figure 2.4 présente l'évolution théorique de l'intensité du signal de fluorescence en fonction de l'énergie de l'impulsion d'excitation. On note l'existence de deux régimes : un régime linéaire pour les impulsions laser de faible énergie, et un régime saturé pour les impulsions laser de forte énergie. La saturation a lieu lorsque le nombre maxi-

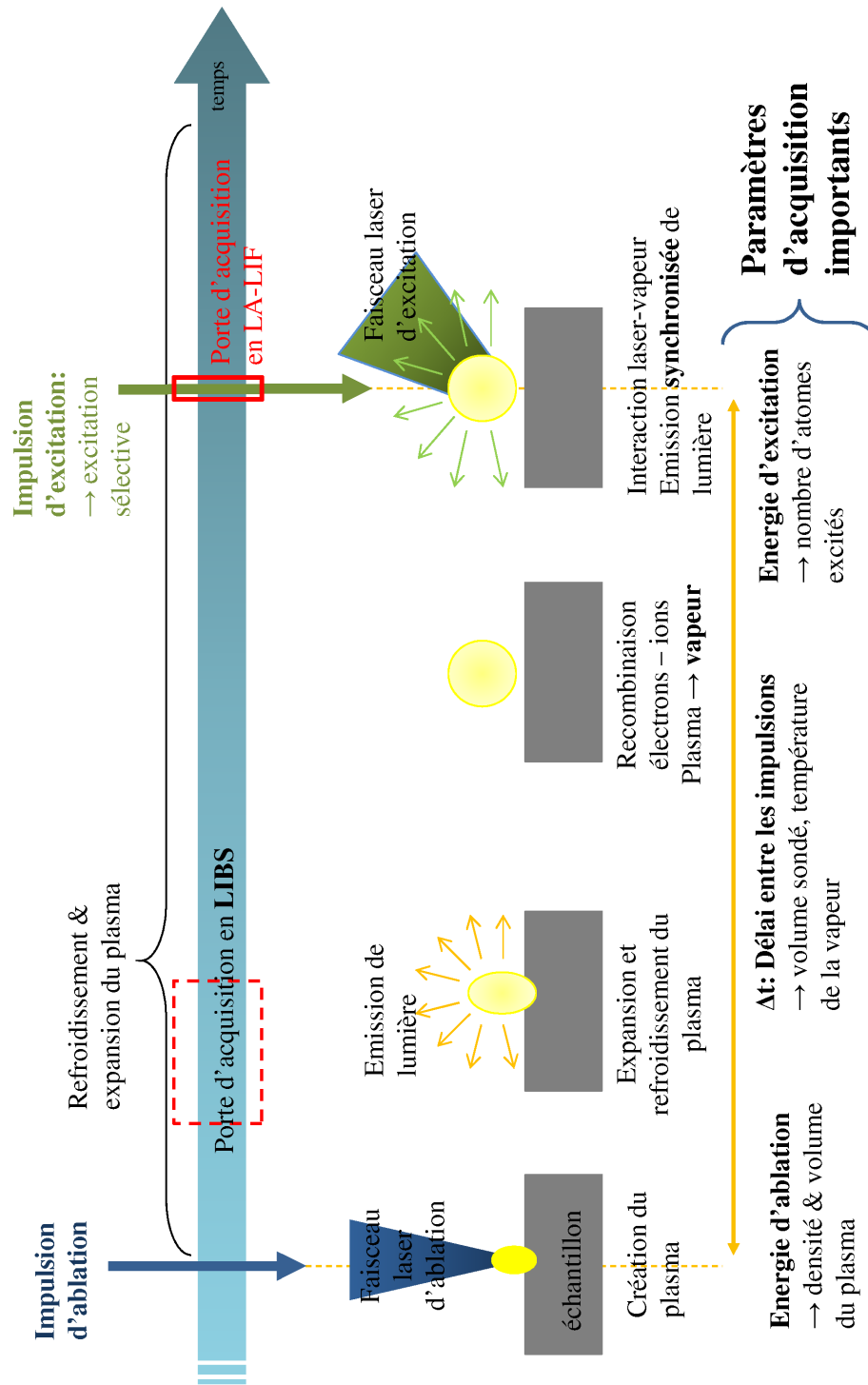


FIGURE 2.3 – Schéma de principe de la technique LA-LIF. Le déroulement temporel des évènements est précisé, ainsi que les différents paramètres importants.

mum d'atomes présents dans le volume d'interaction est excité par le pompage laser. Travailler avec une transition optiquement saturée permet de s'affranchir au maximum des effets des fluctuations de l'énergie de l'impulsion d'excitation. De plus, les transitions saturées sont transparentes vis-à-vis de l'auto-absorption. En effet, l'auto-absorption est un phénomène qui apparait lorsque des atomes d'analyte en périphérie de la zone d'interaction, et donc non excités par l'impulsion laser, absorbent les photons de fluorescence émis par les atomes au cœur du volume d'interaction. Il en résulte une diminution de l'intensité du signal détecté. Cet effet peut se faire sévèrement sentir lorsque la direction du faisceau laser d'excitation n'est pas colinéaire à celle de la collecte du signal émis.

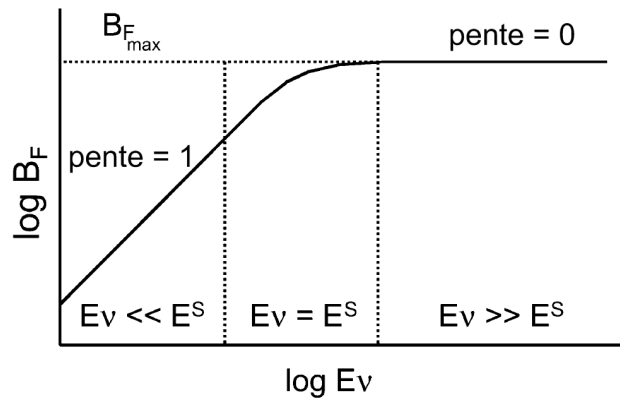


FIGURE 2.4 – Courbe de saturation idéale en LIF [7]. B_F représente le signal et E_v l'énergie d'excitation.

Par ailleurs, la fluorescence est un processus rapide qui est synchronisé avec l'impulsion d'excitation. La porte d'acquisition doit donc être synchronisée avec cette dernière.

2.2.3 Les différentes transitions énergétiques possibles en LA-LIF

Plusieurs types de transitions fluorescentes ont été étudiées dans la littérature. Puisque la structure énergétique est une caractéristique de l'atome, le choix d'un analyte conditionne le type de transition utilisée. Il en existe 5 grandes familles [72] qui peuvent chacune être sujettes à des variations. Toutes les transitions possibles sont schématisées sur la figure 2.5.

La *fluorescence résonante* correspond à une transition qui implique le niveau fondamental, et dont les chemins d'excitation et de désexcitation sont identiques. La longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde de fluorescence émise sont donc égales : $\lambda_{exc} = \lambda_{flu}$.

La *fluorescence de transition directe* correspond à une transition dont le niveau supérieur est impliqué à la fois dans l'excitation et la désexcitation. Cependant, les niveaux inférieurs sont différents pour les deux chemins. On a donc $\lambda_{exc} \neq \lambda_{flu}$. En revanche, lorsque les niveaux supérieurs sont différents pour l'excitation et la désexcitation, on parle de *fluorescence avec excitation par étape*.

Lorsque l'espèce excitée n'est pas celle qui émet le signal de fluorescence, on parle de *fluorescence sensibilisée*. L'espèce excitée, ou donneuse, transmet son énergie par

collisions à une autre espèce qui se désexcite ensuite en émettant le signal de fluorescence.

Enfin, lorsque l'atome d'analyte absorbe simultanément au moins deux photons, on parle de *fluorescence multiphotonique*. Ce type de fluorescence peut apparaître lorsque l'excitation est réalisée au moyen d'un faisceau laser très intense. Il s'agit d'un phénomène non linéaire.

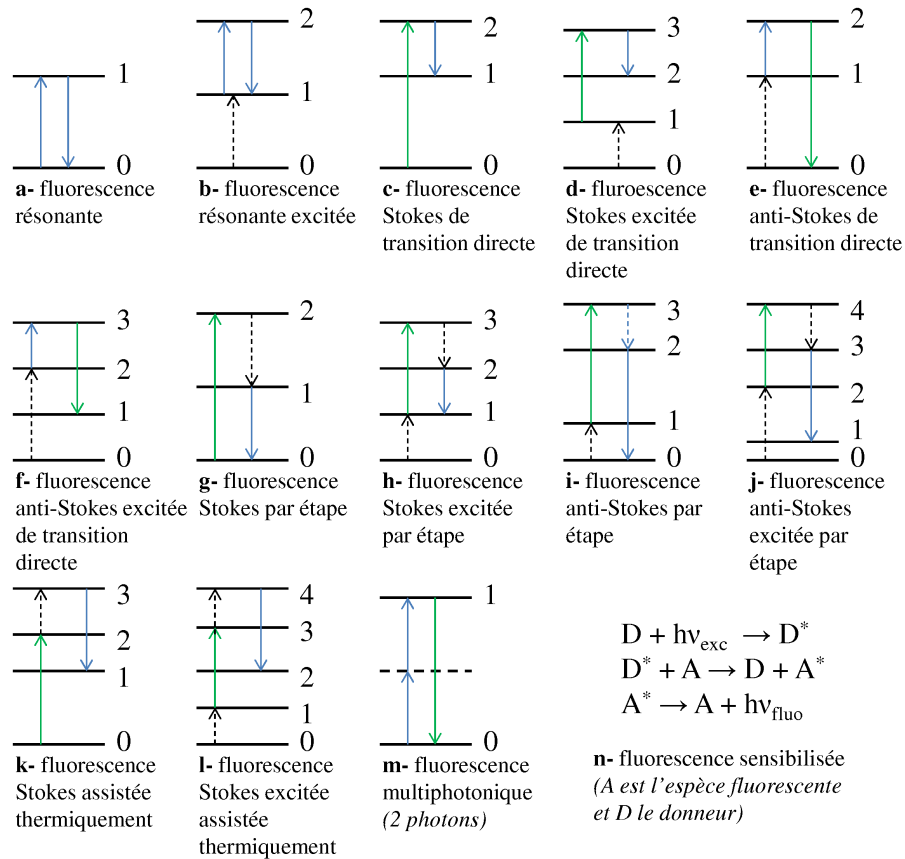


FIGURE 2.5 – Schéma des différentes transitions fluorescentes possibles. Les transitions matérialisées par des flèches en pointillés correspondent à des transitions par collisions.

Ces différents types de fluorescence peuvent encore subir des distinctions. En effet, si l'énergie d'excitation est supérieure à l'énergie émise par la fluorescence, on parle de *fluorescence Stokes*, et de *fluorescence anti-Stokes* dans le cas contraire. Par ailleurs, si tous les niveaux impliqués dans la transition sont des niveaux excités de l'espèce, on parle de *fluorescence excitée*.

Enfin, si la transition nécessite une étape d'excitation collisionnelle à la suite de l'excitation radiative par le laser de pompe, on parle de *fluorescence assistée thermiquement*.

En fluorescence induite par laser, on a tendance à vouloir éviter de travailler avec les transitions de fluorescence résonante, parce qu'il est alors impossible de séparer les éventuelles réflexions et diffusions du faisceau laser d'excitation de l'émission de fluorescence. Par ailleurs, la fluorescence sensibilisée ne présente pas d'intérêt puisqu'en LA-LIF, l'excitation est obtenue grâce à un faisceau laser accordable, qui permet

virtuellement d'atteindre toutes les longueurs d'onde d'intérêt. Enfin, on préférera travailler avec une transition fluorescente dont le niveau inférieur correspond au niveau fondamental, ou à un niveau métastable proche du fondamental.

Pour un analyte donné, il est possible de déterminer *a priori* les transitions fluorescentes possibles exploitables en LIF. Généralement, on cherche en priorité à travailler en fluorescence Stokes de transition directe, car c'est le cas le plus simple.

La première contrainte sur le choix de la transition fluorescente repose sur les règles de sélection des transitions d'énergie. Une transition est autorisée si et seulement si la différence de moment cinétique résultant J est $\Delta J \in \{-1; 0; 1\}$. Le moment cinétique résultant d'un niveau d'énergie est lié à son degré de dégénérescence g : $g = 2J + 1$. Il faut qu'aussi bien la transition d'excitation que celle de fluorescence soient autorisées par les règles de sélection.

De plus, pour qu'une transition fluorescente soit exploitable en LA-LIF, il faut que les coefficients d'Einstein des transitions d'excitation A_{exc} et de fluorescence A_{flu} soient les plus importants possibles, c'est-à-dire de l'ordre de quelques 10^8 s^{-1} , ce qui correspond à de fortes probabilités d'absorption et de désexcitation par fluorescence. Ceci permet à la fois une excitation laser efficace, et une émission de fluorescence non négligeable. Dans le cas d'une transition directe, le cas idéal correspond à $A_{exc} \leq A_{flu}$.

2.2.4 Montage expérimental

Différents montages de LA-LIF sont présentés dans la littérature, notamment pour la détection du plomb en LA-LIF [8] [66] [67] [68] [69] [70]. On note l'utilisation presque systématique des lasers Nd :YAG comme source de l'impulsion d'ablation. Les lasers générant les impulsions d'excitation sont des lasers accordables : des lasers à colorant, ou des O.P.O (Oscillateur Paramétrique Optique). Pour atteindre la longueur d'onde d'excitation choisie, ils doivent souvent être doublés en fréquence, ce qui conduit à une énergie par impulsion assez faible (de l'ordre de quelques μJ).

Un schéma d'un montage de LA-LIF est présenté à titre d'exemple sur la Figure 2.6.

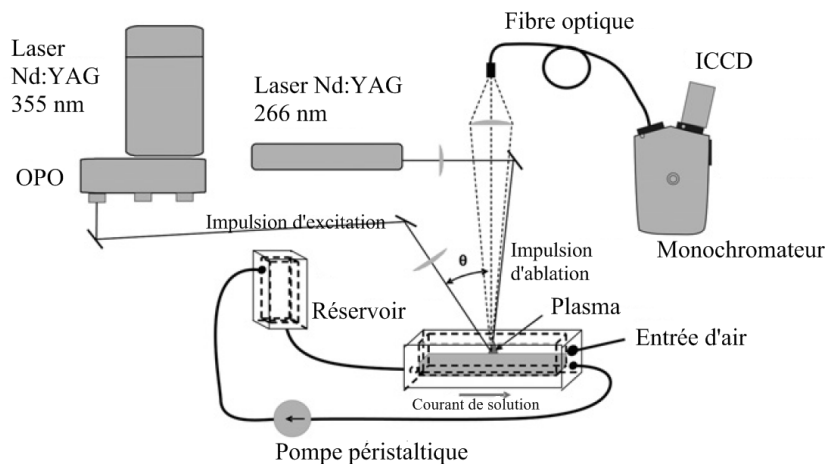


FIGURE 2.6 – Montage utilisé en LA-LIF dans le cas d'une analyse de liquide [8].

Dans un montage de LA-LIF, les deux faisceaux laser peuvent être colinéaires, orthogonaux, ou plus généralement, les directions des deux faisceaux lasers peuvent

être inclinées d'un angle $\theta \in [0, 90^\circ]$. Aucune étude sur l'effet de cet angle sur les performances analytiques de la LA-LIF n'a été recensée. En revanche, la configuration en montage incliné possède l'inconvénient de n'être pas facile à régler et d'être sensible à l'auto-absorption.

2.2.5 Sensibilité de la technique

Le Tableau 2.2 résume les résultats de mesures en LA-LIF sur le plomb, le fer, le chrome et l'uranium dans des matrices variées, réalisées par différentes équipes, ainsi que les gains obtenus en termes de limites de détection par rapport à la LIBS. On note une grande variété de délais optimaux entre les impulsions, et singulièrement pour la détection du plomb dans l'eau, trois études ont été menées [8] [68] [73] et obtiennent des valeurs très différentes de ce délai et de la limite de détection dont les valeurs s'étalent sur deux ordres de grandeurs.

Les gains en termes de limites de détection obtenus en LA-LIF par rapport à la LIBS dans le cas d'analyses du plomb dans différentes matrices vont d'un facteur 20 à un facteur 1500. Ils sont difficilement comparables entre eux car ils dépendent d'un grand nombre de paramètres qui ne sont pas toujours précisés dans la littérature, par exemple les fluences d'ablation et d'excitation et le volume du plasma ou de la vapeur sondé par l'impulsion d'excitation. Des différences peuvent également être dues à des effets de matrice lorsque les échantillons étudiés sont de nature différente.

Les gains obtenus en termes de limite de détection en LA-LIF par rapport à la LIBS sont très encourageants. Ils sont globalement d'un ou deux ordres de grandeur.

On verra dans le chapitre 3 que la limite de détection dépend aussi bien de l'intensité du signal émis à une concentration donnée (pente de la droite d'étalonnage) que du bruit du fond sous la raie étudié. Ce bruit dépend notamment de l'intensité du continuum dans la zone spectrale considérée : plus elle est importante, plus le bruit est élevé. Ainsi, travailler à délai entre les impulsions long présente deux avantages : la population du fondamental sera importante, ce qui permettra d'exciter un grand nombre d'atomes dans la transition fluorescente, et l'intensité du fond, de même que son bruit, sera faible, ce qui permettra d'obtenir un fort rapport signal sur bruit et donc une limite de détection faible (voir paragraphe 3.3.3).

La LA-LIF paraît donc très prometteuse. Un gain d'un à deux ordres de grandeur en termes de limite de détection peut être espéré (voir tableau 2.2). De plus, pour un même élément, il peut exister plusieurs transitions résonantes possibles pour la fluorescence induite par laser ; ce qui permet d'espérer trouver, pour tous les éléments d'intérêt pour cette étude, une transition bien adaptée. Cela implique deux conditions, l'une sur la longueur d'onde d'excitation de la transition, et l'autre sur celle de l'émission de fluorescence. D'une part, la longueur d'onde d'excitation doit être éloignée de toutes les raies d'absorption de la matrice sodium, afin de ne pas risquer d'exciter les atomes de la matrice, ce qui impliquerait une perte d'efficacité d'excitation des atomes d'analyte. D'autre part, la longueur d'onde d'émission de fluorescence doit être éloignée de toutes celles des raies d'absorption du sodium, afin que les atomes de la matrice ne soient pas en mesure d'absorber le signal de fluorescence émis par les atomes d'analyte, ainsi que de ces raies d'émission afin d'éviter les interférences spectrales.

Références	Echantillons et analytes	Délai entre les impulsions	Gains LdD
[8]	Analytes : Pb, Fe Matrice : H_2O $I_1 \in [1; 20] J/cm^2$	11 μs	$LdD_{LIBS}(Pb) = 19$ ppm $LdD_{LA-LIF}(Pb) = 39$ ppb gain $\times 490$
[16]	Analytes : Cr, Fe Matrice : acier $E_1 \in [10; 100] mJ$	20 μs	$LdD_{LIBS}(Cr) = 270$ ppm $LdD_{LIBS}(Fe) = 300$ ppm $LdD_{LA-LIF}(Cr) = 105$ ppm $LdD_{LA-LIF}(Fe) = 95$ ppm gain $\times 2.6$ (Cr) gain $\times 3$ (Fe)
[66]	Analyte : Pb Matrices : Cu, Zn, laiton $I_1 = 10^9 W.cm^{-2}$	100 μs	$LdD_{LA-LIF} = 20$ ppb pour Pb dans Cu gain $\times 20$ (Fe) gain $\times 96$ (Tl)
[67]	Analytes : Cd, Tl Matrice : Sols $E_1 \leq 450 mJ$	Cl : 100 μs Tl : 20 μs	$LdD_{LIBS}(Cd) = 6$ ppm $LdD_{LIBS}(Tl) = 48$ ppm $LdD_{LA-LIF}(Cd) = 0,3$ ppm $LdD_{LA-LIF}(Tl) = 0,5$ ppm gain de $\times 20$ (Cd) gain de $\times 96$ (Tl)
[68]	Analyte : Pb Matrice : H_2O $E_1 = 260 \mu J$	700 ns	$LdD_{LIBS} = 75$ ppm $LdD_{LA-LIF} = 4,3$ ppm gain $\times 17,5$
[69]	Analyte : Pb Matrice : Cu $E_1 \leq 600 mJ$	Entre 5 μs et 10 μs	$LdD_{LA-LIF} = 1,5$ ppm Gain : $\times 100$
[70]	Analyte : Pb Matrice : air (E_1 non précisée)	70 μs	$LdD_{LIBS} = 155 \mu g/m^3$ $LdD_{LA-LIF} \simeq 100 ng/m^3$ (dépend de la taille des particules) gain $\times 1550$
[73]	Analyte : Pb Matrice : H_2O $E_1 = 170 \mu J$	300 ns	$LdD_{LA-LIF} = 35$ ppb (accumulation 100 tirs)
[74]	Analyte : U Matrices : variées $I_1 = 10 J/cm^2$	3,5 μs	Gain pour U(I) : $\times 10$ Gain pour U(II) : $\times 25$

TABLE 2.2 – Résumé des résultats de différentes études de LA-LIF : le délai entre les impulsions optimal, la limite de détection et les gains (quand ils sont accessibles) en termes de limites de détection de la LA-LIF par rapport à la LIBS sont indiqués.

2.3 La LIBS à double impulsion

2.3.1 Principe

La LIBS à double impulsion (DP-LIBS) est une technique d'analyse dérivée de la LIBS dans laquelle deux impulsions laser successives (au lieu d'une seule) sont focalisées sur la surface de l'échantillon. Comme en LA-LIF, elles sont séparées temporellement par un délai à optimiser. Elles peuvent provenir d'un même laser ou de deux lasers différents synchronisés (pouvant donc avoir des directions différentes), et peuvent avoir des longueurs d'onde et des énergies différentes. La seconde impulsion est focalisée dans le plasma créé par la première, ce qui permet d'obtenir, en fonction des conditions expérimentales, le réchauffage du plasma, ou la création d'un nouveau plasma dans un milieu à pression réduite. Cette approche a été proposée pour la première fois par Piepmeier et Malmstadt en 1968 [75] pour l'analyse d'échantillons d'aluminium solide dans l'air.

De nombreuses études ont été menées par la suite en DP-LIBS, à la fois sur des échantillons solides et dans des liquides, y compris au CEA dans le cadre d'une thèse soutenue en 2005 [76].

2.3.2 Paramètres expérimentaux et mécanismes

Trois paramètres en particulier sont susceptibles d'avoir une influence significative sur les performances de la technique.

- **Les longueurs d'onde des impulsions** λ_1 et λ_2 . Des études ont été menées pour déterminer dans des cas particuliers les combinaisons de longueurs d'onde optimales [9] [77]. Dans ces études, les longueurs d'onde correspondent aux harmoniques de lasers Nd :YAG. Les résultats ne permettent pas de dégager une tendance globale qui pourrait être généralisée.
- **Les fluences des impulsions** F_1 et F_2 . Le problème principal dans le choix des fluences des impulsions en DP-LIBS coïncide également avec le choix de celle de l'impulsion d'ablation F_{LIBS} de l'expérience LIBS qui sert de référence pour la quantification des gains. Le choix le plus logique est $F_{LIBS} = F_1 + F_2$, car il permet de s'assurer que les gains observés ne sont pas simplement dus à une augmentation de l'énergie apportée à l'échantillon [9] [77] [78]. L'effet de la variation relative des fluences des impulsions sur les performances de la technique n'a pas été étudié.
- **Le délai entre les deux impulsions**, Δt , est généralement optimisé en étudiant l'intensité du signal observé. Deux études ont été menées avec plus de précisions sur l'effet de la variation de Δt sur l'intensité du signal [9] [76]. Elles soulignent l'existence de deux régimes de délais optimaux qui dépendent de la nature des raies étudiées. D'une part, l'intensité des raies ioniques est généralement optimisée pour des délais entre les impulsions de l'ordre de la centaine de ns. D'autre part, dans le cas des raies des atomes neutres, l'intensité maximale est généralement obtenue pour des délais entre les impulsions supérieurs à 5 μs . Cependant, aucun mécanisme n'est proposé pour expliquer l'existence de ces deux régimes.

En fait, les mécanismes physiques mis en jeu en DP-LIBS ne sont pas encore très bien connus. Plusieurs études théoriques, mettant en œuvre des simulations numériques, ont été menées pour étudier l'évolution des paramètres du plasma (sa température, sa densité électronique ...) au cours du temps et comparer ces résultats avec ceux obtenus expérimentalement [79], [80], [81]. Bogaerts *et al.* [79] ont mis au point un

modèle décrivant l'interaction laser-échantillon, la formation du plasma, puis l'interaction laser-plasma. Mais les modèles, extrêmement complexes, sont obligés de recourir à des approximations, comme l'équilibre thermodynamique local (LTE) (voir paragraphe 4.5.2), et ne donnent pas d'informations sur ce qui se passe à l'échelle atomique. De plus, le nombre de paramètres dont ils dépendent les rend difficilement généralisables.

2.3.3 Montage expérimental

Plusieurs configurations géométriques ont été envisagées :

- les deux faisceaux laser sont colinéaires et orthogonaux à la surface de l'échantillon [9] [76] [77] [78] [79] [80] [82] [83].
- les deux faisceaux laser sont orthogonaux entre eux, la première impulsion est orthogonale à la surface de l'échantillon et la seconde parallèle à cette dernière [84].
- les deux faisceaux sont orthogonaux entre eux, la première impulsion est parallèle à la surface de l'échantillon et la seconde est orthogonale à cette dernière. On parle dans ce cas de 'claquage atmosphérique de pré-ablation' [85], [86].

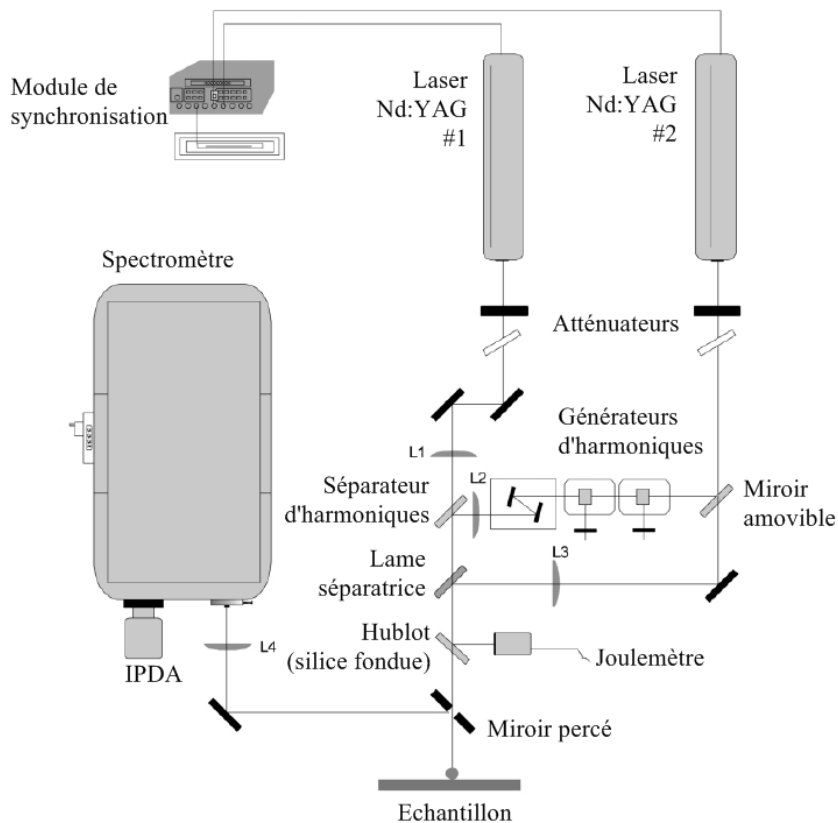


FIGURE 2.7 – Montage expérimental de DP-LIBS colinéaire [9]. On remarque la présence de deux lasers et d'un module de synchronisation. Ici, les directions des deux faisceaux laser et la direction de collecte du signal lumineux émis par le plasma sont les mêmes.

Les performances de la technique ont été étudiées dans les trois configurations citées ci-dessus, dans des conditions expérimentales similaires (même énergie des impulsions

laser, même longueur d'onde, mêmes échantillons d'aluminium) [76]. Il en ressort que les gains obtenus, en termes d'intensité de la raie étudiée en DP-LIBS par rapport à l'intensité de la raie mesurée en LIBS, sont plus importants lorsque la configuration du montage de DP-LIBS est colinéaire. C'est la raison pour laquelle, dans la suite, l'étude s'est focalisée sur cette configuration du montage.

Les montages de DP-LIBS colinéaire se composent généralement de deux lasers et d'un module de synchronisation (voir Figure 2.7). C'est en effet la configuration qui permet le plus de souplesse en termes de longueurs d'onde et d'énergies des impulsions. D'autres expériences ont été réalisées [78] [82] [87] avec des lasers capables de délivrer des doubles impulsions. Dans ce cas cependant, la longueur d'onde de la seconde impulsion est nécessairement égale à celle de la première impulsion, la gamme des délais entre les impulsions accessibles est également plus restreinte, ainsi que celle des énergies des impulsions.

2.3.4 Sensibilité de la technique

Le Tableau 2.3 présente les gains obtenus par différentes équipes de recherche en DP-LIBS par rapport à la LIBS classique. La grande variété des conditions expérimentales utilisées, ainsi que la grande disparité des résultats (on notera les améliorations d'un facteur 1.5 à 30 pour les raies des atomes neutres) ne permet pas une généralisation facile.

Réf- rences	Longueurs d'onde et énergies	Délai entre les impulsions	Echan- tillons	Gains
[9]	$\lambda_1 = 1064 \text{ nm}$ $\lambda_2 = 266 \text{ nm}$ $E_1 = 35 \text{ mJ}$ $E_2 = 35 \text{ mJ}$	Raies neutres : $0.25 \mu\text{s}$ Raies ioniques : $3 \mu\text{s}$	Al	<i>En termes d'intensité du signal :</i> Raies neutres : $\times 30$ Raies ioniques : $\times 100$
[76]	$\lambda_1 = 532 \text{ nm}$ $\lambda_2 = 532 \text{ nm}$ $E_1 = 55 \text{ mJ}$ $E_2 = 55 \text{ mJ}$	Raies neutres : $0.2 \mu\text{s}$ Raies ioniques : $> 5 \mu\text{s}$	Al	<i>En termes de LdD :</i> Raies neutres : $\div 2$ Raies ioniques : $\div 3$
[87]	$\lambda_1 = 1064 \text{ nm}$ $\lambda_2 = 1064 \text{ nm}$ $E_1 = 45 \text{ mJ}$ $E_2 = 45 \text{ mJ}$	Raies neutres : $20 \mu\text{s}$	Pastilles de sols	<i>En termes de RSB :</i> Raies neutres : $+47 \%$

TABLE 2.3 – Résumé des gains obtenus par différentes équipes de recherche en DP-LIBS, et des conditions expérimentales dans lesquelles ces gains ont été obtenus.

2.4 La LIBS résonante

2.4.1 Description et mécanismes

La LIBS résonante, ou RLIBS, est une technique d'analyse proche de la LIBS dans laquelle la longueur d'onde de l'impulsion d'ablation est accordée sur une transition en phase gaz de l'élément d'intérêt [88]. Elle a fait l'objet de recherches dès 1996 [89] et est développée aujourd'hui principalement par une équipe du Connecticut [88], [90], [91].

Les mécanismes mis en jeu sont décrits dans les références [10], [88] et [89]. Dans un premier temps, l'impulsion laser accordée en longueur d'onde permet une ablation sélective de l'élément cible selon un processus d'ablation laser résonante (RLA). Dans un second temps, une fois l'ablation réalisée, l'impulsion laser excite de façon résonante les atomes d'analyte par interaction avec le panache de gaz. Le signal émis par les atomes d'analyte est analogue à un signal de fluorescence : une dizaine de ns après l'extinction de l'impulsion laser, le plasma n'émet déjà plus de signal [10]. Or, en RLIBS, pendant cette impulsion, le plasma est très chaud, et donc le continuum est très intense. Des gains ne peuvent être obtenus en RLIBS par rapport à la LIBS que si le gain de signal procuré par l'excitation sélective de l'analyte compense le niveau élevé de fond continu.

2.4.2 Montage expérimental

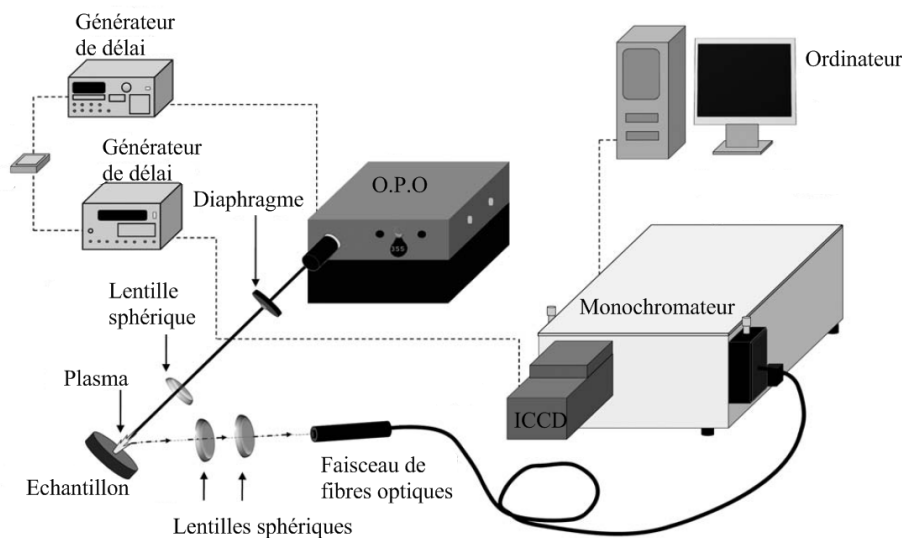


FIGURE 2.8 – Montage expérimental de RLIBS [10].

Un montage de RLIBS est présenté sur la Figure 2.8. On notera la présence d'un Oscillateur Paramétrique Optique (O.P.O.) pompé par un laser Nd :YAG, capable de délivrer des impulsions de longueurs d'onde comprises entre 210 nm et 2.2 μm , pour des énergies par impulsion comprises entre 1 mJ et 11 mJ.

2.4.3 Sensibilité de la technique

Les auteurs font état d'améliorations en termes de sensibilité (c'est-à-dire une augmentation de la pente de la droite d'étalonnage) allant jusqu'à un facteur 2 à 3 [88] [91].

Dans le dernier cas, cependant, les améliorations sont évaluées en comparant le signal de l'élément cible à celui d'un autre élément présent dans l'échantillon. Elles sont donc sujettes à caution : elles dépendent de l'élément choisi pour la comparaison.

Une étude a été récemment publiée sur le sujet par une équipe canadienne [10]. Des traces de plomb ont été détectées dans des échantillons de cuivre. Les mécanismes mis en jeu ont été étudiés, et une droite d'étalonnage a été tracée et a permis de calculer la limite de détection du plomb dans le cuivre en RLIBS. Des gains en termes de limite de détection par rapport à la LIBS d'un facteur 11 par rapport à la limite de détection du plomb dans le cuivre en LIBS ont été obtenus.

2.5 La RE-LIBS

2.5.1 Description et mécanismes

'RE-LIBS' est l'acronyme de 'Resonance-Enhanced LIBS'. C'est une technique de LIBS à double impulsion [92] [93]. La première est une impulsion d'ablation, d'énergie relativement plus faible que les impulsions d'ablation de LIBS classique, qui permet une vaporisation 'douce' de l'échantillon à fluence modérée. D'après Lui et al. [93] dans ces conditions il n'y a pas de processus de photo-ionisation. On envoie alors la seconde impulsion, accordée en longueur d'onde sur une transition résonante en phase gaz d'un des éléments majoritaires de l'échantillon. Cette seconde impulsion subit une absorption résonante par ces éléments qui, ainsi excités, transfèrent ensuite par collisions leur énergie aux électrons libres ou directement aux atomes d'analyte présents dans le plasma [11]. Ce processus est analogue à un phénomène de fluorescence sensibilisée (voir paragraphe 2.2.3).

L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle produit un plasma 'froid', dont la température électronique est de l'ordre de 6000 K. Dans un tel plasma, l'émission du fond continu est faible, ce qui est favorable pour obtenir un rapport signal sur bruit élevé. Par ailleurs l'énergie déposée dans la vapeur par la seconde impulsion est distribuée sur tout le volume du plasma par collisions élastiques, ce qui ne génère pas d'électrons supplémentaires et n'augmente donc pas l'intensité du fond continu tout en augmentant l'intensité du signal de raies. L'absorption résonante, contrairement au Bremsstrahlung inverse, permet de transférer de l'énergie à des particules cibles de manière efficace et relativement contrôlée (on transfère l'énergie à la vapeur par interaction résonante avec cette dernière).

Trois paramètres importants influent sur le signal émis [11] :

- L'énergie de l'impulsion d'ablation.
- Le délai entre les impulsions.
- L'énergie de l'impulsion d'excitation.

Puisque l'on cherche à produire un plasma froid, la fluence de l'impulsion d'ablation est généralement faible (de l'ordre de quelque J par cm^2 , inférieure au seuil d'ablation). Ceci permet en outre de réaliser des analyses tout en infligeant un minimum de dommage à la surface de l'échantillon.

Le délai optimal entre les impulsions correspond à un compromis entre le nombre d'atomes de la matrice qui sont retombés dans le niveau inférieur de la transition excitée par la seconde impulsion laser (généralement le niveau fondamental), ce qui requiert une faible température du plasma, et la densité électronique, qui doit être suffisamment importante pour permettre le transfert d'énergie par collision depuis les atomes de la

matrice vers les atomes d'analyte.

Enfin, l'énergie des impulsions d'excitation doit également être optimisée, afin d'exciter le maximum d'atomes de la matrice, sans pour autant ablater la surface de l'échantillon.

2.5.2 Montage expérimental

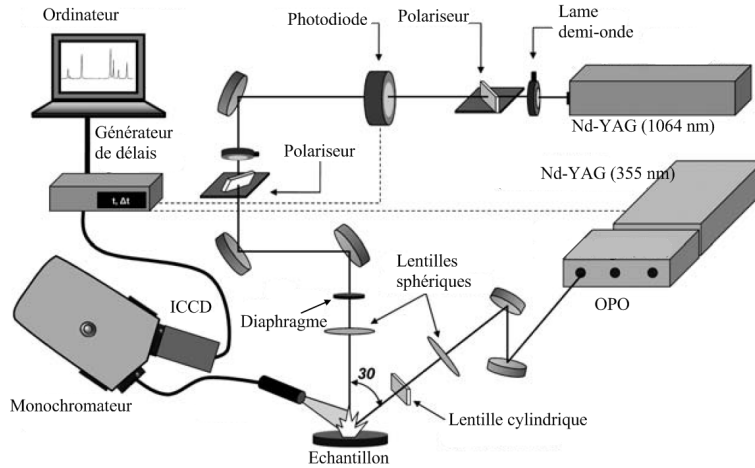


FIGURE 2.9 – Schéma d'un montage expérimental de RE-LIBS [11].

La Figure 2.9 montre le schéma de principe d'un montage de RE-LIBS. Comme en LA-LIF et en RLIBS, pour pouvoir travailler avec une impulsion accordée sur une transition résonante d'un élément de la matrice, il faut avoir à disposition un laser accordable : un OPO ou un laser à colorant.

2.5.3 Sensibilité de la technique

Le Tableau 2.4 résume les résultats analytiques rapportés dans la littérature.

Référence	Analytes Echantillon	Longueurs d'onde Décalé	<i>LdD</i>
[11]	Analyte : Mg Matrice Al	$\lambda_{abl} = 1064 \text{ nm}$ $\lambda_{exc} = 396.15 \text{ nm}$ $\Delta t = 30 \text{ ns}$	$LdD_{RELIBS}(Mg) = 21 \text{ ppm}$ $LdD_{LIBS}(Mg) = 0.4 \%$ (mêmes conditions d'ablation)
[92]	Analyte : Na Matrice : KIO_3	$\lambda_{abl} = 532 \text{ nm}$ $\lambda_{exc} = 404,4 \text{ nm}$ $\Delta t = 30 \text{ ns}$	Facteur 5 en <i>LdD</i> par rapport à la LIBS
[94]	Analyte : Mg, Pb, Si, Cu Matrice : Al	$\lambda_{abl} = 532 \text{ nm}$ $\lambda_{exc} = 396,15 \text{ nm}$ $\delta t = 70 \text{ ns}$	$LdD(Cu) = 18 \text{ ppm}$

TABLE 2.4 – Résumé des résultats obtenus en RE-LIBS.

Les résultats obtenus grâce à cette technique d'analyse sont encourageants. Cependant, comme cela est souligné dans la référence [11], cette technique d'analyse ne présente un intérêt particulier que lorsque les analyses réalisées doivent provoquer un minimum de dommage sur la surface de l'échantillon (par exemple lorsque l'on travaille sur des œuvres d'art), ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Les limites de détection obtenues en RE-LIBS sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues en LIBS dans les conditions d'ablation classique [11].

2.6 LIBS-LEAF

2.6.1 Principe

Une des limitations de la LA-LIF est qu'il s'agit d'une technique d'analyse mono-élémentaire. Elle ne peut donc pas servir à la détermination de la composition d'un échantillon inconnu, ni à la détection simultanée de plusieurs éléments. Il faut en effet connaître *a priori* la nature de l'analyte pour pouvoir accorder la longueur d'onde du laser d'excitation sur l'une de ses transitions d'absorption. Pour remédier à ce problème, l'équipe de Ho et Cheung a développé une technique d'analyse particulière dénommée LIBS-LEAF (pour Laser Excited Atomic Fluorescence), qui peut être vue comme une sorte de fluorescence induite par laser non sélective [12] [95] [96] [97].

Comme c'est le cas en DP-LIBS, deux impulsions sont envoyées sur la surface de l'échantillon. Et comme c'est le cas en LA-LIF, la première impulsion sert à ablater la surface de l'échantillon, alors que la seconde, qui est une impulsion issue d'un laser ArF, de longueur d'onde 193 nm, sert à sonder le plasma généré par la première. Les auteurs ont observé, lors de telles expériences, un signal dont les caractéristiques sont analogues à celles d'un signal de fluorescence : le niveau du fond continu était très bas et le signal de raie était synchronisé avec l'impulsion d'excitation. Cependant, contrairement à la LA-LIF, ce signal de fluorescence était observé pour plusieurs raies d'un même élément [95], et même pour plusieurs éléments différents [12] [96] [97] (voir Figure 2.10).

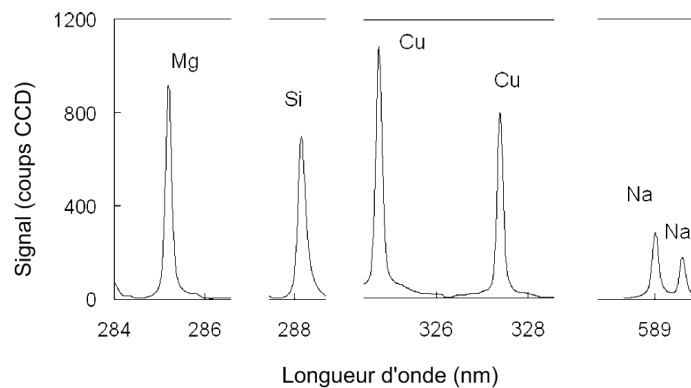


FIGURE 2.10 – Spectre de LIBS-LEAF reconstitué grâce à plusieurs spectres acquis dans les mêmes conditions expérimentales [12]. Le plasma est produit par une impulsion du laser Nd :YAG de 0,6 mJ, et est intercepté après 100 ns par l'impulsion du laser ArF de 1,8 mJ. On voit clairement des raies intenses pour différents éléments.

2.6.2 Mécanismes

L'absorption résonante 'universelle' à 193 nm, ainsi que l'émission fluorescente qui s'ensuit a été expliquée par un mécanisme proposé par Ho et Cheung [96].

Dans un premier temps, il a été montré que l'excitation est un processus d'absorption à un seul photon à 193 nm (correspondant à une énergie de 6.4 eV, qui de l'ordre de grandeur du potentiel d'ionisation d'un grand nombre d'éléments).

L'étude de l'évolution temporelle de l'intensité de différentes raies a ensuite permis de mettre en évidence un élargissement notable de ces raies d'émission pour des délais d'acquisition, et donc des délais entre les impulsions⁵, courts (de l'ordre de quelques dizaines de ns). Cet élargissement suggère un élargissement des niveaux d'énergie des atomes émetteurs.

L'explication avancée par Ho et Cheung est la suivante : le plasma généré par la première impulsion laser est dense. Les atomes qui le constituent voient leurs niveaux d'énergie perturbés et élargis par la présence de leurs voisins. Près du potentiel d'ionisation, la densité de niveaux d'énergie est importante. Les différents niveaux élargis peuvent alors se recouvrir et former des bandes. Ces bandes d'énergie peuvent permettre l'absorption résonante observée pour tous les éléments. Le niveau de départ de cette absorption résonante n'est pas précisé par les auteurs, il s'agit probablement du niveau fondamental.

Par ailleurs, lors du refroidissement et de l'expansion du plasma, la densité du plasma diminue et par conséquent le voisinage des différents atomes devient de moins en moins perturbant pour les émetteurs. L'élargissement des niveaux diminue et les bandes d'énergie formées précédemment se séparent à nouveau. Les transitions sondées par la seconde impulsion sont donc de plus en plus fines lorsque le délai entre les impulsions augmente.

2.6.3 Montage expérimental

Un schéma de principe du montage expérimental utilisé par l'équipe de Ho et Cheung est présenté sur la Figure 2.11. Le laser d'ablation était un laser Nd :YAG délivrant des impulsions de 6 ns, de longueur d'onde 1064 nm, à une cadence de 10 Hz. Son énergie était réglée de façon à provoquer un minimum de dommages sur la surface de l'échantillon. Le laser d'excitation était un laser ArF délivrant des impulsions de 193 nm et 10 ns à une cadence de 10 Hz. L'angle entre les deux faisceaux lasers était fixé à 120 °C. La détection du signal était réalisée par un spectromètre couplé à une caméra ICCD. Toutes les études menées par cette équipe utilisaient le même montage expérimental [12] [95] [96] [97].

Les délais entre les impulsions envisagés dans les différentes études citées ci-dessus sont très courts (compris entre 30 ns et 100 ns). Il est en effet nécessaire de travailler avec un délai entre les impulsions court pour sonder le plasma généré par la première impulsion alors qu'il est encore suffisamment dense pour pouvoir absorber de façon résonante les photons à 193 nm.

2.6.4 Sensibilité de la technique

Le Tableau 2.5 compare les limites de détection obtenues par Ho et al. avec des alliages d'aluminium [12] à celles obtenues dans d'autres références pour les mêmes

5. En LIBS-LEAF, l'acquisition est synchronisée avec l'impulsion d'excitation.

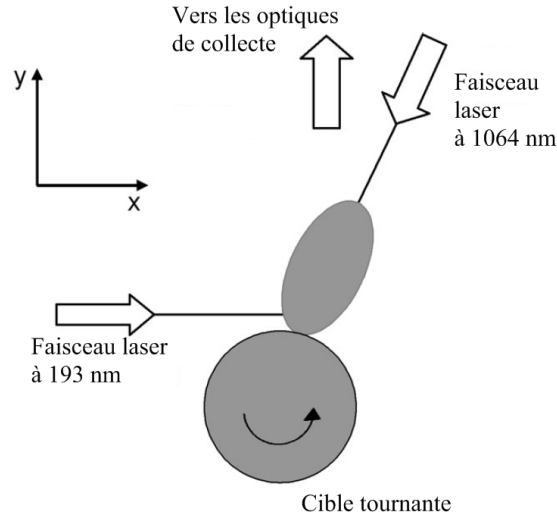


FIGURE 2.11 – Schéma du montage expérimental utilisé par l'équipe de Ho et Cheung pour leurs expériences de LIBS-LEAF [12].

Référence	Conditions expérimentales	Echantillon Analyte	$LdD_{LIBS-LEAF}$ (ppm)	LdD_{LIBS} (ppm)
[12]	$E_1 = 0,6$ mJ à 1064 nm, $E_2 = 1,8$ mJ à 193 nm, $\Delta t = 100$ ns	Mg dans Al	0,24	3 [98] 0,5 [99] 3,2 [42]
		Cu dans Al	0,47	20 [98] 10 [99] 17,5 [42] 1,7 [100]
		Si dans Al	0,59	14 [99] 69 [42] 14,1 [100] 60 [101]

TABLE 2.5 – Limites de détection obtenues en LIBS-LEAF dans la référence [12] et comparaison à quelques références d'analyse LIBS effectuée sur les mêmes éléments et les mêmes matrices.

éléments dans la même matrice. Même si, comme souvent, les résultats ne sont pas directement comparables du fait de la variabilité des conditions expérimentales, on voit que la limite de détection obtenue en LIBS-LEAF est significativement meilleure qu'en LIBS. Il semble que le gain soit moins élevé pour le magnésium, élément déjà très sensible en LIBS. Les performances obtenues sur le cuivre et sur le silicium sont tout à fait encourageantes (notons cependant que l'aluminium est la matrice qui présente le moins de fond spectral en LIBS).

2.7 Conclusion

Ce chapitre a présenté différentes techniques d'analyse par spectroscopie optique, ainsi que l'évaluation de leur potentiel pour l'application à la détection d'impuretés en traces dans le sodium liquide. Ces techniques ont été initialement sélectionnées car leur principe repose sur l'ablation laser et par conséquent, elles permettent de réaliser des analyses à distance et en continu.

La première technique décrite est la LIBS. Elle a été choisie dans le cadre de ce projet car elle permet de réaliser des analyses multi-élémentaires à distance sans préparation de l'échantillon. Elle bénéficie également d'un retour d'expérience en ce qui concerne son utilisation dans le domaine du nucléaire. Son principe repose sur la formation d'un plasma par ablation laser à la surface de l'échantillon. La composition du plasma est supposée identique à celle de l'échantillon étudié. Ainsi, l'analyse de la lumière émise par ce plasma lors de son refroidissement permet d'obtenir des informations à la fois qualitatives et quantitatives sur la composition de l'échantillon.

Cinq autres techniques d'analyse basées sur l'ablation laser et la spectrométrie d'émission optique ont également été décrites car la bibliographie permettait d'espérer des gains en termes de limite de détection par rapport à la LIBS. Le Tableau 2.6 résume les différents avantages et inconvénients de ces techniques. Il permet de sélectionner la plus prometteuse pour l'application considérée ici, le critère principal de choix étant la sensibilité. La discussion suivante les présente par ordre d'intérêt croissant pour l'application à la surveillance de la pureté chimique du sodium liquide.

Comme il a été souligné dans le paragraphe 2.5, l'intérêt de la RE-LIBS réside dans le fait que cette technique permet de réaliser des analyses non destructives avec une sensibilité proche de celle de la LIBS dans les conditions d'ablation classique. Or dans le cas de l'application à la surveillance de la qualité chimique du sodium liquide, le problème de l'endommagement de l'échantillon ne se pose pas. Il n'y a donc pas d'intérêt à mettre en place une technique d'analyse relativement complexe (elle nécessite l'utilisation de deux faisceaux laser, dont un accordable) dont les performances sont comparables à celles de la LIBS.

La LIBS à double impulsion (DP-LIBS) est une technique très complexe. Elle nécessite l'optimisation d'un grand nombre de paramètres (les longueurs d'onde ainsi que les énergies des deux impulsions, le délai entre les impulsions, le délai ainsi que la durée d'acquisition). Par ailleurs, les mécanismes mis en jeu sont encore assez mal compris, et les améliorations mentionnées par rapport à la LIBS (en termes de signal, de rapport signal sur bruit ou de limites de détection) sont relativement modestes (un facteur 3 maximum en limite de détection [76]). Par conséquent, cette technique n'a pas été retenue pour faire l'objet d'une étude expérimentale.

La LIBS-LEAF est une piste intéressante. Elle est moins complexe à mettre en œuvre que la DP-LIBS et la LA-LIF puisque la longueur d'onde de la seconde impulsion n'a pas besoin d'être accordée ou optimisée. En revanche, il s'agit d'une technique multi-élémentaire et l'énergie apportée au plasma par l'impulsion du laser ArF est distribuée à tous les atomes du plasma formé par ablation laser. Par conséquent, la sensibilité de cette technique est moins bonne que celle de la LA-LIF.

Le principe des techniques LA-LIF et RLIFS repose sur la fluorescence induite par laser. Ce sont donc des techniques d'analyse mono-élémentaires qui nécessitent la connaissance *a priori* de la nature des impuretés présentes dans l'échantillon. Cependant, dans le cas de l'application à la détection de traces dans le sodium liquide, cette

contrainte ne représente pas un problème puisque les impuretés à détecter sont connues (produits de corrosion, produits de fission, oxygène, hydrogène et carbone, voir le chapitre 1). Le principe de la RLIFS est plus simple que celui de la LA-LIF puisqu'elle ne nécessite l'utilisation que d'un seul laser. Cependant, la sensibilité de la LA-LIF rapportée dans la littérature est meilleure que celle de la RLIFS (voir le tableau 2.2 et le paragraphe 2.4.3).

Finalement, à la lumière de cette étude bibliographique, nous avons retenu la LA-LIF comme voie à explorer en priorité puisque c'est la technique la plus sensible. Nous pouvons également définir avec précision l'objectif de cette thèse. Il s'agit de l'étude et la caractérisations de la sensibilité de la LIFS et de la LA-LIF pour l'analyse quantitatives de traces dans le sodium liquide.

Technique d'analyse	Avantages	Inconvénients	Gain par rapport à la LIBS
LA-LIF	Mécanismes LIF bien compris, Etude préliminaire possible pour déterminer la transition la mieux adaptée, Caractère monoélémentaire (pas de problème d'interférences), Forte sensibilité, Fort retour d'expérience disponible, Sélectivité	Laser accordable indispensable, Technique à 2 faisceaux laser (alignement critique), Beaucoup de paramètres à optimiser (E_{abl} , Δt et E_{exc})	Gain évaluable 1 à 2 ordres de grandeur (en termes de LdD)
DP-LIBS	Fort retour d'expérience disponible	Mécanismes assez mal compris, Technique à 2 faisceaux laser (alignement critique), Beaucoup de paramètres à optimiser (λ_1 , λ_2 , E_1 , E_2 , Δt), Technique non sélective	Gain difficile à évaluer (un ordre de grandeur maximum)
RLIBS	Un seul laser nécessaire, Bonne sensibilité, Technique sélective	Laser accordable indispensable, Résultats de la littérature parfois discutables, Faible retour d'expérience disponible	1 ordre de grandeur en termes de LdD
RE-LIBS	Analyse micro-destructive	Laser accordable indispensable, Alignement lasers critique, Beaucoup de paramètres à optimiser (E_{abl} , Δt et E_{exc}), Technique non sélective, Faible retour d'expérience disponible	Pas de gain (limite de détection) par rapport à la LIBS dans les conditions d'ablation classiques
LIBS-LEAF	Technique multiélémentaire, Amélioration rapportée du RSB	Faible retour d'expérience disponible, Alignement lasers critique, Technique non sélective	Gain (limite de détection) non évalué

TABLE 2.6 – Tableau résumé des différentes qualités et défauts des 5 techniques d'analyse dérivées de la LIBS présentées dans ce rapport bibliographique.

Chapitre 3

Montage expérimental et méthodologie de l'étalonnage

Ce chapitre a pour objectif la description du montage expérimental et la présentation du matériel utilisé, ainsi que des précautions mises en œuvre afin de prendre en compte les risques chimiques liés à la manipulation du sodium.

Rappelons que l'objectif de cette étude est la détermination de la sensibilité de la LIBS et de la LA-LIF pour la surveillance de la qualité chimique du sodium liquide. Un critère objectif pour quantifier cette sensibilité est le calcul de la limite de détection, basé sur le tracé de droites d'étalonnage. La troisième partie de ce chapitre présente la méthodologie de l'étalonnage utilisée dans cette étude, ainsi que le principe du calcul de la limite de détection.

3.1 Montage expérimental

Cette section présente le montage expérimental ainsi que le matériel utilisé pour réaliser les analyses en LIBS et LA-LIF sur les échantillons de sodium liquide.

3.1.1 Description générale

La figure 3.1 présente le schéma global du montage expérimental utilisé.

L'ablation laser est réalisée au moyen d'un premier laser impulsif dont l'énergie par impulsion peut être modifiée grâce à un atténuateur en énergie placé sur le trajet du faisceau. Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon de sodium au moyen d'une lentille convergente de distance focale $f = 1$ m.

Un second laser, accordable en longueur d'onde et couplé à un cristal doubleur (voir paragraphe 3.1.2), permet l'excitation sélective des atomes d'analyte dans le plasma. Il est focalisé au point de focalisation du laser d'ablation grâce à un système de deux lentilles. Les deux faisceaux laser ne sont pas colinéaires. Ils sont inclinés d'un angle d'environ 25° imposé par la géométrie du four contenant les échantillons.

Le signal lumineux émis par le plasma, ou correspondant à la fluorescence des atomes d'analyte, est collecté grâce à un télescope achromatique de distance focale $f_T = 950$ mm. Une fibre optique d'ouverture numérique 0.22 permet d'acheminer la lumière collectée vers le système de détection : un spectromètre couplé à un détecteur intensifié multi-canal (voir paragraphe 3.1.3).

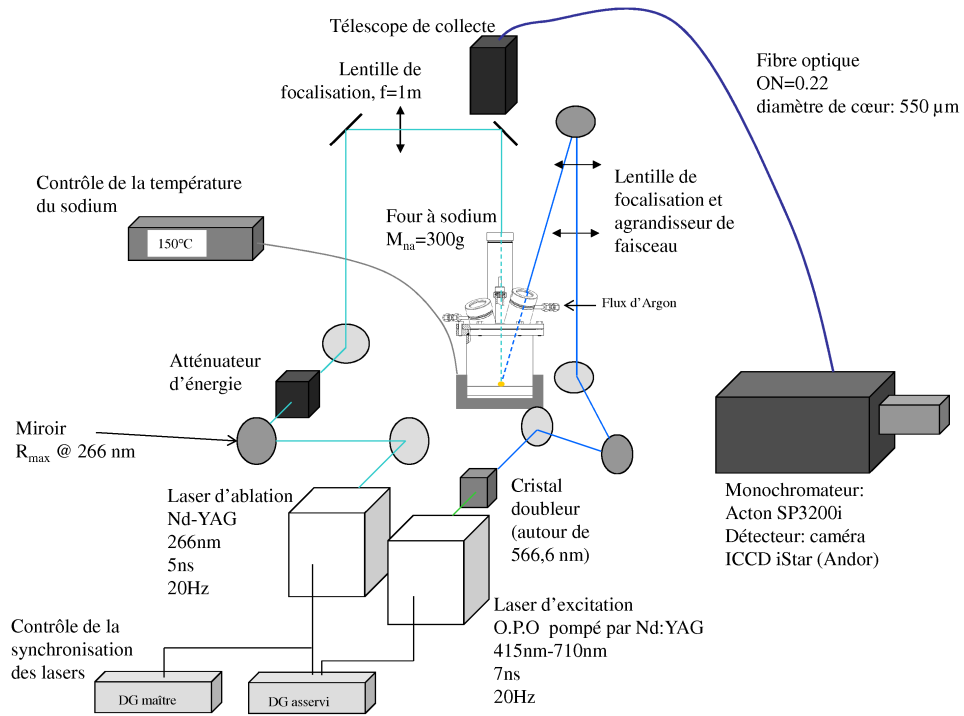


FIGURE 3.1 – Schéma du montage expérimental.

L'échantillon de sodium est contenu dans un four sous atmosphère inerte d'argon ultra-pur. La température de l'échantillon est contrôlée au moyen d'un système de chauffage asservi comprenant un collier chauffant, une sonde thermique et un régulateur.

Les différents composants de ce montage expérimental sont décrits avec plus de précision dans les paragraphes suivants.

3.1.2 Les lasers

Le laser d'ablation

Le laser utilisé dans cette étude pour l'ablation laser est un laser Brilliant B (Nd :YAG) de marque Quantel, quadruplé en fréquence. Les lasers Nd :YAG délivrent des impulsions à 1064 nm, qui est la longueur d'onde 'fondamentale'. Afin d'obtenir un faisceau à 266 nm (il s'agit d'une 'harmonique'), le laser est monté en série avec deux modules non linéaires. Le premier, qui est le module doubleur, permet de doubler la fréquence du signal incident, et donc de diviser par deux la longueur d'onde du faisceau émis. On obtient alors un faisceau laser à 532 nm. Le second module, qui est le module quadrupleur, permet de doubler encore une fois la fréquence du signal et donc d'obtenir un faisceau à 266 nm.

L'efficacité de conversion dans le module quadrupleur dépend fortement de la température du cristal de DKDP (Deuterated Potassium Dihydrogen Phosphate) qui sert à la génération de l'harmonique. La figure 3.2 présente l'évolution de l'énergie des impulsions laser en fonction de la température du cristal DKDP. Cette dernière est inversement proportionnelle à la résistance appliquée au thermocouple qui sert à la régulation thermique du cristal. C'est cette résistance qui est utilisée comme consigne pour le contrôle

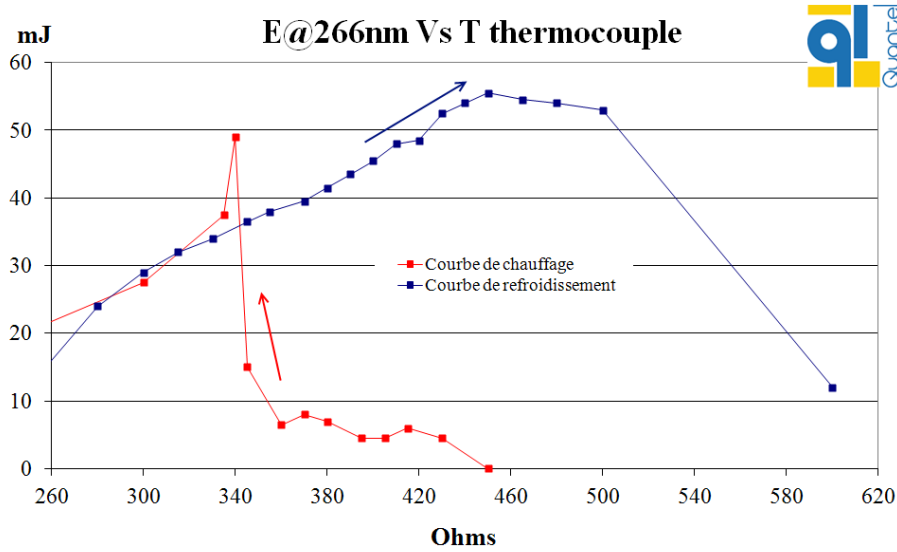


FIGURE 3.2 – Evolution de l’énergie des impulsions en sortie du module quadrupoleur en fonction de la température du cristal DKDP. La courbe bleue correspond au refroidissement du cristal, alors que la courbe rouge correspond à son chauffage.

de la température. Au démarrage du laser, la température du cristal est basse (elle correspond à une résistance d’environ 620 Ω). Pour atteindre l’énergie maximale par impulsion à 266 nm, il faut donc commencer par chauffer le cristal à 260 Ω , avant de le laisser refroidir à 420 Ω (voir figure 3.2).

Le laser délivre des impulsions de durée 5 à 7 ns à une cadence de 20 Hz. Le faisceau est focalisé sur la surface de l’échantillon au moyen d’une lentille convergente de distance focale 1 m. Le profil spatial du faisceau d’ablation au niveau de la surface de l’échantillon est présenté sur la figure 3.3. Il n’est pas gaussien, et fluctue tir à tir, mais permet de calculer la section moyenne du faisceau (correspondant à une énergie supérieure à E_{max}/e^2) en ce point, qui est de $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$.

La connaissance de la surface S du faisceau laser au point focal (en cm^2) permet de calculer son éclairement en ce point :

$$I = \frac{E}{S \times \tau} \quad (3.1)$$

où E est l’énergie de l’impulsion laser (en J) et τ est sa durée (en s) . Avec une impulsion d’énergie 15 mJ, on obtient un éclairement de 4.4 GW/cm^2 , soit une fluence sur la surface de l’échantillon de 31 J/cm^2 .

Notons que sur 400 tirs consécutifs, les variations de l’énergie des impulsions du laser d’ablation sont de l’ordre de 2 % (écart-type relatif), ce qui est stable.

Le seuil d’ablation¹ des métaux dans l’UV est de l’ordre de quelques J/cm^2 [46]. Dans nos conditions expérimentales, la fluence d’ablation au niveau de la surface des échantillons de sodium est donc largement supérieure au seuil d’ablation.

1. En LIBS, c’est le *seuil de claquage* qui compte, et qui correspond à la formation du plasma. Il est supérieur au seuil d’ablation.

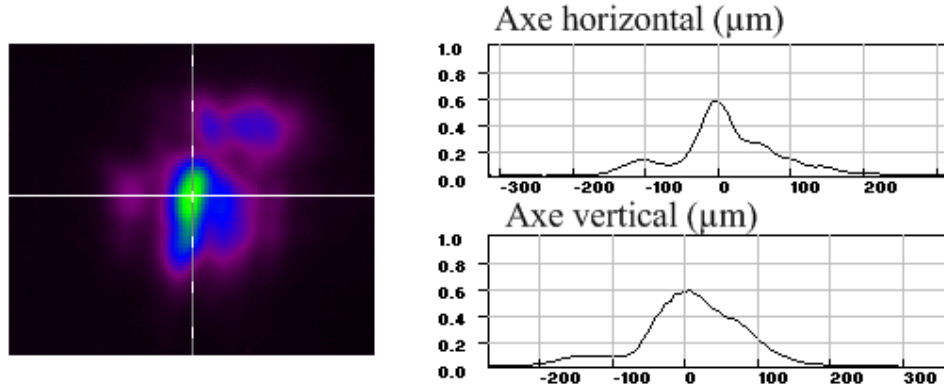


FIGURE 3.3 – Profil spatial du faisceau laser d’ablation observé au niveau du point de focalisation. La figure de gauche présente le profil bi-dimensionnel, et les deux figures de droite représentent les profils le long des axes verticaux et horizontaux. Le profil spatial du faisceau n’est pas régulier, mais on peut estimer une section moyenne de $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$.

Le laser accordable

Le laser servant à l’excitation des atomes d’analyte dans le plasma doit être accordable en longueur d’onde afin de pouvoir sélectionner avec précision la transition fluorescente de l’analyte d’intérêt (voir paragraphe 2.2). Le système laser choisi est un O.P.O (Oscillateur Paramétrique Optique) de marque Excel Technology (Continuum), pompé par un laser Nd :YAG triplé en fréquence délivrant des impulsions de 5 ns et 90 mJ à 355 nm. Le schéma de principe de l’O.P.O est présenté sur la figure 3.4.

L’accord de phase au niveau du cristal non-linéaire dans la cavité permet la génération, à partir d’un faisceau laser de fréquence ν_p , d’un signal de fréquence ν_s , et d’un complémentaire, ou *idler*, de fréquence ν_i , tels que $\nu_p = \nu_s + \nu_i$. Cette relation correspond à la conservation de l’énergie. Le laser utilisé dans cette étude (pompé par un faisceau laser à 355 nm) peut travailler à une longueur d’onde variable entre 410 nm et 710 nm pour le signal, et 710 nm à 2200 nm pour le complémentaire. L’énergie des impulsions délivrées, ainsi que leur largeur spectrale, dépendent de leur longueur d’onde. L’énergie des impulsions dépend également de l’alignement des optiques dans la cavité de l’O.P.O, notamment celui des miroirs de fond et de sortie de cavité (voir figure 3.4).

Le choix des analytes (voir le paragraphe 3.3.1) impose de travailler avec des longueurs d’onde d’excitation de 283.3 nm et 276.8 nm. Ces longueurs d’onde ne sont pas directement accessibles par l’O.P.O. Afin de les atteindre, un cristal doubleur est monté en sortie de la cavité O.P.O. Ce cristal est taillé pour travailler avec un faisceau de pompe autour de 566 nm. Il permet d’obtenir des impulsions d’énergie $600 \mu\text{J}$ dans l’UV à partir d’impulsions d’énergie 14 mJ à 566.6 nm et à 553.6 nm. Notons cependant que la stabilité de l’énergie du laser n’est pas très bonne. Elle est de l’ordre de 15 à 30 % dans l’UV. Cette stabilité est directement corrélée à l’alignement du laser dans la cavité de l’O.P.O.

La figure 3.5 présente le profil spectral des impulsions du laser d’excitation à 283.3 nm et 276.8 nm. La largeur à mi-hauteur mesurée des impulsions laser est de l’ordre

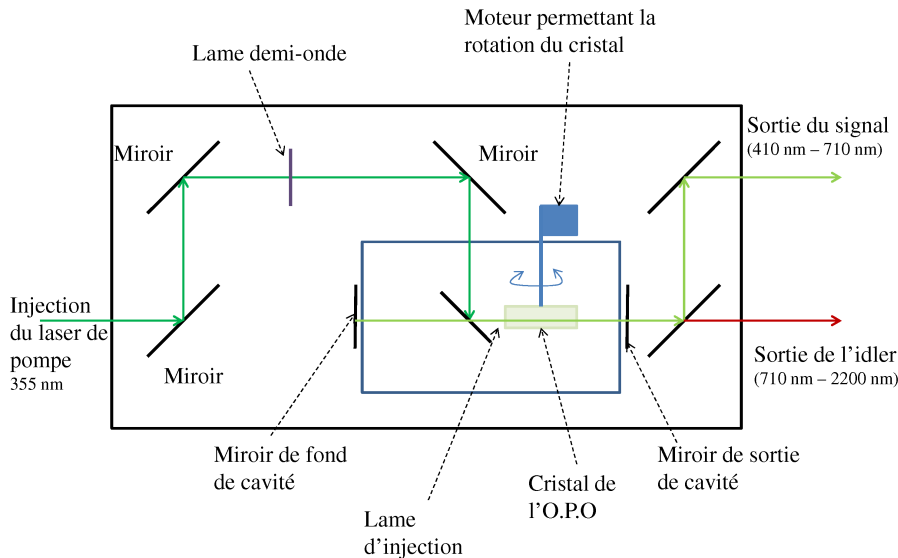


FIGURE 3.4 – Schéma de principe de la cavité O.P.O.

de 0.2 nm. Cette largeur spectrale mesurée des impulsions correspond à la convolution de leur largeur spectrale physique avec la réponse du système d'analyse (spectromètre et détection).

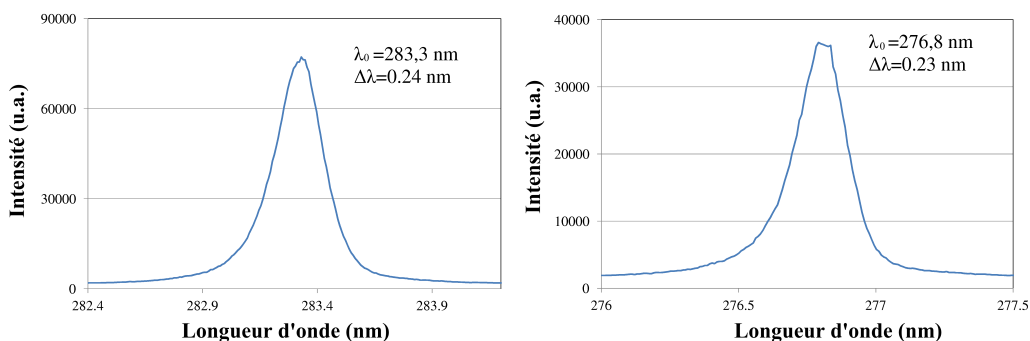


FIGURE 3.5 – Profil spectral des impulsions laser d'excitation à 283.3 nm (figure de gauche) et 276.8 nm (figure de droite). La largeur à mi-hauteur des impulsions est de l'ordre de 0.2 nm.

Le faisceau laser d'excitation est focalisé sur la surface de l'échantillon, au point de focalisation du laser d'ablation, au moyen d'un système optique présenté sur la figure 3.6. Ce système permet l'agrandissement du diamètre du faisceau d'un facteur 4, et donc une focalisation plus efficace. On obtient ainsi une fluence plus élevée dans la zone d'interaction du faisceau laser avec le plasma, ce qui permet de saturer la transition de fluorescence (voir paragraphe 5.2.3). Le filtre UG5 mentionné sur la figure permet d'absorber les fuites du faisceau non doublé à 566.6 nm ou 553.6 nm.

Le profil spatial du faisceau laser d'excitation est présenté sur la partie droite de la figure 3.6. Ce profil est beaucoup plus propre que celui du laser d'ablation (voir figure 3.3). Son diamètre est de 150 μm . Ainsi, avec une impulsion d'énergie 600 μJ , on obtient une fluence de 3 J/cm^2 sur la surface de l'échantillon.

Il a été observé que le pointé du faisceau laser d'excitation variait d'un jour à l'autre. Or l'alignement des faisceaux lasers d'ablation et d'excitation est un point critique dans un montage expérimental de LA-LIF. Afin de contrôler au mieux la direction du faisceau laser d'excitation, deux diaphragmes ont été placés sur son trajet optique. Le faisceau doit passer au centre de ces diaphragmes. Si le pointé du laser n'est pas parfaitement réglé, il peut être corrigé grâce aux différents miroirs utilisés pour la mise en forme du faisceau.

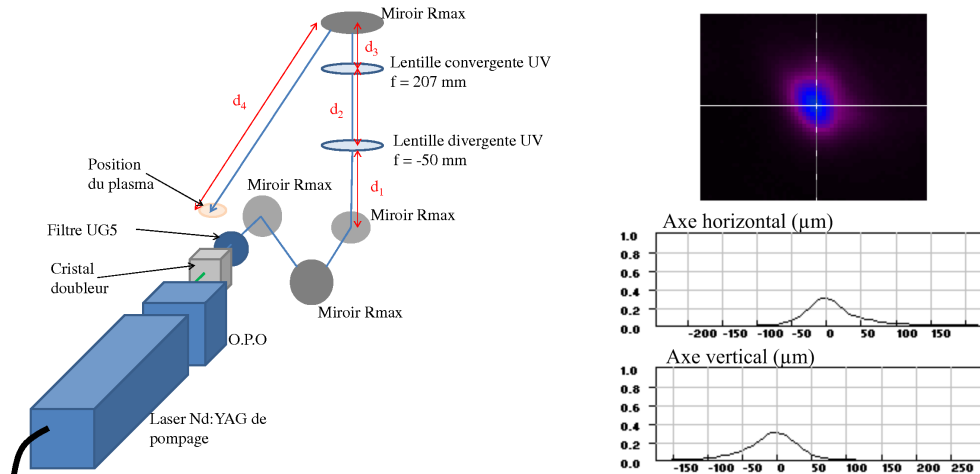


FIGURE 3.6 – La figure de gauche présente le schéma du montage de focalisation du faisceau laser d'excitation. Sur ce schéma, $d_1 = 22$ cm, $d_2 = 40.5$ cm, $d_3 = 21.5$ cm et $d_4 = 84$ cm. La figure de droite présente le profil spatial du faisceau au point de focalisation (en haut, le profil bi-dimensionnel, puis les profils le long des axes verticaux et horizontaux). Son diamètre est de $150 \mu\text{m}$.

Synchronisation des lasers

La synchronisation entre les lasers d'ablation et d'excitation est réalisée au moyen de deux générateurs de délai (DG), chacun permettant de déclencher un laser. Le générateur de délai qui contrôle le laser d'ablation est *maître* : il contrôle également l'horloge interne du générateur pilotant le laser d'excitation.

Chaque laser est déclenché en deux temps. Un premier ordre est envoyé aux lampes flashes qui répondent après un délai appelé *lead time*. Puis un second ordre est envoyé au Q-switch. La réponse du Q-switch demande également un certain temps, appelé *build-up time*, ou temps de montée. Le *lead time* ainsi que le temps de montée dépendent du laser utilisé et sont donnés par le constructeur. En revanche, le *délai Q-switch* doit être optimisé de façon à obtenir une énergie maximale des impulsions en sortie de la cavité. Il s'agit du délai physique entre l'impulsion des lampes flashes et celle en sortie du laser. Il est généralement de l'ordre de $100 \mu\text{s}$. La figure 3.7 présente le chronogramme qui permet la synchronisation des lasers et le réglage du délai entre les impulsions.

En ce qui concerne le déclenchement du laser d'excitation, la voie A déclenche les lampes flashes :

$$A = T_0 + LT_{flash(YAG)} = T_0 + 175\mu\text{s}$$

où T_0 représente l'horloge interne du DG maître et $LT_{flash(YAG)}$ est la durée nécessaire

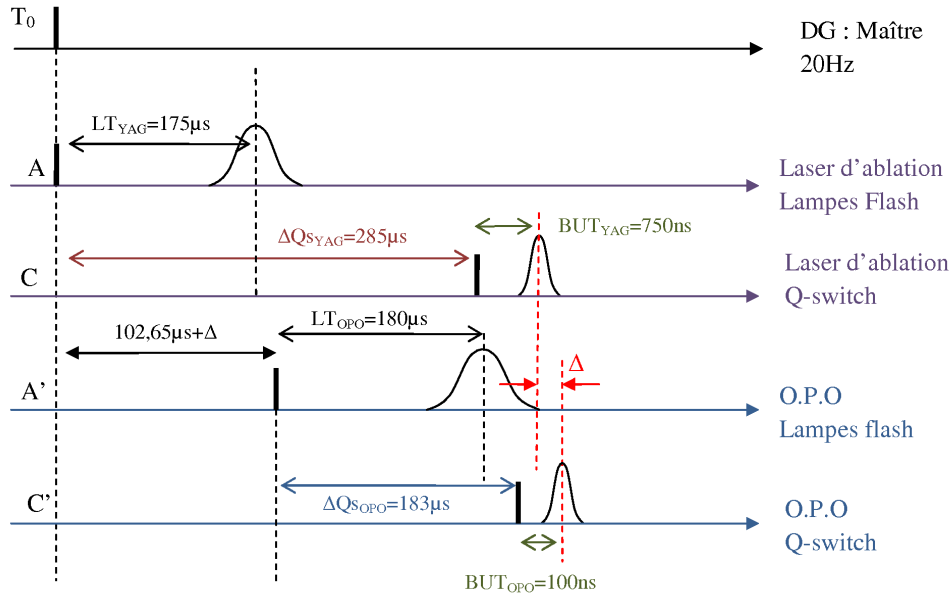


FIGURE 3.7 – Chronogramme présentant la synchronisation des lasers. T_0 est l'horloge interne du DG maître. Les voies A et C sont celles du DG maître qui pilote le laser d'ablation, et les voies A' et C' sont celles du DG esclave qui pilote le laser d'excitation. LT représente le *Lead Time*, c'est-à-dire le temps de réponse des lampes flashes après l'ordre reçu. BUT est le *Build-Up Time*, c'est-à-dire le temps de réponse du Q-switch. Enfin, Δ représente le délai entre les deux impulsions.

aux lampes flashes du laser pour répondre à l'ordre du DG.

La voie C déclenche le Q-switch :

$$C = T_0 + \Delta Q_{s_{YAG}} = T_0 + 285 \mu s$$

où $\Delta Q_{s_{YAG}}$ représente la durée qu'il faut imposer, entre l'ordre de déclencher les lampes flashes, et celui de déclencher le Q-switch, afin d'obtenir l'énergie maximale en sortie du laser.

Pour ce qui est du déclenchement du laser d'excitation, les lampes flashes sont contrôlées par la voie A' :

$$A' = T_0 + t_{\Delta} + \Delta$$

où Δ représente le délai entre les impulsions et t_{Δ} représente le retard qui faut appliquer à A' afin que les deux impulsions (ablation et excitation) soient synchronisée ($\Delta = 0$).

La voie C' déclenche le Q-switch :

$$C' = A' + \Delta Q_{s_{OPO}} = A' + 183 \mu s$$

Seule la voie A' est variable. C'est elle qui permet de contrôler le délai entre les deux impulsions.

Dans le cas de notre montage expérimental, afin d'obtenir une impulsion d'excitation parfaitement synchronisée avec celle d'ablation ($\Delta = 0$), il faut imposer $t_{\Delta} = 102.65 \mu s$.

3.1.3 Le système de détection

Le spectromètre

Le spectromètre utilisé dans cette étude est un monochromateur ACTON SP2300i. La partie gauche de la figure 3.8 présente le schéma de principe du fonctionnement d'un monochromateur. Il est composé de deux miroirs sphériques de focale f identique, d'un réseau de diffraction et de deux fentes (une en entrée, et l'autre en sortie du spectromètre). Le premier miroir (miroir de collimation) est situé à une distance f du plan de la fente de sortie, de façon à ce que le faisceau réfléchi en direction du réseau de diffraction soit collimaté, c'est-à-dire que tous les rayons lumineux soient parallèles. Le faisceau diffracté par le réseau est ensuite envoyé sur le second miroir sphérique (miroir de chambre), qui est placé à une distance f de la fente de sortie de façon à focaliser le faisceau réfléchi au niveau de la fente.

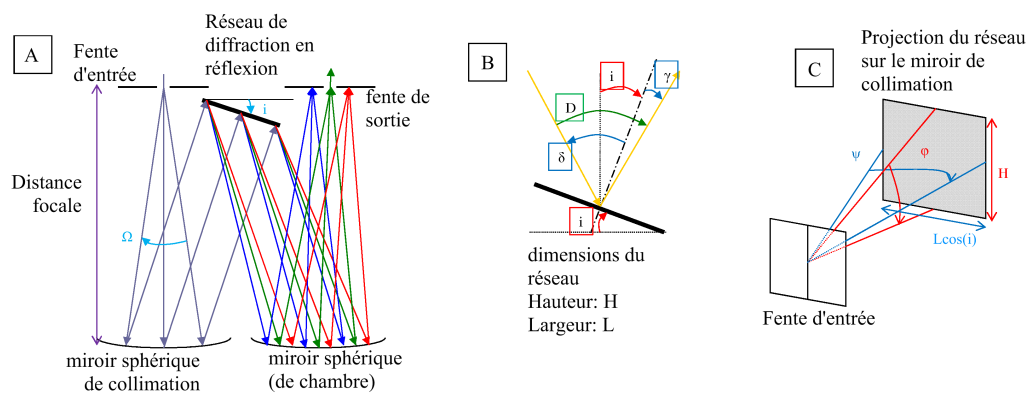


FIGURE 3.8 – Schéma de principe d'un monochromateur (figure A). L'angle i est l'angle de rotation du réseau qui est réglé afin de sélectionner la longueur d'onde au niveau de la fente de sortie. Les figure B et C permettent de définir les grandeurs nécessaires au calcul de la luminosité du spectromètre. L'angle D correspond à l'angle de déviation du monochromateur.

L'angle de déviation D entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi par le réseau est une constante. C'est l'angle de rotation de ce réseau qui est modifié afin de sélectionner la longueur d'onde d'intérêt au niveau de la fente de sortie.

Notons que la fente de sortie est utilisée lorsque le détecteur est ponctuel (de type photomultiplicateur). Lorsque le détecteur est de type multi-canal (comme une caméra CCD), la fente de sortie est enlevée.

La tableau 3.1 présente les caractéristiques principales de ce monochromateur.

Travailler avec un monochromateur de courte distance focale présente l'avantage de pouvoir collecter et analyser un maximum de photons. On parle de l'*étendue géométrique* U du spectromètre (en $\text{mm}^2 \cdot \text{sr}$).

$$U = \Omega \times S \tag{3.2}$$

avec

$$\begin{cases} S &= ab \\ \Omega &= \psi\varphi \end{cases}$$

où a et b sont respectivement la hauteur et la largeur de la fente d'entrée (en mm), S la surface de la fente d'entrée (en mm^2) et Ω est l'angle solide sous lequel est vu le réseau

Focale f (mm)	300
Angle de déviation D (rad)	0.573
Ouverture $F/\#$ (u.a.)	1/3.9
Réseau (traits/mm)	3600
Taille du réseau $L \times H$ (mm ²)	68 × 68
Domaine spectral accessible (nm)	260 - 470

TABLE 3.1 – Caractéristiques principales du monochromateur Acton SP2300i.

depuis la fente d’entrée (en sr). Ces grandeurs, ainsi que les angles ψ et φ , sont définis sur la partie droite de la figure 3.8.

L’angle solide Ω dépend de la focale f du premier miroir sphérique : $\tan\left(\frac{\psi}{2}\right) = \frac{L \cos(i)}{2f}$ et $\tan\left(\frac{\varphi}{2}\right) = \frac{H}{2f}$ où i est l’angle de rotation du réseau (en rad). L’étendue géométrique est donc inversement proportionnelle au carré de la distance focale du monochromateur f . Elle dépend également de la largeur de la fente d’entrée.

Notons cependant que plus l’étendue géométrique d’un monochromateur est importante (c’est-à-dire plus il permet de collecter de photons), moins sa résolution spectrale est importante, et plus il devient difficile de distinguer deux raies d’émission proches.

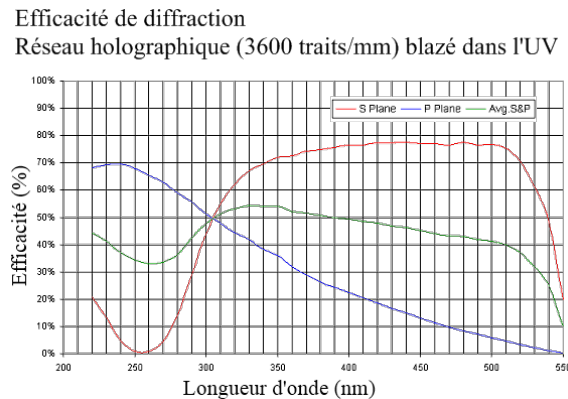


FIGURE 3.9 – Efficacité de diffraction du réseau holographique (3600 traits/mm) utilisé dans cette étude pour les deux polarisations S et P (données constructeur).

Dans cette étude, nous travaillons avec un réseau à 3600 traits/mm (dont l’efficacité de diffraction en fonction de la longueur d’onde incidente est présentée sur la figure 3.9), et une fente d’entrée de $100 \mu\text{m}$. La largeur de la fenêtre spectrale à 280 nm est d’environ 10 nm. Le pouvoir de résolution de l’ensemble spectromètre et détecteur, mesuré à 280 nm au moyen d’une lampe à cathode creuse au plomb², est $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 2180$, où λ est la longueur d’onde centrale de la raie d’émission (en nm), et $\Delta\lambda$ est la largeur spectrale à mi-hauteur de cette raie (en nm).

2. Nous avons considéré que les raies d’une cathode creuse sont infiniment fines.

Le détecteur

Principe Le détecteur utilisé dans cette étude est une caméra ICCD (Intensified Charge Coupled Device), de marque Andor et de modèle iStar.

Une caméra ICCD est composée d'une surface photosensible, ou *photocathode*, d'un intensificateur, d'un écran de phosphore, d'un pavé de fibres optiques et d'un capteur CCD (Charge Coupled Device) (voir figure 3.10). La photocathode transforme les photons incidents en photoélectrons. L'efficacité de conversion de la photocathode dépend de la longueur d'onde des photons incidents. On parle d'*efficacité quantique*, Q . Elle dépend du type d'intensificateur utilisé par le détecteur. La partie droite de la figure 3.10 présente l'évolution de cette efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde des photons incidents pour la caméra intensifiée utilisée dans cette étude. Elle a été choisie car son intensificateur est le plus sensible dans l'UV.

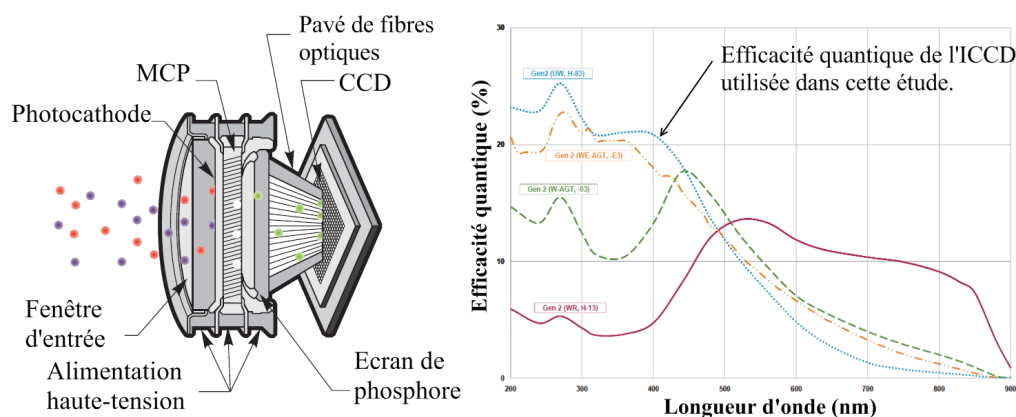


FIGURE 3.10 – La figure de gauche présente le schéma de principe du fonctionnement d'un détecteur ICCD [13]. La figure de droite présente l'évolution de l'efficacité quantique de la photocathode du détecteur en fonction de la longueur d'onde (données constructeur).

Les photoélectrons émis par la photocathode sont multipliés dans l'intensificateur. Il s'agit d'une galette à micro-canaux (MCP). La tension appliquée entre les deux faces de la galette accélère les photoélectrons. Lorsqu'ils heurtent les parois des micro-canaux, ils induisent l'émission de plusieurs électrons secondaires. Le rapport entre le nombre de photoélectrons incidents et sortant de la galette à micro-canaux dépend de la différence de potentiel appliquée entre les deux faces de la galette. L'intensificateur permet également de générer et de contrôler la fenêtre temporelle sur laquelle est intégré le signal enregistré.

Les photoélectrons émis par la galette à micro-canaux sont convertis en photons par l'écran de phosphore. Ces derniers sont ensuite conduits jusqu'au capteur CCD (Charge Coupled Device) via un pavé de fibres optiques. La lecture du capteur CCD permet enfin d'enregistrer un signal. Si la caméra est couplée à un spectromètre, elle permet d'afficher un spectre en longueur d'onde.

La taille des pixels de la CCD, la finesse des grains de l'écran de phosphore, ainsi que celle du pavé de fibres optiques et la taille et la divergence des faisceaux d'électrons sortant de la galette à micro-canaux ont un impact direct sur le pouvoir de résolution du système de détection.

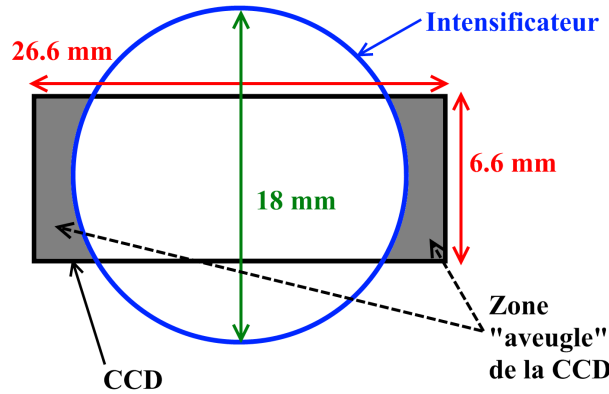


FIGURE 3.11 – Schéma du capteur CCD ainsi que de l'intensificateur du détecteur ICCD utilisés dans cette étude.

Le capteur de notre détecteur iStar est rectangulaire. Il est composé de 2048×512 pixels, chacun de $13 \mu\text{m}$ de côté. Cependant, l'intensificateur a une section circulaire de diamètre 18 mm. Il en résulte que le capteur CCD présente une zone dite 'aveugle', c'est-à-dire qui ne peut pas détecter de signal (voir figure 3.11).

Caractérisation du détecteur Une caméra ICCD est caractérisée par un certain nombre de paramètres. Les plus importants sont le facteur de conversion k , qui permet de relier le nombre de photoélectrons détectés au signal enregistré par la caméra (en coups), le bruit de lecture σ_L , et le facteur de bruit f de l'intensificateur ($f \geq 1$). Ces trois paramètres dépendent du gain G appliqué à l'intensificateur.

Des expériences ont été menées pour calculer ces 3 paramètres pour 3 valeurs du gain et ainsi caractériser notre détecteur.

D'une manière générale, le bruit total σ_{tot} sur la mesure peut être exprimé (voir paragraphe 4.3.1) :

$$\sigma_{tot} = \sqrt{f^2 (\sigma_{exp}^2 + \sigma_N^2) + \sigma_L^2} \quad (3.3)$$

où σ_N est le bruit de comptage, et σ_{exp} regroupe toutes les sources de bruit dont l'origine est extérieure au système d'analyse (il peut s'agir de fluctuations de l'énergie du laser, de la pression, de la température... voir paragraphe 4.2.3). Le bruit de comptage (en photoélectrons) suit une statistique Poissonnienne : $\sigma_N = \sqrt{\langle N \rangle}$, où $\langle N \rangle$ est le nombre moyen de photoélectrons détectés. Si S est le signal mesuré (en coups), alors $S = kN$ et le bruit de photons calculé sur le signal mesuré (en coups) $\sigma_N(S)$ peut donc s'écrire $\sigma_N(S) = k\sigma_N$.

Le bruit de lecture peut être calculé, sur un spectre et pour valeur du gain donné, dans la zone aveugle de la CCD, comme l'écart-type pixel à pixel de l'intensité du fond. Le graphique de gauche de la figure 3.12 présente l'évolution du bruit de lecture (en photoélectrons) en fonction du gain de l'intensificateur.

Le bruit de photons, quant à lui, peut être calculé à partir de l'intensité moyenne du signal sur une série de spectres si le facteur k de conversion est connu. Ce dernier est spécifié par le fabricant de la caméra. Le graphique central de la figure 3.12 présente l'évolution du facteur de conversion avec le gain de l'intensificateur.

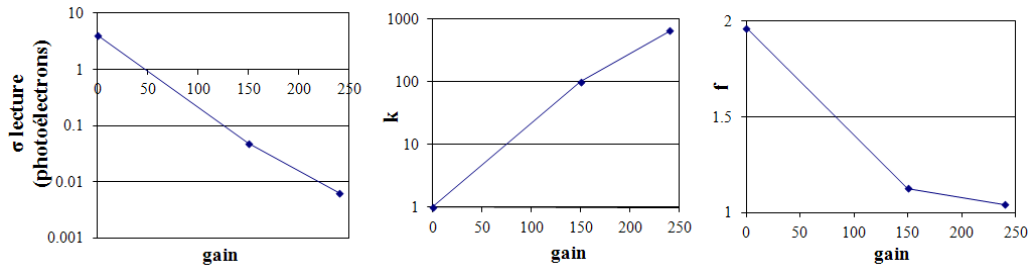


FIGURE 3.12 – Evolution du bruit de lecture, du facteur de conversion et du facteur de bruit du détecteur en fonction du gain de l'intensificateur.

Connaissant le bruit de lecture et le facteur de conversion (et par conséquent le bruit de photons), il est ensuite possible de calculer le facteur de bruit f de l'intensificateur. Si l'on considère un unique spectre, le bruit expérimental σ_{exp} est nul, et par conséquent :

$$f = \sqrt{\frac{\sigma_{tot}^2 - \sigma_L^2}{\sigma_N^2}} \quad (3.4)$$

Le graphique de droite de la figure 3.12 présente l'évolution du facteur de bruit avec le gain de l'intensificateur.

Les résultats de ces tests montrent que la caméra intensifiée est moins bruitée lorsque l'on travaille à fort gain. Dans la suite, les expériences ont donc été réalisées à gain $G = 240$. A cette valeur du gain, le facteur de conversion est $k = 660$ coups/photoélectrons, le bruit de lecture $\sigma_L = 4$ coups et le facteur de bruit est $f \simeq 1$.

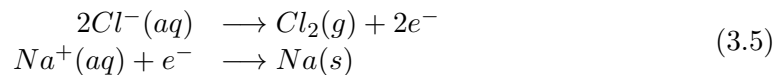
3.2 Manipulation du sodium

Cette section présente les moyens mis en œuvre pour tenir compte du risque chimique lié à la manipulation du sodium liquide. Notons que toutes les concentrations mentionnées dans la suite de ce chapitre sont en ppm massiques.

3.2.1 Le sodium

Le sodium utilisé pour la préparation des échantillons est un sodium de qualité nucléaire, fourni par la société Métaux Spéciaux. Le tableau 3.2 présente la liste (non exhaustive) des impuretés présentes dans les échantillons de sodium de qualité nucléaire, ainsi que leur concentration respective.

Le sodium métallique est obtenu par électrolyse du sel pur. L'électrolyse produit du sodium métallique et du dichlore gazeux. La réaction d'électrolyse peut être décrite par les équations suivantes :



En raison de ses propriétés chimiques (voir paragraphe 1.1.2), la manipulation du sodium requiert un certain nombre de précautions, notamment le travail sous atmosphère inerte d'argon ultra-pur (6.0). Les échantillons sont préparés dans une boîte à gants spécialement conçue pour travailler sous atmosphère d'argon (voir le paragraphe 3.2.2)

Elément	Symbole	Concentration (ppm) sodium de qualité nucléaire
Argent	Ag	≤ 0.5
Aluminium	Al	≤ 1
Bore	B	≤ 1
Baryum	Ba	≤ 0.5
Bismuth	Bi	≤ 0.1
Carbone	C	≤ 10
Calcium	Ca	≤ 2
Chlore + Brome	Cl + Br	2 à 4
Cobalt	Co	≤ 0.1
Chrome	Cr	1
Césium	Cs	≤ 0.1
Cuivre	Cu	≤ 0.9
Fer	Fe	≤ 4
Mercure	Hg	≤ 0.5
Potassium	K	147 à 178
Lithium	Li	≤ 0.1
Magnésium	Mg	≤ 1
Manganèse	Mn	≤ 0.1
Molybdène	Mo	≤ 0.2
Nickel	Ni	0.2 à 0.6
Phosphore	P	≤ 3
Plomb	Pb	≤ 0.2
Soufre	S	≤ 4
Antimoine	Sb	≤ 0.5
Silicium	Si	≤ 1
Etain	Sn	≤ 0.3
Strontium	Sr	2 à 5
Titane	Ti	≤ 0.5
Vanadium	V	≤ 0.5
Zinc	Zn	≤ 0.5
Zirconium	Zr	≤ 1

TABLE 3.2 – Teneur en impuretés du sodium de qualité nucléaire.

et les analyses sont menées sur des échantillons conservés dans un four dédié (voir le paragraphe 3.2.3), balayé par un flux d'argon. Afin d'éviter tout risque que des vapeurs de sodium, entraînées par ce flux d'argon, ne soient relâchées dans l'atmosphère du laboratoire, un piège à sodium est utilisé pour piéger ces vapeurs (voir le paragraphe 3.2.4).

Les paragraphes suivants décrivent en détails le matériel qui sert à la manipulation des échantillons de sodium métallique.

3.2.2 La boîte à gants

Afin de pouvoir manipuler les échantillons de sodium pour les introduire dans le four (voir paragraphe suivant) ou réaliser des prélèvements après les campagnes de mesures, une boîte à gants dédiée a été mise en place par la société Jacomex (voir figure 3.13). Elle permet de manipuler les échantillons sous atmosphère contrôlée d'argon ultra-pur (6.0), c'est-à-dire dont la concentration totale en impuretés (dont l'oxygène) est certifiée inférieure à 1 ppm. Les risques d'oxydation du sodium métallique et donc de formation de soude, de dégagement et d'explosion de $H_2(g)$ sont ainsi minimisés.

Un certain nombre d'opérations sont réalisées en boîte à gants.

Le vidage du four est l'opération la plus difficile car le sodium solide a une consistance pâteuse et collante : il adhère aux parois du creuset en acier qui le contient. Par ailleurs, l'amplitude des mouvement en boîte à gants est limitée, ce qui complique encore l'opération. La géométrie du creuset doit donc être choisie de façon à simplifier au maximum l'opération de vidage : il doit avoir des bords relativement bas (quelques cm au plus) et un diamètre suffisamment grand (supérieur à 10 cm).



FIGURE 3.13 – Photographie de la boîte à gants utilisée dans cette étude pour la manipulation du sodium.

Le remplissage du four est réalisé à partir de sodium pur stocké dans un container conservé dans une armoire dédiée. Afin de pouvoir calculer la concentration des analytes dans les échantillons (ces concentrations sont modifiées en utilisant la méthode des ajouts dosés, voir paragraphe 3.3.2), il est impératif de connaître la masse de sodium

introduite dans le four. Pour cette raison, une balance a été installée dans la boîte à gants.

Les ajouts dosés sont également préparés dans la boîte à gants. La plupart d'entre eux sont des prélèvements d'analyte sous forme de métal solide, et peuvent également être réalisés sous atmosphère ambiante. Cependant, lorsque les concentrations en analyte que l'on cherche à atteindre sont très faibles, les ajouts dosés sont réalisés avec des morceaux de sodium contenant des traces d'analyte et doivent donc être manipulés en boîte à gants.

La boîte à gants a été conçue en utilisant uniquement des matériaux compatibles avec le sodium. Le panneau avant est en verre, la structure est en acier inox, les gants sont en néoprène, et non en butyle comme sur les boîtes à gants classiques.

Un système de purification permet d'éliminer les traces d'oxygène et d'humidité de l'atmosphère de la boîte à gants.

3.2.3 Le four à sodium

Le four utilisé pour les analyses a été spécialement conçu pour cette étude et fabriqué par la société SPG. La figure 3.14 présente une photographie de ce four.

La structure du four ainsi que le creuset qui contient l'échantillon de sodium sont en acier inox, un matériau compatible avec le sodium.

Le creuset, de 150 mm de diamètre et de 60 mm de haut, a été dimensionné pour permettre une vidange facile du four lors des changements d'échantillon. Il contient des échantillons de 300 g de sodium liquide, ce qui représente une hauteur de bain de 30 mm.

Afin de pouvoir réaliser des analyses avec une technique d'analyse nécessitant l'utilisation de plusieurs lasers, comme la LA-LIF (voir paragraphe 2.2), ainsi que de pouvoir observer le plasma sur l'échantillon, trois hublots de 51 mm de diamètre ont été installés sur le couvercle du four. Le premier hublot, placé parallèlement et à une distance de 36 cm de la surface de l'échantillon, est utilisé pour la transmission du faisceau laser d'ablation ainsi que du signal qui est collecté par le télescope (voir le paragraphe 3.1.1). Il est placé très au dessus de la surface de l'échantillon afin de minimiser les risques d'endommagement dû au passage du faisceau laser, ainsi que de dépôt de sodium (sous forme de vapeur ou de projections) sur le hublot. Un second hublot sert à la transmission du faisceau laser d'excitation de fluorescence. L'axe de ce hublot est incliné d'un angle de 25° par rapport à la verticale. Le dernier hublot, incliné du même angle par rapport à la verticale, permet d'observer le plasma sur le sodium liquide, en vision directe ou au moyen d'une caméra.

Au dessous de chaque hublot est installée une arrivée de gaz. Un balayage continu d'argon ultra-pur (6.0) permet de protéger les hublots des dépôts de projections ou de condensation de vapeur de sodium. L'argon utilisé est représentatif du gaz de couverture utilisé dans les réacteurs à caloporteur sodium. La sortie de gaz est placée sur le corps du four, juste sous le couvercle. Le débit total d'argon dans le four est de 6 L/min. Malgré ce balayage et afin de prévenir toute décroissance des signaux enregistrés au cours de la journée, un nettoyage quotidien des hublots à l'alcool est réalisé afin de faire disparaître les dépôts de vapeur de sodium.

Un doigt de gant amovible, plongeant dans le sodium, permet d'installer une sonde en température et donc de mesurer la température du bain de sodium (voir le paragraphe 3.2.5).

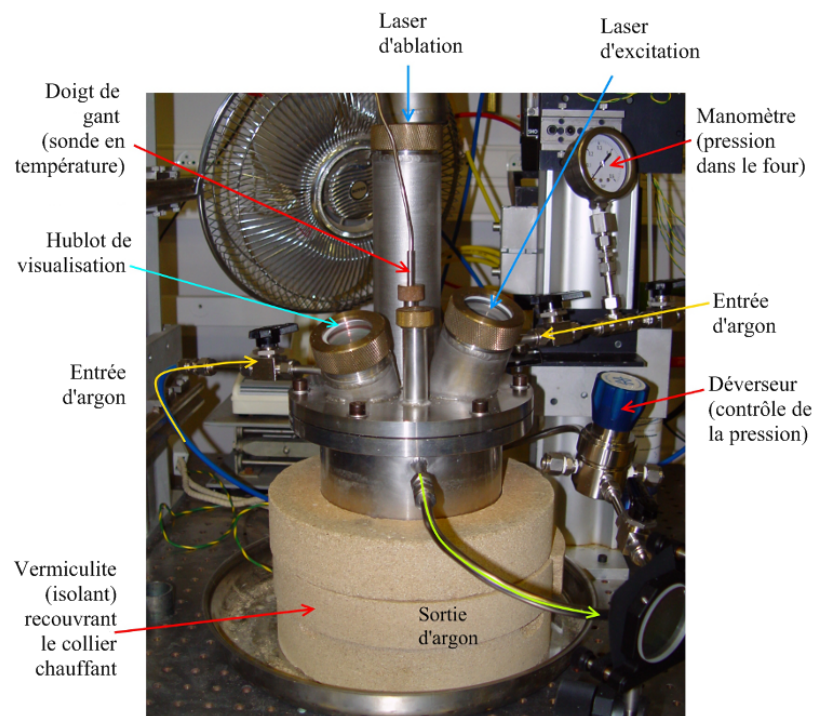


FIGURE 3.14 – Photographie du four contenant les échantillons de sodium.

La figure 3.15 présente une photographie du sodium contenu dans le four, sous forme solide (à température ambiante), observé depuis le hublot permettant la transmission du faisceau laser d'ablation. On peut observer sur la surface de l'échantillon une zone de taille réduite décapée par l'ablation laser. Elle est entourée d'une zone où la surface du métal est recouverte d'une fine couche d'oxyde solide (la température de fusion de l'oxyde de sodium Na_2O est de $1132\text{ }^\circ\text{C}$). Cette oxydation est due aux résidus d'oxygène contenus dans le gaz injecté dans le four. A la périphérie de cette zone, on observe des 'concrétions'. Elles se forment à partir des projections de sodium dues à l'ablation laser qui sont entraînées par le flux de gaz. Elles recouvrent la surface de l'échantillon ainsi que les bords du creuset qui le contient. Cette photographie a été prise juste après la réalisation d'un ajout dosé de sodium contenant des traces d'analyte. Ce dernier n'était pas encore dissous dans le bain et peut être observé sur la photographie, à proximité de la zone décapée par le laser d'ablation.

3.2.4 Le piège à sodium

Le flux d'argon mis en place dans le four permet d'assurer la protection des hublots vis-à-vis des projections de gouttelettes et de dépôts de vapeur de sodium. Cependant, l'argon injecté doit être évacué. En sortie du four, ce gaz peut être chargé de vapeurs de sodium qui sont entraînées dans le circuit d'évacuation. Afin d'éviter le rejet de ces vapeurs de sodium dans l'atmosphère du laboratoire, un *piège à sodium* est utilisé.

Ce piège à sodium est composé d'une succession de tamis et d'un bourrage en acier inox à travers lesquels circulent les gaz et sur lesquels se condensent les vapeurs. La figure 3.16 présente une photo de notre piège à sodium démonté pour un nettoyage.

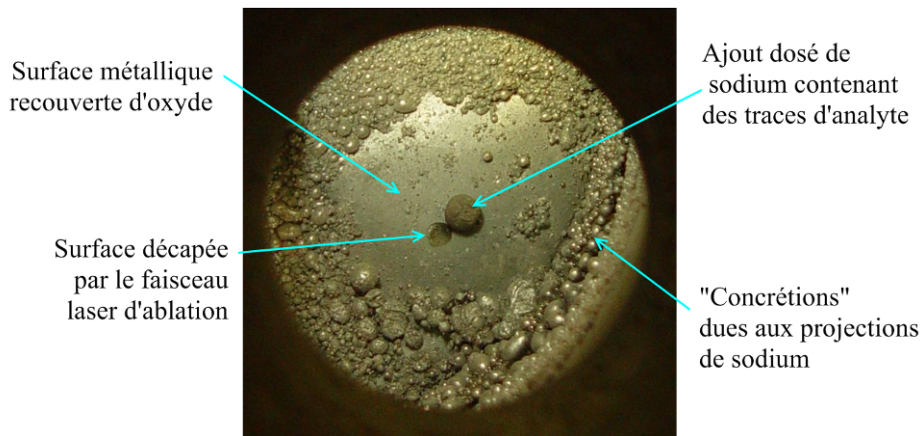


FIGURE 3.15 – Photographie de la surface du sodium solide (à température ambiante) dans le four observée depuis le hublot servant à transmettre le faisceau laser d'ablation. Les concrétions observées sur la surface sont probablement dues aux projections de sodium lors de l'ablation laser sur l'échantillon liquide qui retombent sur la surface recouverte d'une fine couche d'oxyde de sodium solide (température de fusion 1132 °C) et ne peuvent donc pas rejoindre le bain.

3.2.5 Le système de régulation en température

La température du sodium dans le four est contrôlée par un système d'asservissement, composé d'une sonde en température, d'un collier chauffant et d'un régulateur de marque PEKLY.

La température de fusion du sodium est de 98 °C. Dans les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium, la température moyenne du caloporteur est de 550 °C. Cependant, au delà de 250 °C, des vapeurs opaques commencent à se former au dessus de la surface du liquide et empêchent la propagation de la lumière. Ces vapeurs sont rédhibitoires dans le cas où l'on veut réaliser des analyses en spectroscopie optique de la surface du sodium.

Afin de s'affranchir de ces vapeurs et de minimiser le temps de chauffe de l'échantillon, la température de consigne du sodium, pour les analyses en LIBS et en LA-LIF a été fixée à $T_{Na} = 150$ °C. Il a été vérifié que dans la gamme de température accessible pour les expériences de spectrométrie optique (100 °C à 250 °C), la température du bain n'a pas d'influence sur les performances de la technique d'analyse.

La sonde en température est insérée dans le doigt de gant du four, qui plonge au milieu du bain de sodium. Il s'agit d'un thermocouple de type S, adapté à la mesure de température pouvant aller jusqu'à 1600 °C. Elle envoie au régulateur la température mesurée dans le bain.

Le bain de sodium est chauffé au moyen d'un collier chauffant, composé de deux nappes résistives. Il est positionné sur la partie basse du four sodium, qu'il enserre. Sa hauteur de 38 mm permet de s'assurer que le bain de sodium (d'épaisseur 30 mm) est chauffé de manière homogène.

Afin d'éviter les risques de brûlure et des déperditions trop importantes d'énergie, des cylindres de vermiculite isolante sont placés sous le four et autour du collier chauffant.

Le régulateur PEKLY contrôle la tension appliquée au collier chauffant et per-

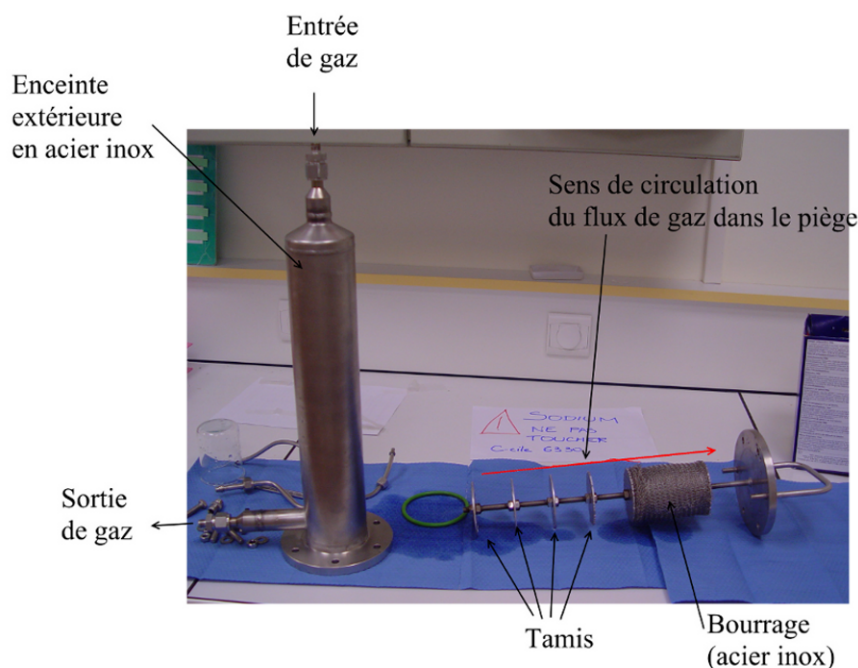


FIGURE 3.16 – Piège à sodium démonté après nettoyage.

met d'obtenir, après un régime transitoire de courte durée (30 minutes environ), une température stable de 150 °C dans le four.

Le système de chauffage permet de travailler avec des températures pouvant aller jusqu'à 400 °C, ce qui permet d'accélérer la dissolution d'ajouts dosés (voir le paragraphe 3.3.2).

3.3 La méthodologie de l'étalonnage

La détermination de la sensibilité de la LIBS et de la LA-LIF pour l'application à la détection de traces dans le sodium liquide passe par le calcul des limites de détection des éléments d'intérêt dans le sodium. Ces limites de détection sont calculées à partir des courbes d'étalonnage.

Cependant, le tracé de ces courbes nécessite d'être capable de faire varier la concentration des analytes dans l'échantillon. Ceci impose un certain nombre de contraintes sur le choix des analytes utilisés (voir paragraphe 3.3.1), ainsi que sur la méthode utilisée pour modifier leur concentration dans le bain de sodium (voir paragraphe 3.3.2).

3.3.1 Le choix des analytes

Le travail en spectroscopie d'émission atomique sur des échantillons de sodium liquide impose un certain nombre de contraintes sur nos expériences, et notamment sur le choix des analytes étudiés.

D'une part, la LIBS et LA-LIF appliquées aux liquides ne permettent d'analyser que la fraction dissoute des impuretés, ou éventuellement des nanoparticules et les colloïdes en suspension si l'échantillon est homogène à l'échelle du volume sondé (voir paragraphe 2.1.2). Dans ces derniers cas, en revanche, les résultats sont plus difficiles à

maîtriser : ils dépendent de la taille des nanoparticules et des colloïdes qui doivent donc être caractérisés *a priori*. On se limite donc ici à l'étude d'impuretés solubles dans le sodium liquide, ce qui implique une contrainte importante sur la limite de solubilité des analytes choisis pour cette étude [102]. Celle-ci doit être de l'ordre de (ou supérieure à) 100 ppm à 150 °C afin de nous permettre de tracer une droite d'étalonnage sur cette gamme de concentration.

D'autre part, en vue des analyses en LA-LIF, les niveaux d'énergie de l'analyte choisi doivent présenter une transition de fluorescence exploitable, c'est-à-dire dont les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont dans le domaine UV-visible. De plus, d'après les recherches bibliographiques présentées dans le chapitre 2, les limites de détection que l'on espère obtenir en LA-LIF sont sub-ppm. Il est donc important que l'analyte choisi ne soit pas une impureté majoritaire du sodium de qualité nucléaire (voir tableau 3.2).

Pour cette étude, nous avons donc choisi de travailler avec des éléments modèles : le plomb, l'indium et le thallium. Leur limite de solubilité dans le sodium liquide est supérieure à 100 ppm à 150 °C [102], et ils possèdent des transitions fluorescentes exploitables dans les conditions de notre montage expérimental (voir paragraphe 5.1) [67] [68] [69] [103].

3.3.2 La méthode des ajouts dosés

Le tracé de courbes d'étalonnage implique l'analyse d'échantillons dont les concentrations en analyte sont différentes et connues. Dans notre cas, il n'est pas possible de changer d'échantillon chaque fois qu'on souhaite changer la concentration en analyte dans le four. En effet, le changement d'échantillon de sodium nécessite de longues manipulations en boîte à gants. Afin de modifier la concentration en analyte dans les échantillons de sodium, la méthode des *ajouts dosés* est utilisée.

La masse de sodium m_{Na} contenue dans le four est connue. Pour le i^{eme} ajouté dosé, la masse m_M^i d'un morceau métallique d'analyte pur (plomb, indium ou thallium) est déterminée avec précision³, puis ajoutée dans le bain de sodium. Ce dernier est ensuite chauffé jusqu'à atteindre la température de fusion du métal ajouté (afin d'accélérer la cinétique de dissolution de l'ajout dosé). La masse totale d'analyte ajoutée peut être déterminée à partir des masses des ajouts dosés précédents $m_M^{tot} = \sum_{j \leq i} m_M^j$. Enfin, la concentration $[M]$ (en % massique) de l'analyte dans le bain de sodium est calculée :

$$[M] = \frac{m_M^{tot}}{m_M^{tot} + m_{Na}} \quad (3.6)$$

Un inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas de réaliser de nouvelles analyses sur un échantillon après qu'il ait subi un nouvel ajout dosé : on ne peut pas revenir en arrière. Cependant, dans notre cas, c'est la méthode la plus simple pour modifier les concentrations en analyte dans le bain de sodium.

Notons que cette méthode, bien adaptée pour cette première étude, ne pourra pas être utilisée pour l'étalonnage in-situ éventuel de l'une ou l'autre des techniques étudiées ici (si elles sont retenues pour une implantation en réacteur).

3. La balance utilisée pour la pesée des ajouts dosés était précise à 0.1 mg près.

3.3.3 Limite de détection et de quantification

L'objectif de cette étude étant la caractérisation de la sensibilité de deux techniques d'analyse élémentaire, l'évaluation de leurs *limites de détection* LdD et de leur *limite de quantification* LdQ pour les analytes choisis dans le sodium liquide, est donc nécessaire.

La limite de détection correspond à la concentration en analyte au-delà de laquelle l'opérateur est assuré que l'échantillon analysé contient l'analyte avec une incertitude spécifiée [104] [105] [106], mais la détection de l'analyte n'implique pas forcément que des mesures quantitatives puissent être réalisées avec une précision raisonnable.

La limite de quantification est la concentration en analyte à partir de laquelle l'opérateur peut donner une information quantitative sur la concentration en analyte de l'échantillon, avec un intervalle de confiance spécifié [105] [106].

Il existe de nombreuses méthodes pour calculer la limite de détection et la limite de quantification. Ce paragraphe présente les deux méthodes utilisées dans cette étude. La première repose sur l'acquisition d'une seule série de spectres et sur le calcul du bruit du fond sous la raie, alors que la seconde nécessite le tracé d'une droite d'étalonnage.

La méthode de calcul de la limite de détection la plus utilisée consiste à calculer l'écart-type σ_F du signal sur un échantillon blanc. Les limites de détection et de quantification sont alors les concentrations en analyte telles que le signal S enregistré est [106] [107] :

$$\begin{cases} S(LdD) &= 3 \times \sigma_F \\ S(LdQ) &= 10 \times \sigma_F \end{cases}$$

Cette méthode de calcul implique une probabilité de faux négatif⁴ de 1% à la limite de détection et une incertitude de $\pm 30\%$ sur la valeur mesurée de la limite de quantification. Cependant, afin de pouvoir l'appliquer, il faut s'assurer que 3 hypothèses sont vérifiées :

- La distribution de l'intensité du fond doit être normale ;
- Un grand nombre de spectres doivent être enregistrés (au moins 20) afin que l'incertitude sur l'estimation du bruit σ_F ne soit pas trop grande [108] ;
- Enfin, les données ne doivent pas comporter de points aberrants.

Pour obtenir directement la concentration en analyte correspondant aux limites de détection et de quantification, il suffit d'utiliser la pente p de la droite d'étalonnage. Dans ce cas, la 'droite d'étalonnage' est définie par l'origine et le point obtenu grâce à l'enregistrement d'une série de spectre sur un échantillon dont la concentration C en impureté est connue⁵. On a alors $S(LdD) = p \times LdD$ et $S(LdQ) = p \times LdQ$. Ainsi, si les variances sont homogènes⁶, on obtient :

$$\begin{cases} LdD &= \frac{3 \times \sigma_F}{p} = \frac{3C}{RSB} \\ LdQ &= \frac{10 \times \sigma_F}{p} = \frac{10C}{RSB} \end{cases} \quad (3.7)$$

4. Un faux négatif correspond à l'identification de l'échantillon comme un blanc par l'opérateur, alors qu'il contient effectivement l'analyte d'intérêt.

5. Dans ce cas, on ne s'intéresse pas à la vérification de la linéarité de la droite d'étalonnage considérée.

6. Les variances sont dites homogènes lorsqu'elles ne dépendent pas de la concentration en analyte dans l'échantillon.

où $RSB = S/\sigma_F$ est le rapport signal sur bruit, et C est la concentration en analyte pour laquelle est mesuré le signal S .

Cette méthode de calcul de la limite de détection présente l'avantage d'être rapide : une seule série de spectres permet d'obtenir une valeur de la LdD . Cependant, elle ne prends pas en compte l'incertitude sur la pente p de la droite d'étalonnage (puisque dans ce cas, aucune droite n'est tracée) qui est due aux incertitudes sur les valeurs de l'intensité du signal, ainsi que sur celles sur la concentration en analyte.

Une autre méthode pour estimer les limites de détection et de quantification repose sur le tracé des courbes d'étalonnage et de leurs hyperboles de confiance. Les hyperboles de confiance prennent en compte l'incertitude sur la pente (due aux incertitudes sur les valeurs de l'intensité et sur celles des concentrations en analyte des différents échantillons), ainsi que celle sur l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage. La partie gauche de la figure 3.17 présente le schéma d'une droite d'étalonnage, avec ses hyperboles de confiance calculées pour un certain intervalle de confiance. Pour un signal S donné, la probabilité que la concentration en analyte dans l'échantillon soit dans les hyperboles de confiance, c'est-à-dire entre C_{min} et C_{max} est de α . Dans notre étude, nous avons choisi $\alpha = 95\%$.

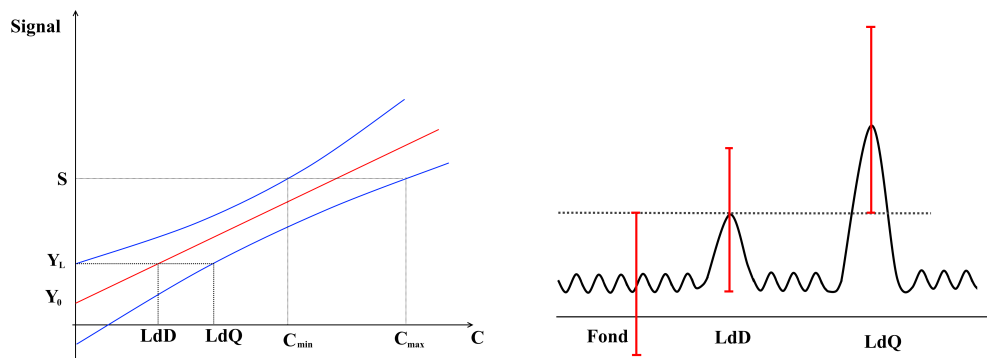


FIGURE 3.17 – Le schéma de gauche présente une droite d'étalonnage avec ses hyperboles de confiance. Ces hyperboles de confiance correspondent à un intervalle de confiance qui doit être spécifié. La figure de droite présente le signal de la raie correspondant à la limite de détection et la limite de quantification. Les barres d'erreur tracées correspondent au même intervalle de confiance.

Sur la figure 3.17, Y_L représente l'intensité minimale du signal qui peut être distinguée d'un blanc avec un intervalle de confiance α donné. On définit alors la limite de détection comme la concentration correspondant à ce signal. La limite de quantification est la concentration correspondant au point d'intersection de la droite horizontale passant par Y_L avec l'hyperbole de confiance la plus basse [106] [109]. La partie droite de la figure 3.17 présente l'intensité du signal à la limite de détection LdD et à la limite de quantification LdQ correspondant à ces définitions.

Notons qu'afin d'obtenir une précision maximale sur la pente p de la droite d'étalonnage, il faut utiliser plusieurs échantillons dont la concentration en analyte est proche de la limite de détection, et plusieurs échantillons dont la concentration en analyte est proche de la limite haute de la gamme de concentrations étudiée. L'ajout de points dans la

zone intermédiaire n'est pas indispensable.

Dans notre étude, nous avons choisi d'estimer les limites de détection (et de quantification) en utilisant la méthode de la droite d'étalonnage et des hyperboles de confiance. En effet, même si elle donne des valeurs plus élevées que la méthode $3\sigma/p$, elle permet de prendre en compte l'incertitude sur la pente de la droite d'étalonnage. Elle est donc plus réaliste. Cependant, pour l'optimisation des différents paramètres expérimentaux en LIBS et en LA-LIF afin de minimiser la limite de détection, il n'était pas possible de tracer une droite d'étalonnage pour chaque point. La méthode de calcul basée sur la formule $LdD = 3\sigma_F/p$ permet d'obtenir un critère objectif d'optimisation : le rapport signal sur bruit. Minimiser la limite de détection équivaut à maximiser le rapport signal sur fond.

3.3.4 Analyses *a posteriori*

Hypothèses de travail

Le travail en spectroscopie d'émission optique sur des échantillons liquides de sodium dans lesquels les concentrations en analyte sont modifiées en utilisant la méthode des ajouts dosés (décrite dans le paragraphe 3.3.2) repose sur deux hypothèses principales :

- d'une part, les ajouts dosés doivent être totalement dissous dans le bain de sodium avant le début de chaque analyse ;
- d'autre part, les échantillons doivent être homogènes au moment des analyses.

Dans notre configuration expérimentale, la validité de ces deux hypothèses ne peut pas être vérifiée en même temps que les analyses LIBS ou LA-LIF sont réalisées. C'est la raison pour laquelle des analyses *a posteriori* sont menées : à la fin de la campagne de mesures menée pour le tracé de courbes d'étalonnage, des prélèvements sont réalisés en boîte à gants en plusieurs endroits de l'échantillon de sodium solidifié. Ces prélèvements sont analysés afin de déterminer la concentration en analyte, et vérifier que la concentration est la même en tout point du bain de sodium, et égale à la concentration calculée à la suite des ajouts dosés.

Les analyses *a posteriori* sur les échantillons de sodium sont réalisées en spectrométrie par torche à plasma.

Spectrométrie par torche à plasma : ICP-AES

Principe de la technique L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) est une technique d'analyse élémentaire par spectrométrie optique. Son principe repose sur la formation d'un plasma d'argon ultra-pur dans lequel est nébulisée la solution à analyser. Le plasma permet l'atomisation des composants de la solution, puis leur excitation et enfin leur ionisation. De la même façon qu'en LIBS, les ions et les atomes, en se désexcitant, émettent des photons dont la longueur d'onde est caractéristique à la fois de leur nature et de leur état. L'analyse spectroscopique de la lumière émise permet donc de connaître la composition élémentaire de la solution initiale.

Le plasma d'argon est produit dans une *torche à plasma* (voire figure 3.18). Cette dernière est constituée de deux tubes en verre concentriques qui permettent l'injection du gaz, de l'argon ultra-pur, et d'une spire qui permet de générer un champ radiofréquence. L'énergie de ce champ est absorbée par l'argon qui est ionisé. Ceci permet

la génération d'un plasma dont la température est généralement comprise entre 6000 K et 10000 K. Contrairement à ce qui se passe en LIBS, en ICP le plasma est stationnaire et il est extrêmement stable en température et densité électronique.

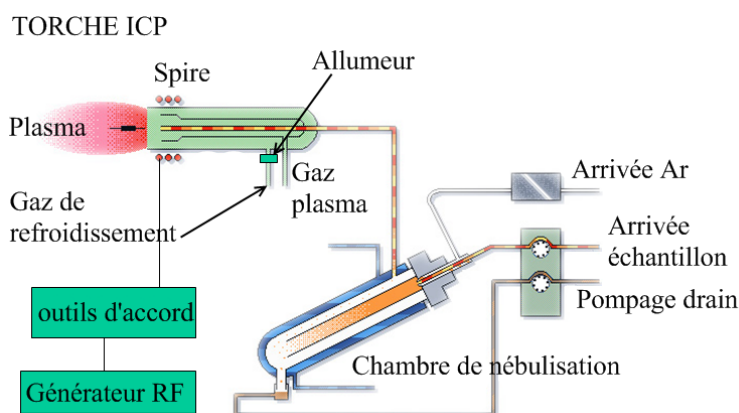


FIGURE 3.18 – Schéma de principe du fonctionnement d'une torche à plasma ICP. Le plasma est formé par l'ionisation de l'argon (gaz plasma) qui absorbe l'énergie d'un champ radiofréquence (RF).

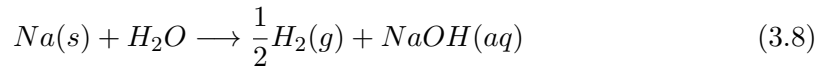
L'injection de la solution dans le plasma est réalisée sous forme de gouttelettes. Les gouttelettes sont générées à partir de la solution à analyser au moyen d'un *nébuleur*. Ce dernier est composé de deux tubes concentriques. Le tube périphérique est balayé par un courant d'argon, et le tube intérieur permet d'injecter la solution. La sortie des tubes est resserrée et la pression à cet endroit est telle que la solution éclate en gouttes de taille très variable. Cependant, l'injection de gouttes trop grosses déstabilise le plasma. Il faut donc trier les gouttes selon leur taille. Ce tri est réalisé dans une *chambre de nébulisation* (voir figure 3.18). La taille maximale des gouttelettes injectées dans le plasma d'argon est de $10\ \mu\text{m}$.

En ICP-AES, le signal observé est généralement celui des raies ioniques qui sont plus sensibles que les raies des atomes neutres. La densité électronique dans le plasma d'argon étant plus faible que celle des plasmas générés en LIBS, la largeur spectrales des raies d'émission est plus fine. Leur observation nécessite l'utilisation d'un spectromètre très résolu, généralement un monochromateur. Dans notre cas, ce monochromateur est couplé à un capteur de type CCD qui permet l'observation de spectres en longueur d'onde.

L'appareil est étalonné au moyen de solutions de concentrations différentes préparées à partir de solutions de référence, puis peut servir à la détermination de la concentration des analytes dans les prélèvements réalisés sur le bain de sodium.

Préparation des échantillons Les échantillons de sodium, prélevés sur le bain et préalablement pesés, sont dissous dans un volume d'eau distillée. Ils sont découpés, sous atmosphère ambiante, sur une plaque de tantale et avec un couteau en tantale afin d'éviter la contamination des échantillons. Lors de cette phase de découpe, les échantillons s'oxydent à l'air, mais cette oxydation n'est pas limitante pour notre étude puisque l'on ne s'intéresse pas à la concentration en oxygène dans les échantillons. Les morceaux de sodium sont ensuite ajoutés à la solution, contenue dans un ballon en

verre et maintenue sous atmosphère d'azote. La réaction de dissolution est :



L'oxydation du sodium est exothermique. Elle produit de la soude et du dihydrogène gazeux. L'atmosphère d'azote maintenue au-dessus de la solution permet d'éviter tout risque d'explosion du dihydrogène dégagé dû à l'échauffement du gaz et à la présence d'oxygène. L'étape de découpe des échantillons avant la mise en solution permet de s'assurer du contrôle de la réaction grâce à l'ajout du réactif en petite quantité.

La solution obtenue à la suite de la dissolution totale de l'échantillon de sodium est fortement basique. Or la limite de solubilité des éléments dans l'eau dépend du pH de la solution. Dans le cas de nos analytes, cette limite est plus élevée lorsque le pH de la solution est acide. Afin d'obtenir une solution à $pH \leq 2$, on ajoute 5 mL d'acide nitrique HNO_3 à 67 %.

La solution obtenue est pesée et sa densité mesurée afin d'en connaître précisément le volume. Si les concentrations en analyte suspectées sont trop importantes, elle peut être diluée avant d'être analysée.

3.4 Conclusion

Le montage expérimental mis au point pour cette étude est relativement complexe. Il nécessite entre autre l'utilisation de deux lasers, dont un laser accordable (Oscillateur Paramétrique Optique) pour l'excitation sélective des atomes d'analyte en LA-LIF. L'alignement des deux faisceaux laser au point d'ablation est un élément critique de ce montage car il conditionne le nombre d'atomes d'analyte excités par le second faisceau laser, et donc l'intensité du signal de fluorescence enregistré. Par ailleurs, la synchronisation des deux lasers est également très importante puisqu'elle influe aussi sur le volume sondé par l'impulsion d'excitation et sur la température de la vapeur (voir paragraphe 2.2.2).

Le risque chimique impliqué par la manipulation de sodium, et notamment de sodium liquide, a été pris en compte. Afin d'éviter tout contact des échantillons avec l'atmosphère ambiante, un four a été spécialement conçu, et une boîte à gants dédiée a été mise en place. Par ailleurs, le travail avec des échantillons de sodium liquide impose un certain nombre de contraintes sur le choix de l'analyte étudié. Nous avons choisi de travailler avec des analytes modèles : le plomb, l'indium et le thallium.

Enfin, la détermination de la sensibilité des deux techniques d'analyse élémentaire étudiées ici (la LIBS et la LA-LIF) passe par le calcul de limites de détection des analytes dans le sodium liquide. Le principe du calcul de ces limites de détection est basé sur le tracé de droites d'étalonnage. Les différents échantillons (contenant les analytes à des concentrations différentes et connues) nécessaires au tracés des droites d'étalonnage ont été obtenus en utilisant la méthode des ajouts dosés.

Chapitre 4

Détermination de la sensibilité de la LIBS pour la détection de traces dans le sodium liquide

Comme on l'a vu dans le chapitre 3, afin de déterminer les performances de la LIBS pour la détection d'impuretés dans le sodium liquide, l'étude est réalisée en deux parties.

Dans un premier temps, le montage et les paramètres expérimentaux sont optimisés pour la détection en LIBS dans le sodium liquide des trois analytes modèles, choisis pour leur limite de solubilité élevée dans le sodium à la température des expériences [102]. Des courbes d'étalonnage sont tracées pour estimer les limites de détection du plomb, de l'indium et du thallium.

Dans un second temps, la possibilité d'extrapoler les performances de la technique (et notamment les limites de détection obtenues pour le plomb, l'indium et le thallium) à tous les éléments du tableau périodique est étudiée.

Notons que dans ce chapitre, toutes les concentrations mentionnées sont en ppm massiques.

4.1 Optimisation des paramètres expérimentaux

4.1.1 Critère objectif pour l'optimisation

La première étape, avant de pouvoir déterminer les performances d'une technique d'analyse pour une application donnée, consiste à optimiser les différents paramètres expérimentaux.

Notre étude ayant pour objectif l'obtention des limites de détection (LdD) les plus basses possibles pour les analytes choisis (plomb, indium et thallium), il était nécessaire de trouver un critère objectif d'optimisation des paramètres expérimentaux qui soit directement relié à cette grandeur. D'après la discussion sur les limites de détection présentée dans le paragraphe 3.3.3, deux méthodes peuvent être utilisées pour calculer la limite de détection d'un analyte dans un échantillon. Celle que nous avons choisie repose sur le tracé de droites d'étalonnage accompagnées d'hyperboles de confiance. Cependant, il n'est pas possible de tracer une droite d'étalonnage chaque fois qu'un paramètre expérimental doit être optimisé. C'est pourquoi le critère d'optimisation

choisi pour ces paramètres découle du calcul de la limite de détection via le calcul du rapport du signal sur le bruit du fond (qui ne nécessite qu'un seul échantillon) :

$$LdD = \frac{3C}{RSB} \quad (4.1)$$

où C est la concentration en analyte dans l'échantillon, et RSB est le rapport signal sur bruit de la raie étudiée. D'après l'équation 4.1, il est clair que pour une concentration donnée, pour obtenir une limite de détection minimale, il faut avoir le rapport signal sur bruit maximal. Le critère d'optimisation retenu dans cette étude est donc la maximisation du rapport signal sur bruit.

Dans la suite, plusieurs grandeurs ont été calculées à partir des données des spectres enregistrés : d'une part l'intensité des raies et du continuum, et d'autre par le bruit du fond.

Dans un premier temps, l'intensité brute I des raies a été calculée comme la somme sur la largeur à mi-hauteur des raies. Dans nos conditions expérimentales, cette dernière était de 16 pixels. Dans un second temps, l'intensité du fond sous la raie, F , a été estimée grâce à une régression (linéaire ou quadratique en fonction de la forme du spectre dans la fenêtre spectrale étudiée) du continuum à proximité de la raie étudiée. Cette intensité du fond a été calculée sur le même nombre de pixels que l'intensité de la raie correspondante. Il était ensuite possible de calculer le signal net de la raie $S = I - F$.

Enfin, le bruit du fond sous la raie σ_F a été calculé comme l'écart-type de l'intensité du fond sur les différentes répliques. Afin d'obtenir une précision suffisante sur cette valeur de l'écart-type, il est nécessaire de disposer d'un grand nombre de données. C'est la raison pour laquelle, pour la plupart des optimisations, des séries de 100 spectres ont été enregistrées. Ce choix correspond à un compromis entre la durée de la mesure et les incertitudes tolérées sur les résultats. Pour une série de 100 spectres, l'incertitude sur la valeur de l'écart-type est encore de 30% [108].

Une fois les calculs de I , F , S et σ_F réalisés, il était possible de calculer le rapport signal sur bruit :

$$RSB = \frac{S}{\sigma_F}$$

Les paragraphes suivants présentent les résultats de l'optimisation des différents paramètres expérimentaux : le choix de la raie la plus adaptée pour chacun des 3 analytes, la détermination de l'énergie d'ablation qui permet d'obtenir le plus fort rapport signal sur bruit et enfin celle de la porte d'acquisition optimale.

Notons également que dans la suite, chaque spectre correspond à l'accumulation de la lumière émise par 400 plasmas LIBS consécutifs. Cette accumulation permet d'améliorer le rapport signal sur bruit des raies de l'analyte étudié [73], mais cela se fait au détriment de la durée de la mesure. Le choix de travailler avec 400 plasmas constitue donc un compromis entre les performances de la technique et la durée des acquisitions. Dans ces conditions, l'acquisition d'une série de 100 spectres durait 33 minutes.

4.1.2 Raies atomiques optimales

Le spectromètre utilisé dans cette étude étant un monochromateur avec une fenêtre spectrale relativement étroite (une dizaine de nanomètres dans l'UV, voir paragraphe

3.1.3), il n'était pas possible d'observer simultanément toutes les raies des analytes. Il a donc été nécessaire d'identifier pour chaque analyte la raie d'émission atomique qui permet d'obtenir la limite de détection la plus basse, c'est-à-dire le rapport signal sur bruit maximal.

Dans le cas du plomb, des séries de 20 spectres ont été enregistrées pour les trois raies atomiques les plus intenses à 283.3 nm, 368.3 nm et 405.8 nm. Les paramètres d'acquisition fixés pour cette étude étaient un délai de 1 μ s et une durée de 1 μ s également. La concentration en plomb dans l'échantillon de sodium était de 1365 ppm.

Dans le cas de l'indium, des séries de 100 spectres ont été enregistrées pour un délai de 4 μ s et une durée d'acquisition de 6 μ s. Les raies étudiées étaient celles à 325.6 nm, 410.2 nm et 451.1 nm. La concentration en indium dans le bain de sodium était de 50 ppm.

Enfin, dans le cas du thallium, des séries de 100 spectres ont été enregistrées pour un délai de 2 μ s et une durée d'acquisition de 1 μ s. Les raies étudiées étaient celles à 276.8 nm et 351.9 nm. La concentration en thallium dans l'échantillon de sodium était de 79 ppm.

Dans chaque cas, les raies atomiques choisies sont celles qui possèdent le gA le plus fort (g étant le degré de dégénérescence du niveau supérieur de la transition, et A le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition correspondante). Pour chaque raie, le signal net de la raie S , le bruit du fond σ_F ainsi que le rapport signal sur bruit ont été calculés. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.1.

Analytes	λ (nm)	S	F	σ_F	RSB
Pb	405.8	$2.7 \cdot 10^7$	$3.6 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^6$	20
	368.3	$2.1 \cdot 10^7$	$2.4 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^6$	13
	283.3	$2.3 \cdot 10^7$	$2.5 \cdot 10^7$	$6.4 \cdot 10^5$	37
In	451.1	$3.7 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^8$	$3.8 \cdot 10^6$	10
	410.2	$2.6 \cdot 10^7$	$7.4 \cdot 10^7$	$3.6 \cdot 10^6$	7
	325.6	$1.4 \cdot 10^7$	$2.4 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^6$	9
Tl	351.9	$1.0 \cdot 10^6$	$7.4 \cdot 10^6$	$2.1 \cdot 10^5$	5
	276.8	$3.4 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^6$	$3.1 \cdot 10^4$	11

TABLE 4.1 – Pour 3 raies d'émission du plomb, de l'indium et 2 raies d'émission du thallium, ce tableau rassemble les valeurs du signal net S , du fond sous la raie F , du bruit du fond sous la raie σ_F et du rapport signal sur bruit RSB . Dans l'échantillon de sodium, les concentrations en analytes étaient [Pb]=1365 ppm, [In]=50 ppm et [Tl]=79 ppm. Les paramètres d'acquisition étaient les suivants : pour le plomb, un délai et une durée d'acquisition de 1 μ s, pour l'indium, un délai de 4 μ s et une durée d'acquisition de 6 μ s, et enfin, pour le thallium, un délai de 2 μ s et une durée d'acquisition de 1 μ s.

Dans le cas du plomb, les 3 raies d'émission atomique étudiées ont une intensité comparable. En revanche, la raie à 283.3 nm est celle qui présente le bruit de fond minimal. Ceci est probablement corrélé à l'évolution de l'intensité du continuum F qui augmente avec la longueur d'onde. Elle est donc minimale dans l'UV, ce qui permet entre autres d'obtenir un bruit de comptage minimal, et par conséquent un rapport signal sur bruit maximal pour la raie du plomb à 283.3 nm qui a donc été choisie pour la suite des optimisations.

Notons par ailleurs que la raie du plomb à 283.3 nm se trouve dans le pied d'une

raie de la matrice sodium. Cette raie à 285.3 nm est extrêmement auto-absorbée et élargie. Le fond sous la raie du plomb à 283.3 nm présente donc une composante supplémentaire à celle du continuum (Bremsstrahlung et recombinaisons radiatives). La figure 4.1 présente deux spectres LIBS de ces raies.

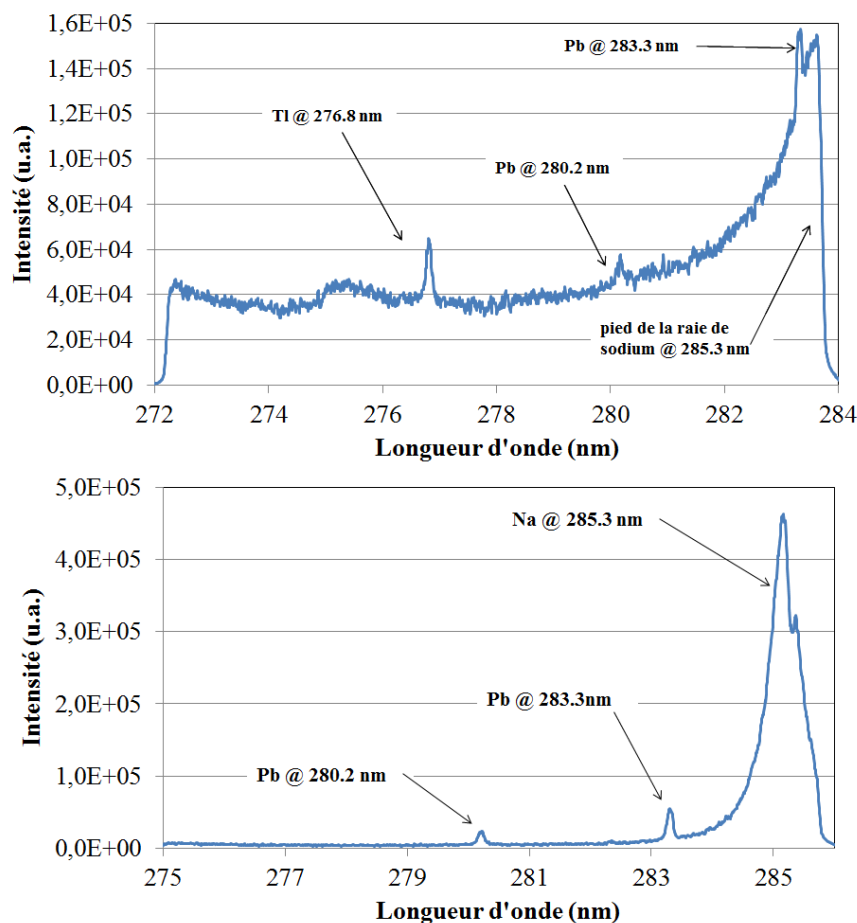


FIGURE 4.1 – Figure du haut : Spectre LIBS enregistré sur un échantillon de sodium contenant 79 ppm de thallium et 90 ppm de plomb. Figure du bas : Spectre LIBS enregistré sur un échantillon de sodium contenant 1365 ppm de plomb. Le spectre est centré à 280.2 nm, ce qui permet d’observer une partie de la raie du sodium à 285.3 nm. Pour l’acquisition des deux spectres, le délai était de 2 μ s et la durée d’acquisition de 1 μ s. Le gain était fixé à 240, et le signal résulte de l’accumulation de 400 tirs laser.

Les paramètres d’acquisition étaient un délai de 2 μ s, une durée de 1 μ s et un gain de 240. Sur la figure du haut, le centrage de la fenêtre spectrale à 278.3 nm permet l’observation à la fois de la raie du plomb à 283.3 nm et celle du thallium à 276.8 nm. On voit clairement sur la figure la composante due au pied de la raie du sodium sur le fond spectral sous la raie du plomb à 283.3 nm. Notons également l’existence d’une raie du plomb à 280.2 nm. Cette raie n’a pas été présentée plus haut dans l’optimisation en raison de sa faible intensité. Le spectre de la figure du bas a été enregistré pour une fenêtre spectrale centrée à 280.2 nm. Ce spectre permet de se rendre compte de l’élargissement et de l’auto-absorption de la raie du sodium à 285.3 nm. Cette dernière est coupée par le bord du capteur de l’ICCD, mais on peut malgré tout clairement

observer le creux centré à 285.3 nm, qui correspond au centre de la raie et est un signe d'auto-absorption. On voit également que la largeur à mi-hauteur de la raie du sodium à 285.3 nm est très supérieure à celle du plomb à 283.3 nm. Sur ce spectre les raies du plomb à 283.3 nm et 280.2 nm sont clairement visibles en raison de la concentration en analyte élevée (1365 ppm).

Dans le cas de l'indium, les résultats des calculs du rapport signal sur bruit ne sont pas très contrastés. En raison de l'incertitude sur le calcul de σ_F , les valeurs du rapport signal sur bruit obtenues pour les raies à 451.1 nm et 325.6 nm sont statistiquement égales. Cependant, un choix devant être fait, nous avons naturellement choisi de travailler avec la raie à 451.1 nm puisque c'est celle qui donne la valeur la plus forte du rapport signal sur bruit.

Dans le cas du thallium, la raie à 351.9 nm est clairement plus intense que celle à 276.8 nm. Cependant, le bruit du fond est beaucoup plus fort autour de 350 nm qu'autour de 276 nm. Comme dans le cas du plomb, ceci est dû à l'évolution de l'intensité du continuum avec la longueur d'onde. C'est donc la raie à 276.8 nm qui a été choisie pour le thallium dans la suite des optimisations. Ce choix présente en outre l'avantage de travailler avec les raies optimales de deux analytes (Pb et Tl) dans une même fenêtre spectrale, ce qui permet de réduire significativement la durée des mesures.

Finalement, le reste des optimisations, notamment le choix du délai et de la durée d'acquisition optimaux, a été réalisé sur la raie du plomb à 283.3 nm, celle de l'indium à 451.1 nm et celle du thallium à 276.8 nm.

4.1.3 Optimisation de l'énergie d'ablation

L'évolution du rapport signal sur bruit en fonction de l'énergie des impulsions d'ablation a ensuite été étudiée. Pour cela, une série de 100 spectres a été enregistrée pour différentes énergies d'ablation. Les paramètres d'acquisition étaient les suivants : gain de 240, délai de 4 μ s et durée d'acquisition de 6 μ s. La concentration en analyte de l'échantillon de sodium était [Pb]=80 ppm, [In]=95 ppm et [Tl]=0 ppm. La fenêtre spectrale du système d'analyse était centrée à 278.3 nm, et les raies du plomb à 280.2 nm et 283.3 nm étaient observées. Dans ce cas, le centrage de la fenêtre spectrale à 278.3 nm avait pour objectif de s'affranchir au maximum du pied de la raie du sodium à 285.3 nm. En effet, l'intensité de ce pied de raie est très intense autour de 283.5 nm et risque d'entraîner une saturation et donc un endommagement du détecteur.

Le rapport signal sur bruit a été calculé pour la raie du plomb à 283.3 nm pour les différentes valeurs de l'énergie d'ablation étudiées. Les résultats sont présentés sur la figure 4.2.

Dans la gamme d'énergie étudiée, le rapport signal sur bruit évolue linéairement avec l'énergie de l'impulsions d'ablation, E_{abl} . On voit clairement sur la figure 4.2 que pour obtenir un rapport signal sur bruit maximal, l'énergie des impulsions doit être proche du maximum dans la gamme d'énergie étudiée. Par conséquent, dans le reste de cette étude, les spectres LIBS ont été enregistrés pour $E_{abl} = 15$ mJ, ce qui correspond à un éclairement au niveau de la surface de l'échantillon de 4.4 GW/cm²¹.

1. Notons cependant que cette valeur de l'éclairement d'ablation n'est probablement pas optimale. Si l'on avait accès à une gamme d'énergie plus large, il est possible qu'on obtiendrait un rapport signal sur bruit maximal pour une énergie d'ablation supérieure à 15 mJ.

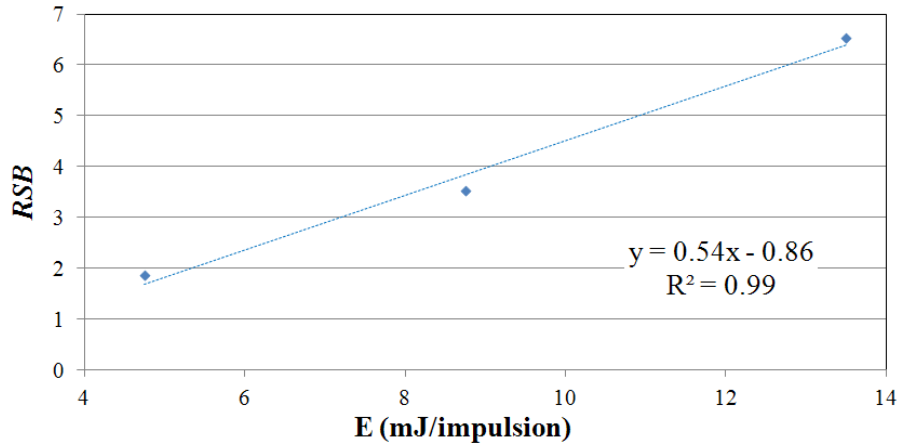


FIGURE 4.2 – Evolution du rapport signal sur bruit en fonction de l'énergie de l'impulsion d'ablation.

4.1.4 Optimisation de la porte d'acquisition

Nous avons vu au paragraphe 2.1.2 que le plasma LIBS est une source lumineuse transitoire et que l'acquisition d'un spectre LIBS commence avec un délai t_d par rapport à l'impulsion laser qui génère le plasma. Cette acquisition dure ensuite pendant une durée t_w . Les deux paramètres t_d et t_w sont très importants. En effet, en LIBS, on cherche à observer un signal de raie. L'émission du continuum risque alors de dégrader le rapport signal sur bruit, car le bruit est directement lié à l'intensité du continuum. Par conséquent, le délai t_d est choisi de façon à minimiser cette émission du continuum. La durée t_w de la porte d'acquisition est également importante. Il faut qu'elle soit suffisamment longue pour maximiser le signal des raies. Ces deux paramètres doivent être optimisés afin d'obtenir la plus faible limite de détection possible, c'est à dire le plus fort rapport signal sur bruit.

Pour cela, des séries de 100 spectres par valeur du délai ont été enregistrées pour un délai t_d croissant (de $1 \mu\text{s}$ à $14 \mu\text{s}$) et une durée de porte $t_w = 1 \mu\text{s}$ constante. Parce que les acquisitions ont commencé à un délai faible ($t_d = 1 \mu\text{s}$), pour lequel l'émission du plasma est très intense, le gain de l'ICCD a été fixé à $G = 150$ afin de ne pas saturer le détecteur. L'expérience a été réalisée pour chacune des raies d'émission atomique optimales identifiées dans le paragraphe 4.1.2.

Pour chaque série de spectres, le rapport signal sur bruit a été calculé. Notons que dans le cas du plomb, le calcul de l'intensité du fond sous la raie a été réalisé grâce à une régression quadratique. Ceci a été rendu nécessaire par la présence du pied de la raie du sodium (voir figure 4.1). La figure 4.3 présente le résultat de ces calculs pour les 3 analytes. On voit clairement sur cette figure que pour les 3 analytes, l'évolution temporelle du rapport signal sur bruit est la suivante : pendant les premières μs , le rapport signal sur bruit augmente, puis il atteint un plateau avant de diminuer. Dans le cas du plomb, les valeurs très élevées du rapport signal sur bruit obtenues sont la conséquence de la forte concentration de l'analyte dans l'échantillon (1365 ppm). Par ailleurs, le point à $2 \mu\text{s}$ sur la courbe correspondant à l'évolution du rapport signal sur bruit de la raie du plomb est clairement un point aberrant.

A partir de ces données, il est possible de déterminer la porte d'acquisition (délai

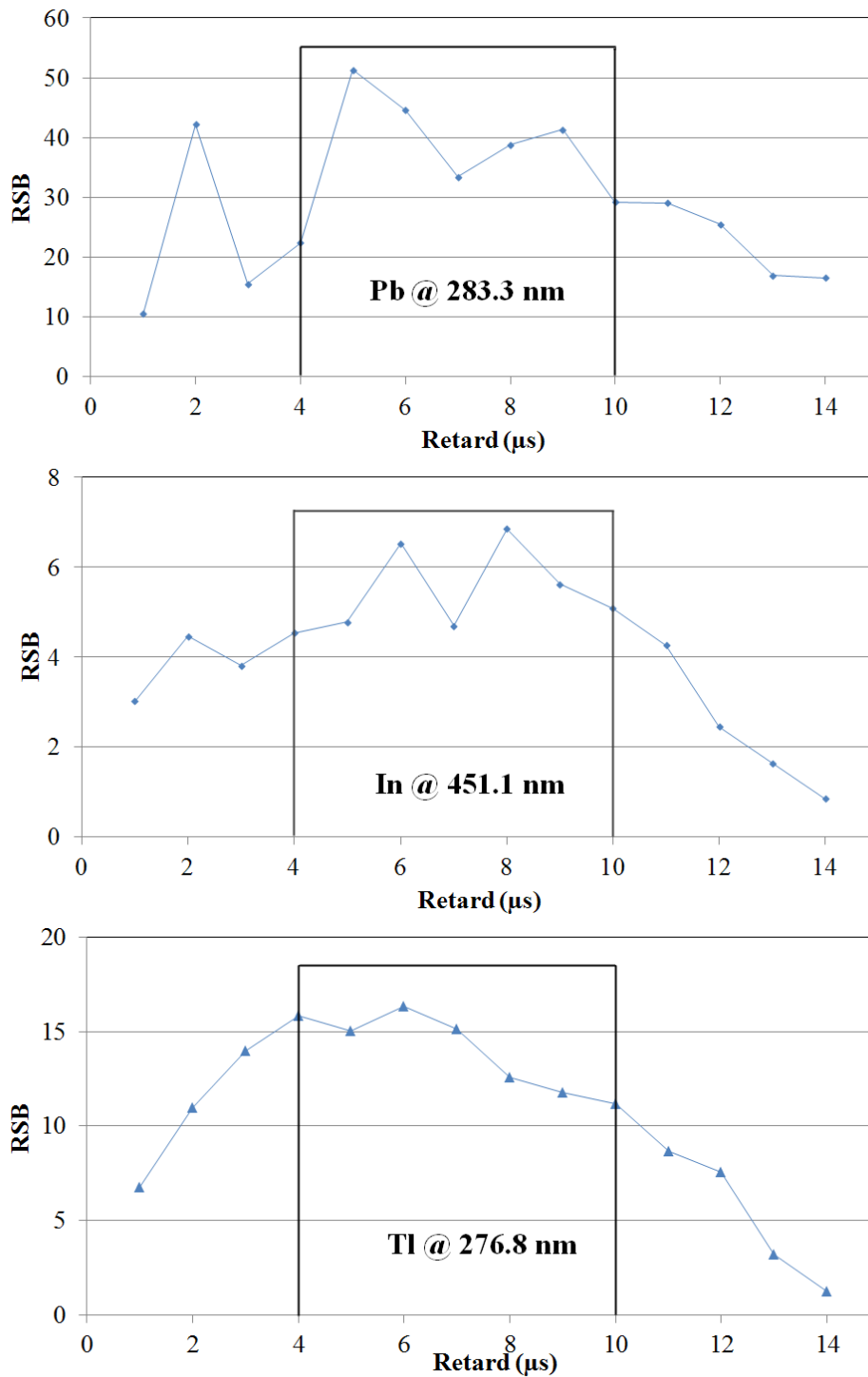


FIGURE 4.3 – Evolution du rapport signal sur bruit du fond (RSB) en fonction du délai d'acquisition par rapport à l'impulsion laser d'ablation pour le plomb, $[Pb]=1365$ ppm (figure du haut), l'indium, $[In]=50$ ppm (figure du milieu) et le thallium, $[Tl]=79$ ppm (figure du bas). La porte optimale d'acquisition est matérialisée en noir pour chacun des analytes.

t_d et durée t_w) optimale pour chaque élément. En effet, il est possible d'obtenir une estimation du signal obtenu pour tous les délais t_d entre 1 μs et 14 μs et pour différentes valeurs de la durée d'acquisition. Pour cela, il suffit d'additionner les spectres d'intérêt. Par exemple, pour évaluer l'intensité du signal de la raie du plomb à 283.3 nm pour un délai $t_d = 3 \mu\text{s}$ et une durée de porte $t_w = 3 \mu\text{s}$, il faut additionner les spectres correspondant aux délais 3 μs , 4 μs et 5 μs . Il est ainsi possible d'obtenir des séries de 100 spectres pour chaque valeur du délai t_d et de la durée de porte t_w souhaitée. Ceci permet alors d'estimer la valeur du bruit du fond σ_F , et il est ainsi possible de calculer le *RSB* dans chaque cas et donc de déterminer les valeurs du délai t_d et de la durée t_w de la porte d'acquisition qui le maximise.

Les portes d'acquisition optimales sont matérialisées sur la figure 4.3. Pour les 3 analytes, le délai optimal est $t_d = 4 \mu\text{s}$, et la durée de porte optimale est $t_w = 6 \mu\text{s}$.

La figure 4.4 présente 2 spectres LIBS enregistrés en utilisant les paramètres d'acquisition optimaux déterminés ici.

La détermination de la porte d'acquisition optimale pour la détection des 3 analytes dans le sodium liquide en LIBS clôt l'optimisation des paramètres expérimentaux. Les paramètres déterminés plus haut peuvent être utilisés pour l'acquisition, avec notre montage expérimental, de données servant à tracer les courbes d'étalonnage du plomb, de l'indium et du thallium dans le sodium liquide en LIBS.

4.2 Acquisition des données et caractérisation du bruit de la mesure

Lors des acquisitions réalisées pour le tracé de droites d'étalonnage du plomb et de l'indium dans le sodium liquide en LIBS, des dérives instrumentales ont été identifiées. Elles sont à l'origine de bruit sur le signal analytique et ont par conséquent été étudiées.

4.2.1 Nature des bruits

La première source de bruit se manifeste par une dérive du signal net de la raie étudiée au cours de l'acquisition. La figure 4.5 présente un exemple de cette dérive pour des acquisitions de 33 minutes. Notons que ces dérives de l'intensité ne sont pas forcément monotones, comme la figure l'illustre dans le cas du plomb.

Les fluctuations 'rapides' de l'intensité observées d'un spectre à l'autre sur la figure 4.5 sont le résultat de variations dans le processus d'ablation laser (fluctuation de l'énergie de l'impulsion d'ablation et interaction entre le laser, le plasma LIBS, les aérosols et les projections de sodium en suspension au-dessus de la surface de l'échantillon). Elles sont à l'origine d'un *bruit de source* sur le signal. L'accumulation d'un grand nombre de tirs laser pour l'enregistrement d'un spectre permet de le minimiser, mais peut rallonger considérablement la durée des acquisitions.

Le second type de dérive instrumentale se manifeste par une variation significative de l'intensité globale des spectres d'une série d'acquisition à l'autre. La figure 4.6 présente des spectres LIBS correspondant à l'accumulation de 40000 tirs laser (c'est-à-dire à la somme de 100 spectres de 400 tirs laser) pour le plomb et l'indium. Chaque spectre correspond à une concentration en analyte différente, mais les conditions d'acquisition étaient identiques. On observe des variations de l'intensité globale du fond pouvant aller jusqu'à un facteur 2 dans le cas du plomb et 3 dans le cas de l'indium.

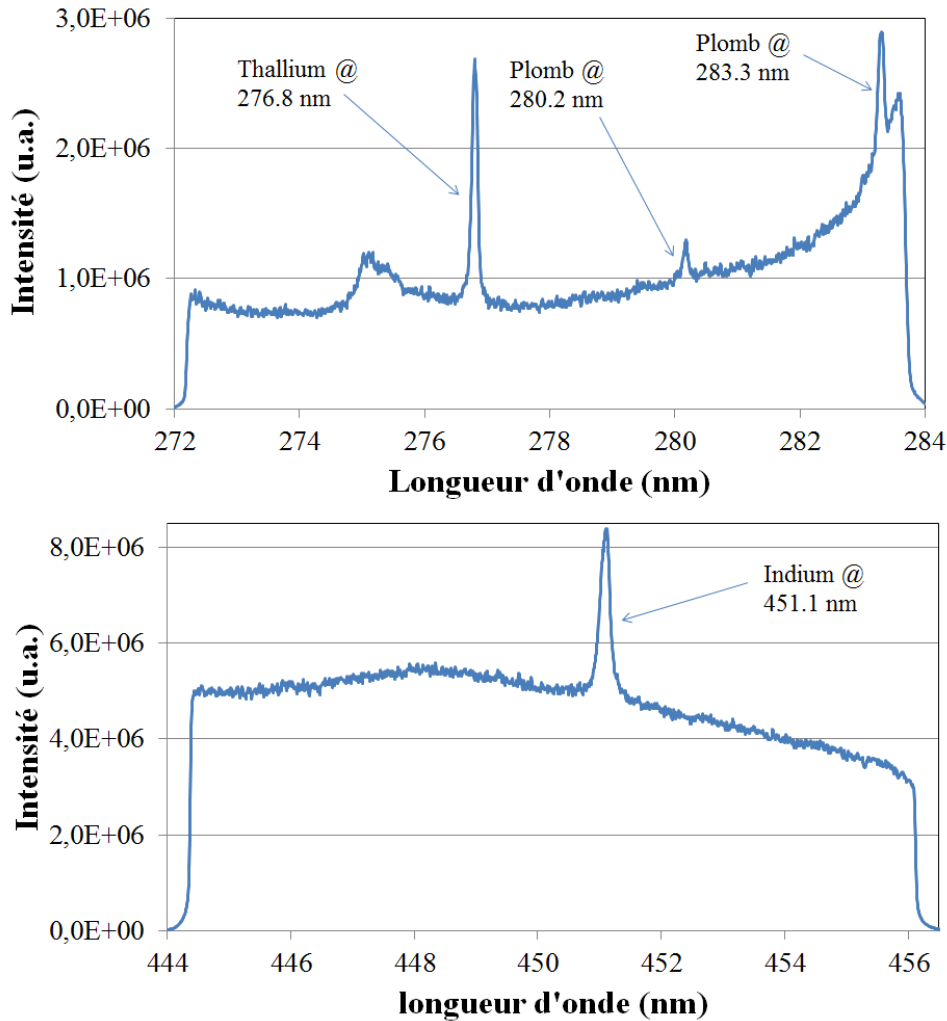


FIGURE 4.4 – Spectres LIBS enregistrés pour le détection du plomb et du thallium (figure du haut) et de l'indium (figure du bas) dans le sodium liquide. Les paramètres d'acquisition sont les paramètres optimaux déterminés plus haut : un délai de $4 \mu\text{s}$, une durée d'acquisition de $6 \mu\text{s}$ et une énergie d'ablation de 15 mJ . Les concentrations en analyte correspondant à ces spectres sont $[\text{Pb}] = 80 \text{ ppm}$, $[\text{Tl}] = 126 \text{ ppm}$ et $[\text{In}] = 90 \text{ ppm}$. Chaque spectre correspond à l'accumulation de 400 tirs laser.

Dans le cas du plomb, une source supplémentaire de bruit a été identifiée. Son origine n'est pas instrumentale comme dans les deux cas précédents. Comme on peut le voir sur la figure 4.1, la raie du plomb à 283.3 nm se situe dans le pied d'une raie très élargie et auto-absorbée de la matrice : la raie du sodium à 285.3 nm . Ce pied de raie contribue au fond continu sous la raie qui n'est plus uniquement dû au Bremsstrahlung et aux recombinaisons radiatives. Il a été observé que l'intensité du pied de cette raie de sodium subissait des fluctuations qui n'étaient pas corrélées avec le bruit de source, les dérives de l'intensité brute, ou les variations globales de l'intensité des spectres.

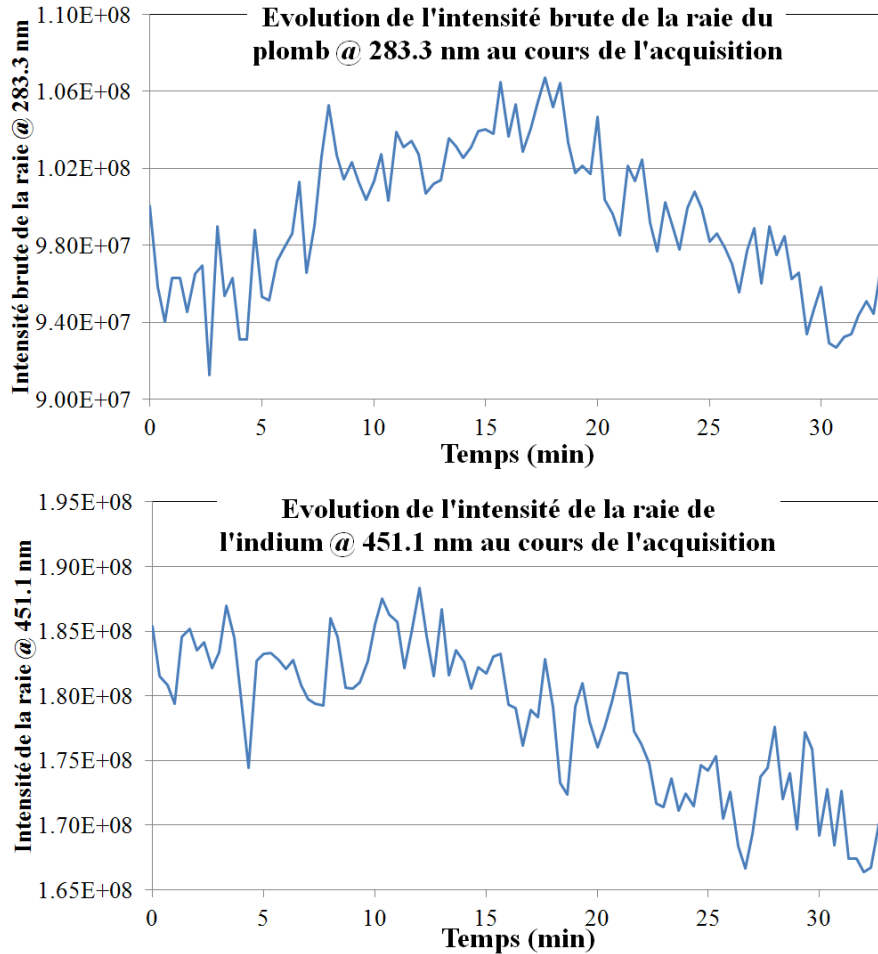


FIGURE 4.5 – Evolution de l'intensité de la raie du plomb à 283.3 nm (figure du haut) et de la raie de l'indium à 451.1 nm (figure du bas) au cours d'une acquisition de 33 minutes. L'échantillon de sodium contenait 31 ppm de plomb et 34 ppm d'indium.

4.2.2 Caractérisation des différentes sources de bruit

Une première analyse des différentes sources de bruit a été réalisée en distinguant le bruit de comptage, ou bruit de photons, du bruit de source et du bruit dû aux dérives du signal observées sur la durée de l'acquisition d'une série de 100 spectres (33 minutes). En effet, le bruit de comptage, qui est un bruit intrinsèque à la détection de signaux lumineux, suit une loi de distribution poissonnienne. Par conséquent il peut être facilement estimé à partir de l'intensité moyenne du signal analytique.

$$\sigma_N = \sqrt{\langle N \rangle} = f\sqrt{\langle S \rangle/k} \quad (4.2)$$

où $\langle N \rangle$ est le nombre moyen de photoélectrons générés par le détecteur correspondant au signal analytique, k est le facteur de conversion du détecteur (voir paragraphe 3.1.3), f est le facteur de bruit du détecteur intensifié (à gain 240, $f = 1$) et $\langle S \rangle$ est le signal moyen enregistré par le détecteur (en coups).

Il a été observé que les dérives du signal ainsi que les fluctuations de l'intensité des spectres d'un ajout dosé à l'autre ne modifient pas la forme des spectres. Les intensités

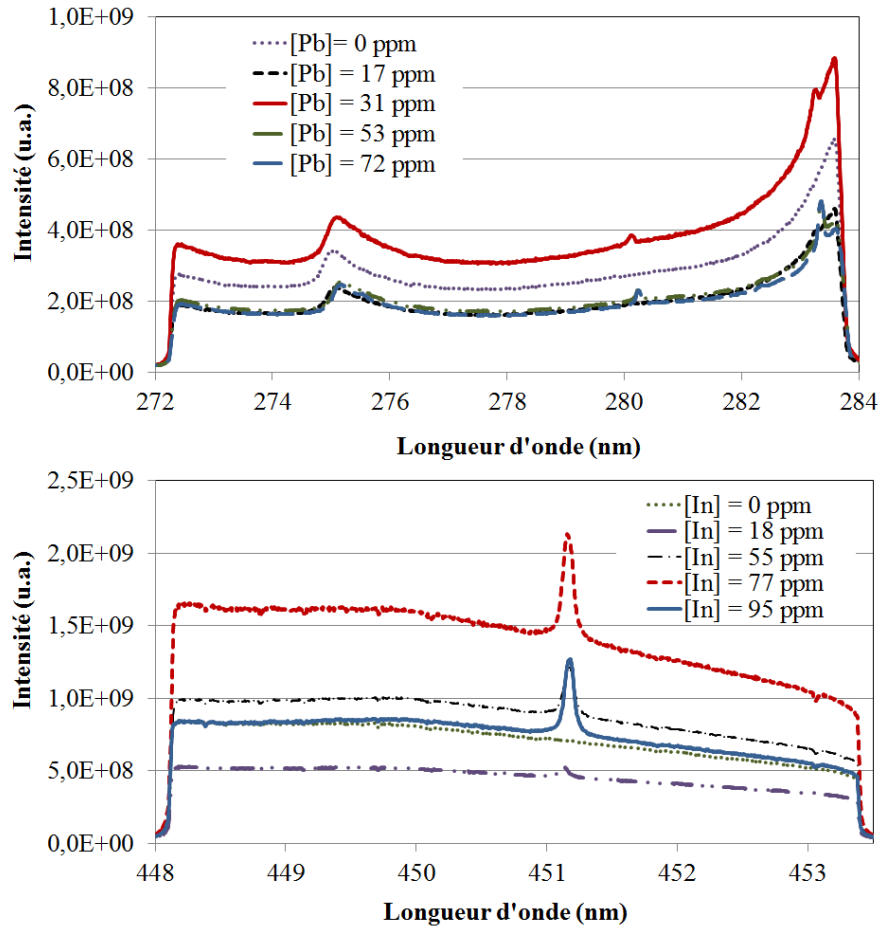


FIGURE 4.6 – Spectres correspondant à l’accumulation de 40000 tirs laser pour le plomb (figure du haut) et l’indium (figure du bas). Chaque spectre correspond à une concentration différente en analyte alors que les conditions d’acquisition sont identiques.

du continuum calculées à différents endroits sur le spectre restent proportionnelles sur toutes les séries enregistrées, ce qui implique que les bruits associés le sont également (nous reviendrons sur cette hypothèse dans le paragraphe 4.3.1). Ces dérives sont à l’origine d’un autre type de bruit, dit ‘proportionnel’ et noté σ_G . Ce bruit comprend deux sources distinctes de bruit : le bruit de source σ_{source} , et le bruit dû aux dérives et aux fluctuations globales de l’intensité des spectres σ_D . Ces deux sources de bruit étant indépendantes par hypothèse, on a $\sigma_G = \sqrt{\sigma_{source}^2 + \sigma_D^2}$.

Dans le cas du plomb, il existe une source de bruit supplémentaire due aux fluctuations du pied de la raie du sodium à 285.3 nm, qui est noté σ_M^2 .

Le bruit de comptage, le bruit dû aux dérives, le bruit de source et le bruit dû aux fluctuations du pied de raie de la matrice sont indépendants, et par conséquent, le bruit total σ_{tot} sur le signal analytique est égal à leur somme quadratique :

$$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_N^2 + \sigma_{source}^2 + \sigma_D^2 + \sigma_M^2} \quad (4.3)$$

2. Dans le cas de l’indium, la raie étudiée ne se trouve pas dans le pied d’une raie de sodium, et par conséquent $\sigma_M = 0$.

Le bruit total peut être calculé comme l'écart-type du signal analytique sur les répliques. Il est également possible d'évaluer le bruit proportionnel σ_G , ainsi que σ_M dans le cas du plomb (voir le paragraphe 4.3.3 pour les détails de la méthode de calcul). Ces calculs ont été réalisés pour toutes les données correspondant à l'étalonnage du plomb et de l'indium dans le sodium liquide en LIBS, afin de déterminer les proportions relatives des différentes sources de bruit sur ces séries de données. La figure 4.7 présente les résultats de ces calculs pour les différentes concentrations en analyte étudiées au cours de cet étalonnage.

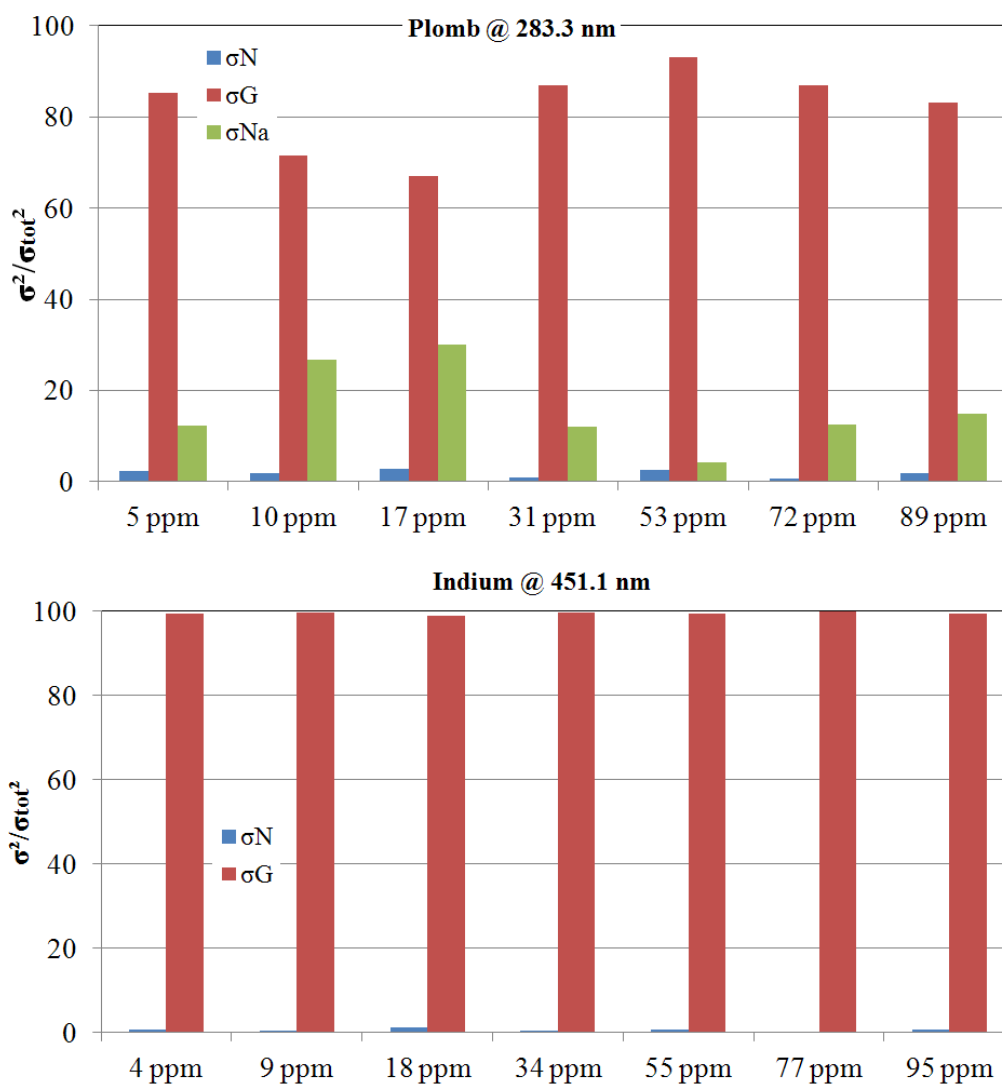


FIGURE 4.7 – Proportion relative des différentes sources de bruit : bruit de comptage σ_N , bruit proportionnel σ_G et dans le cas du plomb (figure du haut), bruit dû au pied de la raie du sodium à 285.3 nm σ_M .

Dans les deux cas, comme on peut le voir sur la figure 4.7, le bruit de photons σ_N est clairement négligeable. Cependant, dans le cas du plomb (figure du haut), on voit que même si c'est le bruit proportionnel σ_G qui domine le bruit total, le bruit dû aux fluctuations du pied de la raie du sodium ne peut pas être négligé.

Comme il a été mentionné précédemment, le bruit proportionnel σ_G peut être décomposé en un bruit de source σ_{source} et un bruit σ_D dû aux dérives de l'intensité de la raie de l'analyte sur la durée des acquisitions. Les proportions relatives de ces bruits ont été estimées pour le plomb et l'indium, sur les séries de spectres correspondant aux concentrations en plomb de 72 ppm et en indium de 33 ppm. Ces séries de spectres ont été choisies car elles présentent une dérive approximativement linéaire de l'intensité brute du signal au cours de l'acquisition. Par conséquent, ces dérives pouvaient être corrigées de manière assez simple en estimant l'équation de la droite caractérisant la dérive.

L'évolution de l'intensité brute au cours de ces acquisitions est présentée sur la figure 4.8. La courbe bleue correspond à l'intensité brute avant la correction de la dérive. La droite bleue correspond à sa régression linéaire sur la durée de l'acquisition. La droite rouge matérialise l'intensité brute moyenne sur la série de 100 spectres, et la courbe verte correspond à l'intensité du signal après correction de la dérive.

Le bruit de source peut être calculé à partir de ces données comme l'écart-type de l'intensité brute après correction de la dérive. Le bruit dû à la dérive est alors $\sigma_D = \sqrt{\sigma_G^2 - \sigma_{source}^2}$. Ces calculs ont été réalisés pour les deux séries de spectres présentées sur la figure 4.8. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.2.

Bruit	Pb	In
Concentration (ppm)	72	34
σ_N	0.7	0.4
σ_M	12.4	–
σ_{source}	25.2	34.6
σ_D	61.7	65.0

TABLE 4.2 – Proportion relative (en % de la variance) des différentes sources de bruit : bruit de comptage, bruit de source, bruit dû aux dérives observées sur la durée de l'acquisition des séries de 100 spectres (33 minutes) et bruit dû aux fluctuations du pied de la raie du sodium. Ces bruits ont été calculés sur la raie du plomb à 283.3 nm et celle de l'indium à 451.1 nm.

Les dérives de l'intensité brute sur la durée des acquisitions de 100 spectres de 400 tirs représentent la source de bruit majoritaire dans le cas des séries étudiées (voir figure 4.8). Il est donc très important de déterminer l'origine physique de ces dérives afin de pouvoir mettre en œuvre des moyens techniques pour les éviter.

4.2.3 Origine physique de la dérive

Différentes hypothèses ont été envisagées pour expliquer l'origine du bruit expérimental et des dérives très importants observées. La répétabilité du dispositif de détection (fibre optique de collecte, spectromètre et détecteur) a été vérifiée en utilisant une source spectrale très stable (lampe d'étalonnage). Il a été vérifié que les variations de l'énergie des impulsions du laser d'ablation n'étaient pas à l'origine de ces dérives. En effet, pour ces acquisitions, l'énergie tir-à-tir de ces impulsions étaient enregistrées au moyen d'une lame de prélèvement et d'une photodiode. Le signal LIBS obtenu par l'accumulation de 400 tirs a ensuite été normalisé par la moyenne de l'énergie de ces 400 tirs mais aucune amélioration des dérives n'a été observée. L'influence de la focalisation du laser

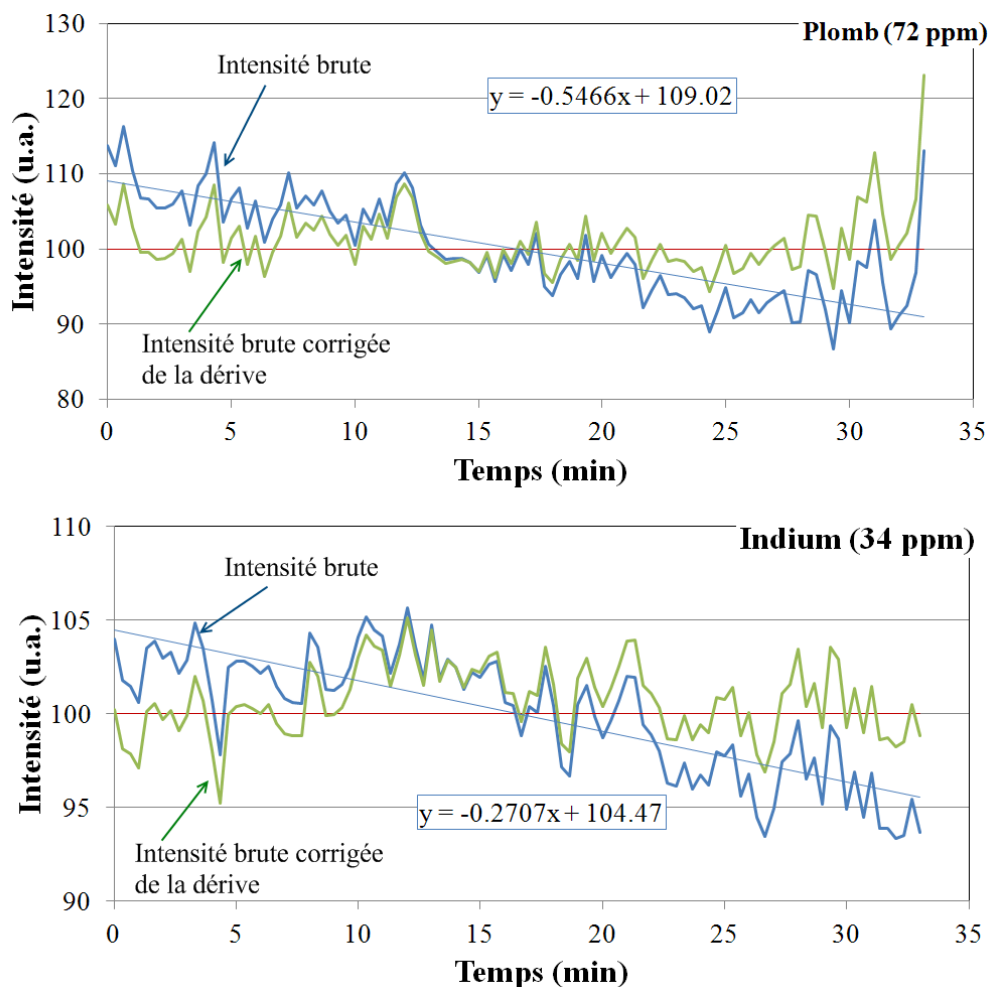


FIGURE 4.8 – Evolution de l'intensité brute, avant (courbe bleue) et après correction de la dérive (courbe verte), au cours de l'acquisition d'une série de 100 spectres de 400 tirs, dans le cas du plomb à 72 ppm (figure du haut) et de l'indium à 33 ppm (figure du bas). Sur chaque courbe, la droite rouge représente la moyenne de l'intensité brute sur la série, et la droite bleue correspond à la régression linéaire de l'intensité brute non corrigée de la dérive sur la durée de l'acquisition.

a été étudiée. Cependant, en raison de la faible ouverture numérique du faisceau laser d'ablation qui génère une profondeur de champ importante (de l'ordre du cm), une légère défocalisation du faisceau d'ablation n'a pas une influence significative sur le signal observé. La cinétique de dissolution des ajouts dosés a également été étudiée en comparant l'intensité de spectres enregistrés plus ou moins longtemps après l'ajout des analytes dans l'échantillon. Il a ainsi été possible de vérifier que les ajouts dosés étaient bien dissous dans le bain de sodium à la suite du cycle de chauffe imposé au système (voir paragraphe 3.2.5). La connexion du détecteur au spectromètre, ainsi que celle de la fibre optique ont été vérifiées. Enfin, l'effet des fluctuations tir à tir de l'énergie de l'impulsion laser d'ablation a été quantifié. Elles ne sont pas à l'origine des bruits observés.

Finalement, les dérives de l'intensité observées sur des durées d'acquisition de 33

minutes ont été attribuées à des variations de la pression dans le four. En effet, au cours des acquisitions, des vapeurs de sodium étaient entraînées par le flux d'argon et venaient se condenser dans le circuit d'évacuation du gaz. Cette condensation progressive des vapeurs formait des bouchons de sodium dans le circuit d'argon. Aucun système n'était prévu pour réguler la pression dans le four. Seul le débit du gaz entrant était contrôlé. Par conséquent, la formation d'un bouchon dans le circuit d'évacuation entraînait une surpression dans le four. Or, les variations de pression ont une conséquence directe sur l'évolution temporelle du plasma et donc sur son émission. La porte optimale d'acquisition n'est pas la même lorsque le plasma évolue dans des atmosphères à pression différentes car la pression a un impact sur la température du plasma [110] [111].

Pour remédier à ce problème, un système de régulation de la pression a été installé sur le montage. Un déverseur, couplé à un manomètre et à une pompe primaire, permet de contrôler la pression dans le four. Grâce à ce système, des séries de spectres LIBS ont pu être enregistrées dans les mêmes conditions d'acquisition (conditions optimales déterminées dans le paragraphe 4.1) pour différentes valeurs de la surpression d'argon dans le four. La figure 4.9 présente l'évolution de l'intensité de la raie de l'indium à 451.1 nm, du fond continu sous la raie, ainsi que du rapport signal sur fond de la raie en fonction de la surpression. On observe clairement un effet de la pression dans le four sur l'intensité globale des spectres : l'intensité nette de la raie ainsi que celle du fond continu décroissent quand la pression augmente, mais le rapport signal sur fond de la raie reste pratiquement constant, ce qui implique que la forme globale des spectres n'est pas modifiée.

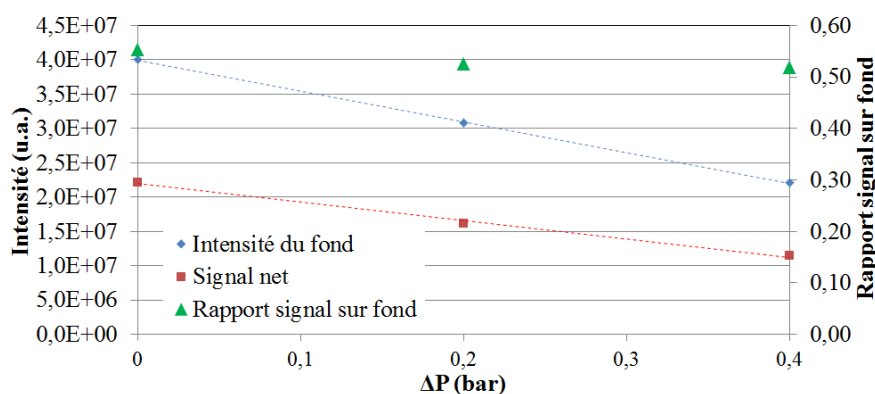


FIGURE 4.9 – Evolution de l'intensité de la raie de l'indium à 451.1 nm, du fond continu sous la raie, ainsi que du rapport signal sur fond en fonction de la surpression d'argon dans le four.

Par conséquent, les variations de la pression dans le four sont en cause dans les variations de l'intensité globale de spectres d'une série d'acquisition à l'autre (voir figure 4.6). Cependant, la mise en place du système de régulation de la pression dans le four n'a pas résolu complètement ce problème. L'origine principale supposée de ces variations de l'intensité globale des spectres réside dans les variations quotidiennes du pointé du laser d'ablation. En effet, le système de collecte du signal LIBS était fixe par rapport à l'échantillon de sodium. Un défaut de pointé du laser d'ablation pouvait donc entraîner une variation de la position du plasma par rapport au point de focalisation du télescope (voir chapitre 3), et donc une variation de l'intensité du signal collecté.

Afin de résoudre ce problème, une solution consiste à mettre en place deux repères,

sous la forme de diaphragmes fixes, sur le trajet du faisceau laser d'ablation. Dans les conditions d'ablation et de collecte optimales, le faisceau laser doit passer par le centre de ces diaphragmes. Si le pointé du laser n'est pas optimal, il est alors possible de le corriger grâce aux différents miroirs. Ce principe a été mis en place sur le trajet du faisceau laser d'excitation en LA-LIF pour lequel ce problème de variation de pointé du faisceau avait été identifié plus tôt (voir chapitre 5).

4.3 Modélisation des bruits du signal analytique

Les dérives instrumentales observées et décrites dans le paragraphe 4.2 peuvent empêcher l'utilisation des données brutes obtenues lors des acquisitions, notamment pour le tracé de droites d'étalonnage. La solution idéale consiste à corriger la source de ces dérives sur le montage expérimental (dans notre cas en installant un système de régulation de la pression dans le four, et des repères sur le trajet du faisceau laser d'ablation). Cependant, lorsque les dérives ont été identifiées *a posteriori*, il faut trouver une méthode de traitement des données qui permette d'obtenir les meilleurs résultats possibles.

Les méthodes généralement utilisées pour corriger des dérives ou des variations de l'intensité sont :

- La soustraction de l'intensité du fond sous la raie à l'intensité brute de la raie. Elle permet d'obtenir le *signal net* de la raie.
- La normalisation de l'intensité brute de la raie. La grandeur généralement utilisée pour cette normalisation est l'intensité d'une raie de la matrice [112] [113]. Cependant, lorsqu'aucune raie de la matrice n'est observable dans le fenêtre spectrale étudiée, ou que cette raie est auto-absorbée, il est possible d'utiliser l'intensité du fond continu. On calcule alors le rapport signal sur fond (voir la figure 4.9).
- La normalisation du signal net de la raie. Cette méthode est une combinaison des deux précédentes, mais ne peut être mise en œuvre que s'il est possible de calculer le fond sous la raie. Ceci peut être impossible si le spectre observé est très fourni (comme c'est par exemple le cas pour l'uranium et le plutonium).

L'intérêt de la normalisation peut être expliqué physiquement grâce à des équations qui sont présentées dans la suite de ce chapitre (voir paragraphe 4.5). L'équation de Boltzmann (équation 4.11) relie l'intensité émise par un analyte à une longueur d'onde donnée, à la température du plasma, au niveau d'énergie supérieur de la transition considérée, mais également au nombre d'atomes émetteurs. Ce nombre d'atomes émetteurs est corrélé à la masse ablatée par le laser. La normalisation de l'intensité d'une raie de l'analyte par celle d'une raie de la matrice permet donc de minimiser les fluctuations de la masse ablatée, et donc de la reproductibilité de l'ablation laser. En choisissant judicieusement la raie de la matrice qui sert à la normalisation, c'est-à-dire en choisissant une raie dont l'énergie du niveau supérieur de la transition est proche de celle de l'analyte, il est également possible de diminuer l'influence de la température du plasma.

Lorsque l'on normalise le signal de la raie étudiée par l'intensité du continuum, l'équation 4.15 permet de calculer théoriquement le rapport signal sur fond. Dans ce cas, il n'est pas possible de s'affranchir des fluctuations de la température du plasma. En revanche, on s'affranchit bien des fluctuations de la masse ablatée.

Afin de permettre de prédire *a priori* quelle est la méthode de traitement des données la mieux adaptée à chaque cas, une modélisation des différentes sources de

bruits a été réalisée. Elle permet de quantifier l'impact des 3 méthodes de traitement des données décrites plus haut sur le bruit total du signal analytique, et donc de décider quelle est la plus adaptée pour des conditions d'acquisition données.

4.3.1 Hypothèses

L'intensité brute de la raie d'un analyte peut être décomposée en plusieurs composantes :

$$I = S + F_1 + F_2 \quad (4.4)$$

où I est l'intensité brute de la raie, S son signal net, F_1 le fond sous la raie correspondant au Bremsstrahlung et aux recombinaisons radiatives, et F_2 la contribution éventuelle du pied de la raie de la matrice au fond continu sous la raie de l'analyte.

Dans le cas de notre modèle, une autre valeur du fond est également définie afin de permettre la normalisation de l'intensité brute ou du signal net. Ce fond de normalisation, noté F_3 est calculé dans une zone spectrale éloignée du pied de la raie de la matrice. Ceci permet de s'assurer qu'il ne subit pas les fluctuations supplémentaires de ce pied de raie. Les différentes grandeurs I , S , F_1 , F_2 et F_3 sont matérialisées sur la figure 4.10 dans le cas de la raie du plomb à 283.3 nm et du thallium³ à 276.8 nm (dans ce dernier cas, $F_2 = 0$). Dans le cas du plomb, il est impossible de déterminer précisément les contributions relatives de F_1 et F_2 . Par conséquent, nous avons fait l'hypothèse que $F_1 = F_3$.

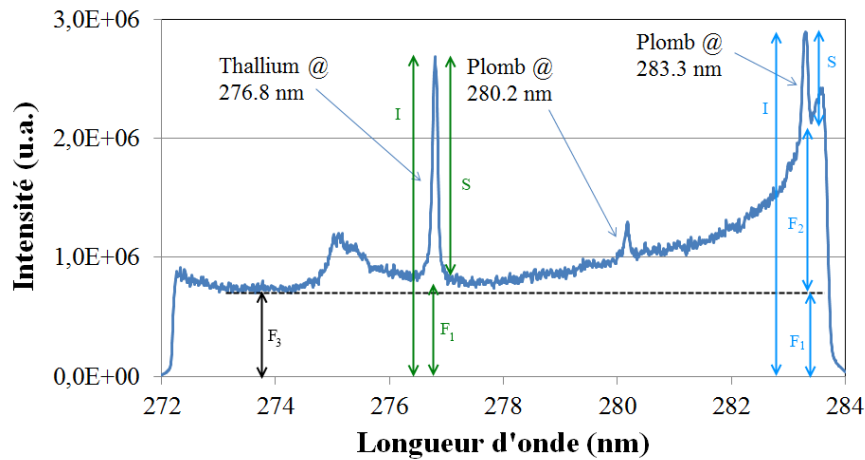


FIGURE 4.10 – Exemple d'un spectre LIBS pour le plomb et le thallium enregistré avec les paramètres d'acquisition optimaux pour une concentration en plomb de 80 ppm et en thallium de 74 ppm. Les différentes grandeurs définies pour le modèle sont matérialisées sur le spectre. Dans le cas de la raie du thallium à 276.8 nm, il n'y a pas de contribution du pied de la raie du sodium à 285.3 nm au fond continu ($F_2 = 0$).

Par ailleurs, le bruit total sur le signal LIBS peut être décomposé en plusieurs sources de bruit⁴ :

3. Dans le cas du thallium, puisque la raie à 276.8 nm ne se trouve pas dans le pied d'une raie élargie et auto-absorbée de sodium.

4. On néglige ici le bruit de lectures (voir paragraphe 3.1.3).

- Le *bruit de comptage* σ_N . Il suit une loi de Poisson : $\sigma_N = \sqrt{\langle N \rangle}$, où $\langle N \rangle$ est le nombre moyen de photons détectés correspondant au signal mesuré.
- Le bruit σ_G dû aux dérives et aux variations de l'intensité globale des spectres. Cette source de bruit n'implique pas de variations de la forme globales des spectres, mais des fluctuations dites 'proportionnelles'.
- Le bruit σ_M dû aux fluctuations éventuelles de l'intensité d'un pied de raie élargie et auto-absorbée de la matrice qui sont supposées indépendantes de la source de bruit précédente puisqu'elles ne donnent pas lieu à des fluctuations proportionnelles.

Toutes ces sources de bruit sont indépendantes, et par conséquent le bruit total sur le signal analytique i s'exprime :

$$\sigma_{tot}(i) = \sqrt{\sigma_N(i)^2 + \sigma_G(i)^2 + \sigma_M(i)^2} \quad (4.5)$$

En termes de variations des différentes grandeurs, l'équation 4.5 s'exprime également :

$$\Delta i = \Delta_N i + \Delta_G i + \Delta_M i$$

Puisque les dérives et les variations globales de l'intensité des spectres ne modifient pas la forme de ces spectres, il est possible de faire une hypothèse de proportionnalité des différentes grandeurs moyennes :

$$\begin{cases} I = \alpha F_3 \\ F_1 = \beta F_3 \\ F_2 = \gamma F_3 \\ S = \delta F_3 \end{cases} \quad (4.6)$$

où les constantes α , β , γ et δ sont définies par les équations 4.6⁵. On a alors $\alpha = \beta + \gamma + \delta$, et il en résulte également des relations de proportionnalité entre les bruits dus aux dérives et aux variations globales de l'intensité :

$$\begin{cases} \sigma_G(I) = \alpha \sigma_G(F_3) \\ \sigma_G(F_1) = \beta \sigma_G(F_3) \\ \sigma_G(F_2) = \gamma \sigma_G(F_3) \\ \sigma_G(S) = \delta \sigma_G(F_3) \end{cases} \quad (4.7)$$

Par ailleurs, le bruit dû aux fluctuations du pied de la raie de sodium ne s'applique que sur la composante correspondante du fond sous la raie. On a donc $\sigma_M(S) = \sigma_M(F_1) = \sigma_M(F_3) = 0$ et $\sigma_M(I) = \sigma_M(F_2)$.

4.3.2 Calculs du bruit sur le signal net, l'intensité brute normalisée et le signal net normalisé

Bruit total sur le signal net

Il est maintenant possible d'exprimer le bruit total sur le signal net S en fonction de celui sur l'intensité brute I . En effet, le signal net est défini par $S = I - F_1 - F_2$. On peut donc exprimer ses variations :

$$\Delta S = \Delta I - \Delta F_1 - \Delta F_2$$

5. Notons que α et δ dépendent de la concentration en analyte dans l'échantillon.

En décomposant les variations de I , F_1 et F_2 , on obtient :

$$\Delta S = \Delta_N I + \Delta_G I + \Delta_M I - (\Delta_N F_1 + \Delta_G F_1 + \Delta_N F_2 + \Delta_G F_2 + \Delta_M F_2)$$

Or $\Delta^M I = \Delta^M F_2$. Par ailleurs, en utilisant les relations de proportionnalité, on obtient :

$$\Delta S = \Delta_N I - \Delta_N F_1 - \Delta_N F_2 + \delta \Delta_G F_3$$

Toutes les sources de variations sont indépendantes. Par conséquent, comme les variances s'ajoutent, on obtient :

$$\sigma_{tot}(S)^2 = \sigma_N(I)^2 + \sigma_N(F_1)^2 + \sigma_N(F_2)^2 + \delta^2 \sigma_G(F_3)^2$$

Il est possible de réécrire cette équation pour exprimer $\sigma_{tot}(S)$ en fonction de $\sigma_{tot}(I)$ (qui est la grandeur mesurée expérimentalement) :

$$\sigma_{tot}(S)^2 = \sigma_{tot}(I)^2 - \sigma_M(I)^2 + \sigma_N(F_1 + F_2)^2 + \left(\left(\frac{\delta}{\alpha} \right)^2 - 1 \right) \sigma_G(I)^2 \quad (4.8)$$

Où $\sigma_N(F_1 + F_2)^2 = \sigma_N(F_1)^2 + \sigma_N(F_2)^2$ et $-1 \leq \left(\left(\frac{\delta}{\alpha} \right)^2 - 1 \right) \leq 0$.

D'après l'équation 4.8, le calcul du signal net permet de corriger complètement les fluctuations dues au pied de la raie élargie et auto-absorbée de la matrice. En revanche les dérives et les variations globales de l'intensité des spectres ne sont que partiellement compensées. Notons également que cette opération de soustraction du fond sous la raie ajoute au bruit total le bruit de photons correspondant à ce fond.

Bruit total sur l'intensité brute normalisée

L'intensité brute normalisée est définie par :

$$I_{norm} = \frac{I}{F_3}$$

Les variations de I_{norm} s'expriment :

$$\Delta I_{norm} = \frac{1}{\langle F_3 \rangle} (\Delta I - \alpha \Delta F_3)$$

où $\langle F_3 \rangle$ est l'intensité moyenne du fond F_3 . Cette équation peut encore s'écrire :

$$\Delta I_{norm} = \frac{1}{\langle F_3 \rangle} (\Delta_N I + \Delta_M I - \alpha \Delta_N F_3)$$

Comme précédemment, toutes ces sources de variations sont indépendantes. Par conséquent, on peut passer directement à la variance :

$$\sigma_{tot}(I_{norm})^2 = \frac{1}{\langle F_3 \rangle^2} \left(\sigma_N(I)^2 + \sigma_M(I)^2 + \alpha^2 \sigma_N(F_3)^2 \right)$$

Ou encore, en l'exprimant en fonction de $\sigma_{tot}(I)$:

$$\sigma_{tot}(I_{norm})^2 = \frac{1}{\langle F_3 \rangle^2} \left(\sigma_{tot}(I)^2 - \sigma_G(I)^2 + \alpha^2 \sigma_N(F_3)^2 \right) \quad (4.9)$$

D'après l'équation 4.9, la normalisation de l'intensité brute par le fond continu permet de corriger complètement les dérives et les variations de l'intensité globale des spectres. En revanche, les fluctuations dues au pied de la raie de la matrice ne sont pas du tout compensées. Par ailleurs, le bruit de photons correspondant au fond de normalisation est ajouté au bruit total.

Bruit total sur le signal net normalisé

Le signal net normalisé est défini par :

$$S_{norm} = \frac{S}{F_3}$$

Les variations du signal net normalisé s'expriment :

$$\Delta S_{norm} = \frac{1}{\langle F_3 \rangle} (\Delta S - \delta \Delta F_3)$$

ou encore :

$$\Delta S_{norm} = \frac{1}{\langle F_3 \rangle} (\Delta_N I - \Delta_N F_1 - \Delta_N F_2 + \delta \Delta_G F_3 - \delta (\Delta_N F_3 + \Delta_G F_3))$$

En utilisant les relations de proportionnalité, on obtient finalement :

$$\Delta S_{norm} = \frac{1}{\langle F_3 \rangle} (\Delta_N I - \Delta_N F_1 - \Delta_N F_2 - \delta \Delta_N F_3)$$

Encore une fois, les bruits de comptage sont indépendants, et par conséquent, on peut directement passer à la variance :

$$\sigma_{tot}(S_{norm})^2 = \frac{1}{\langle F_3 \rangle^2} (\sigma_N(I)^2 + \sigma_N(F_1)^2 + \sigma_N(F_2)^2 + \delta^2 \sigma_N(F_3)^2)$$

ou encore

$$\sigma_{tot}(S_{norm})^2 = \frac{1}{\langle F_3 \rangle^2} (\sigma_{tot}(I)^2 - \sigma_G(I)^2 - \sigma_M(I)^2 + \sigma_N(F_1)^2 + \sigma_N(F_2)^2 + \delta^2 \sigma_N(F_3)^2) \quad (4.10)$$

D'après l'équation 4.10, la normalisation du signal net permet de corriger complètement à la fois les dérives et les variations globales de l'intensité des spectres, et les fluctuations de l'intensité du pied de la raie de la matrice. Comme précédemment, les opérations de correction du fond sous la raie et de normalisation par le fond continu ajoutent le bruit de comptage des fonds correspondants.

D'après les équations 4.8, 4.9 et 4.10, c'est le calcul du signal net normalisé qui permet d'obtenir la meilleure correction de toutes les sources de bruit. Notons cependant que ces méthodes de traitement du signal n'ont d'intérêt que si le bruit de comptage n'est pas la source dominante de bruit (ce qui est le cas dans notre étude, voir paragraphe 4.2.2), puisque chaque opération algébrique ajoute le bruit de comptage du fond correspondant.

4.3.3 Application du modèle aux données expérimentales

Afin de vérifier la validité du modèle décrit dans le paragraphe précédent, les équations 4.8, 4.9 et 4.10 ont été appliquées aux données expérimentales.

Dans le cas de l'indium et du thallium, les raies des analytes ne se situent pas dans le pied d'une raie de sodium. Le modèle peut donc être simplifié car alors $F_2 = 0$ et $\sigma_M(I) = 0$ (voir figure 4.10).

A partir des données expérimentales, il est possible d'estimer le bruit de comptage $\sigma_N(i)$ sur le signal analytique i et le bruit dû aux dérives et aux variations globales de

l'intensité des spectres $\sigma_G(i)$. Le bruit total $\sigma_{tot}(i)$ sur le signal analytique est égal à l'écart-type de ce signal sur les répliques. Le bruit de comptage peut être estimé grâce à la loi de Poisson : $\sigma_N(i) = \sqrt{k\langle i \rangle}$, où k est le facteur de conversion de la caméra ICCD (voir paragraphe 3.1.3) et $\langle i \rangle$ est la nombre moyen de coups détectés par la caméra. Connaissant le bruit total et le bruit de comptage, il est ensuite possible de déduire le bruit dû aux dérives et aux variations globales de l'intensité des spectres : $\sigma_G(i) = \sqrt{\sigma_{tot}(i)^2 - \sigma_N(i)^2}$. Il est donc possible de calculer de façon analytique tous les bruits nécessaires à l'application du modèle simplifié aux données expérimentales correspondant à l'indium et au thallium.

La figure 4.11 présente la comparaison entre les bruits calculés sur les signaux analytiques (S , I_{norm} et S_{norm}), et ceux estimés grâce aux équations 4.8, 4.9 et 4.10 pour différentes concentrations en analyte dans le cas de l'indium. On note un très bon accord entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux. Seuls deux points légèrement aberrants sont visibles pour les bruits sur I_{norm} et S_{norm} dans le cas [In]=77 ppm. Pour les autres concentrations en analyte, la différence observée entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle correspond aux erreurs statistiques.

La figure 4.12 présente la comparaison entre les bruits calculés grâce au modèle et ceux obtenus directement à partir des données expérimentales pour différentes concentrations du thallium. Comme dans le cas de l'indium, le modèle est en accord avec les résultats expérimentaux. Les écarts observés pour chaque concentration entre les deux valeurs du bruit obtenues correspondent aux erreurs statistiques, sauf dans le cas du point aberrant à 126 ppm.

Les résultats obtenus pour l'indium et le thallium permettent de valider le modèle dans le cas où la raie de l'analyte étudié n'est pas située dans le pied d'une raie élargie et auto-absorbée de la matrice. Afin de valider le modèle complet, les mêmes calculs ont été réalisés dans le cas de la raie du plomb à 283.3 nm.

Dans ce cas, $F_2 \neq 0$ et $\sigma_M(I) = \sigma_M(F_2) \neq 0$. Le fond total $F_1 + F_2$ sous la raie à 283.3 nm est estimé grâce à une régression quadratique. On fait ensuite l'hypothèse que $F_1 = F_3$ afin de pouvoir estimer F_2 (voir la figure 4.10).

Comme dans le cas de l'indium et du thallium, le bruit de comptage est calculé en utilisant la loi de Poisson, et le bruit total est estimé comme l'écart-type des valeurs de la grandeur étudiée sur les répliques. Il est alors possible de calculer $\sigma_G(F_1)$ et $\sigma_G(F_3)$. Cependant, afin de calculer $\sigma_M(I)$, il faut pouvoir estimer $\sigma_G(I)$. Ceci est possible grâce à l'hypothèse de proportionnalité (voir les équations 4.6 et 4.7). Connaissant $\sigma_G(F_3)$, il est possible d'en déduire $\sigma_G(I) = \alpha\sigma_G(F_3)$. Alors $\sigma_M(I) = \sqrt{\sigma_{tot}(I)^2 - \sigma_N(I)^2 - \sigma_G(I)^2}$.

La figure 4.13 présente la comparaison entre les valeurs du bruit obtenues sur S , I_{norm} et S_{norm} à partir des équations du modèle, et celles calculées directement à partir des données expérimentales, pour différentes concentrations en plomb. On voit que le modèle permet de prédire correctement les bruits sur S et I_{norm} . Les écarts observés correspondent aux erreurs statistiques. En revanche, le modèle sous-estime clairement le bruit sur S_{norm} .

4.3.4 Conclusion

L'application des équations 4.8, 4.9 et 4.10 aux données expérimentales obtenues pour l'indium et le thallium a permis de valider la modélisation des bruits dans le cas où la raie de l'analyte ne se situe pas dans le pied d'une raie élargie et auto-absorbée de la matrice. En revanche, d'après les résultats présentés sur la figure 4.13, le modèle

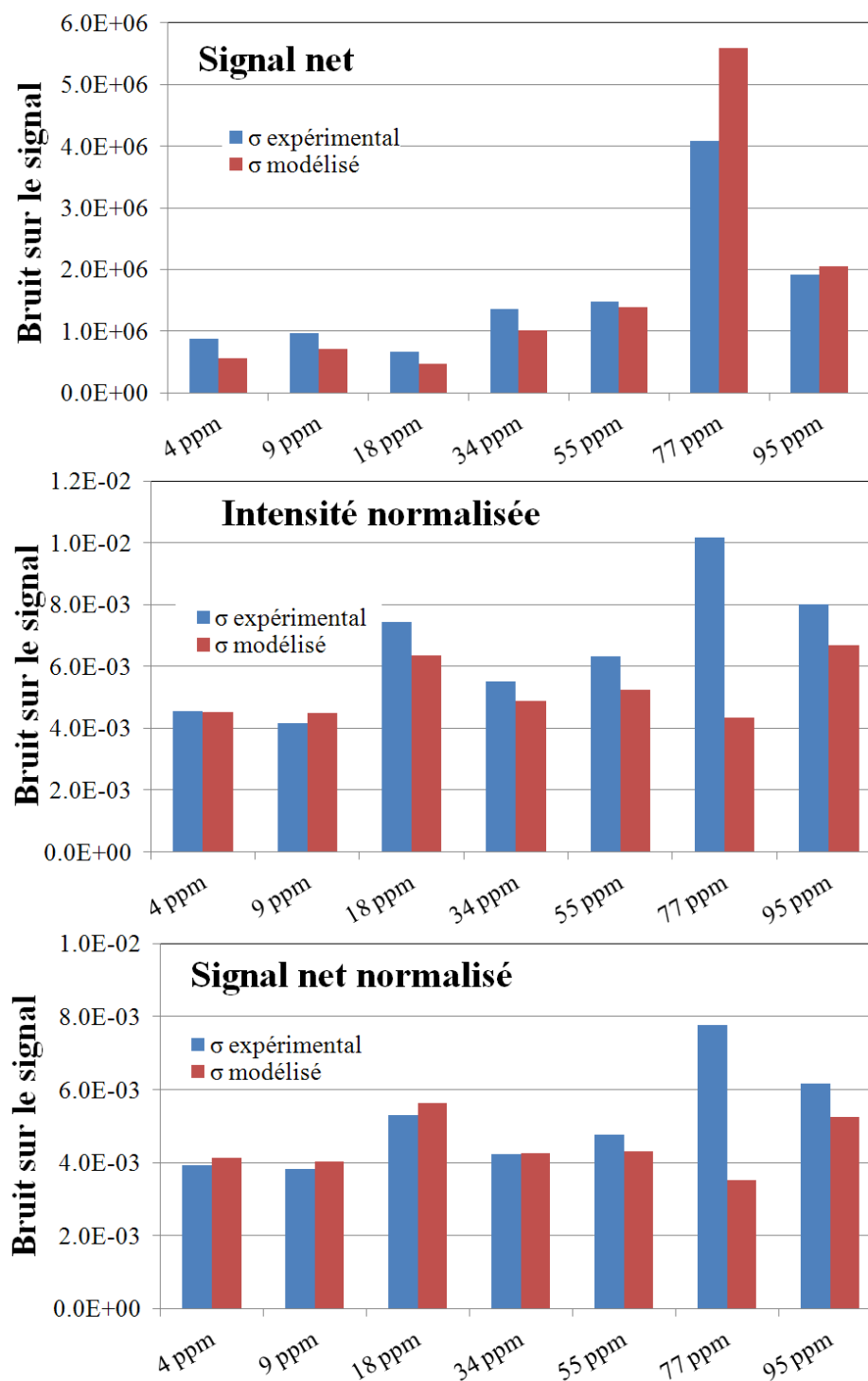


FIGURE 4.11 – Comparaison pour différentes concentrations en indium entre les bruits totaux sur le signal net, l'intensité brute normalisée et le signal net normalisé, calculés expérimentalement et en appliquant le modèle aux données expérimentales.

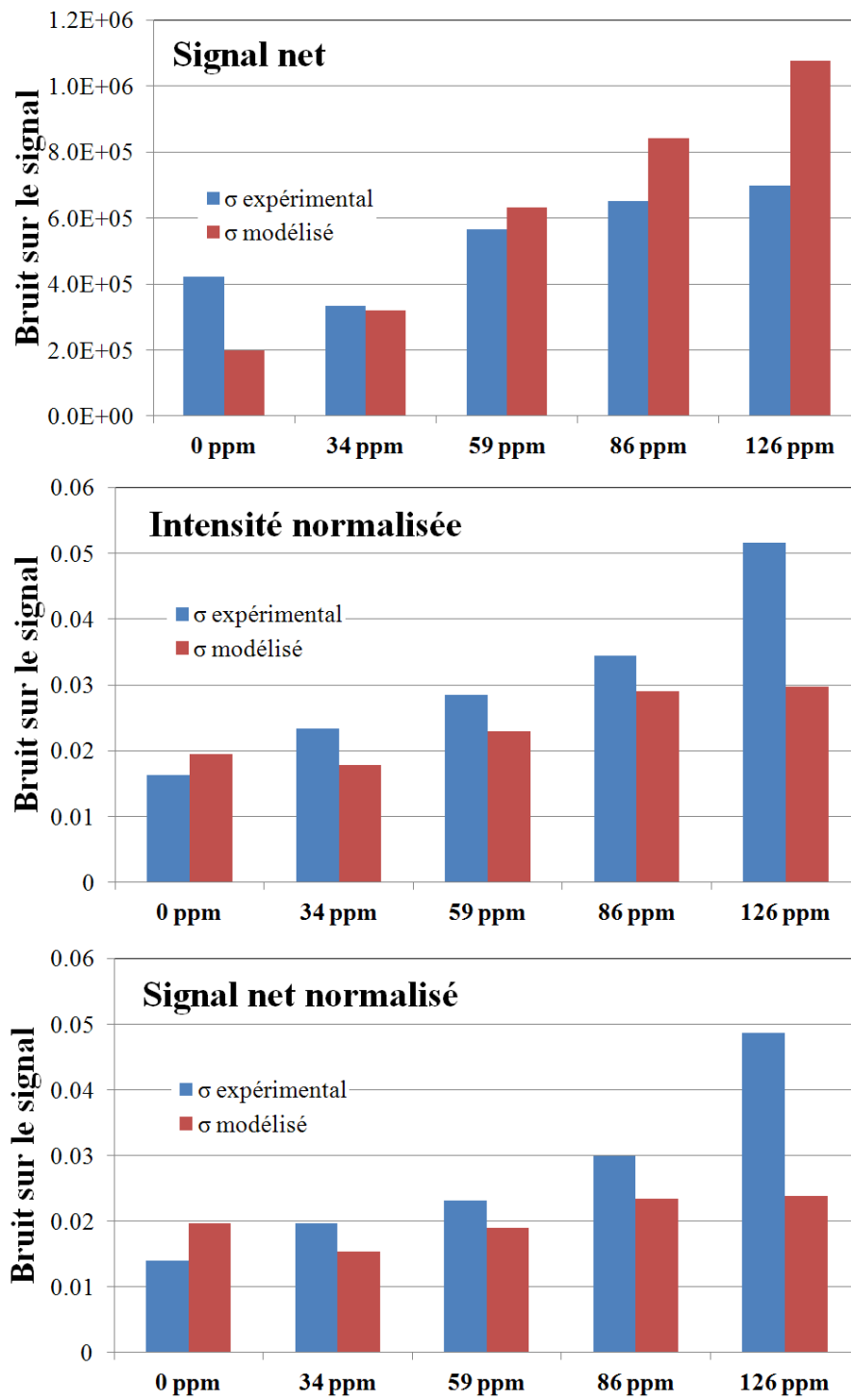


FIGURE 4.12 – Comparaison pour différentes concentrations en thallium entre les bruits totaux sur le signal net, l'intensité brute normalisée et le signal net normalisé, calculés expérimentalement et en appliquant le modèle aux données expérimentales.

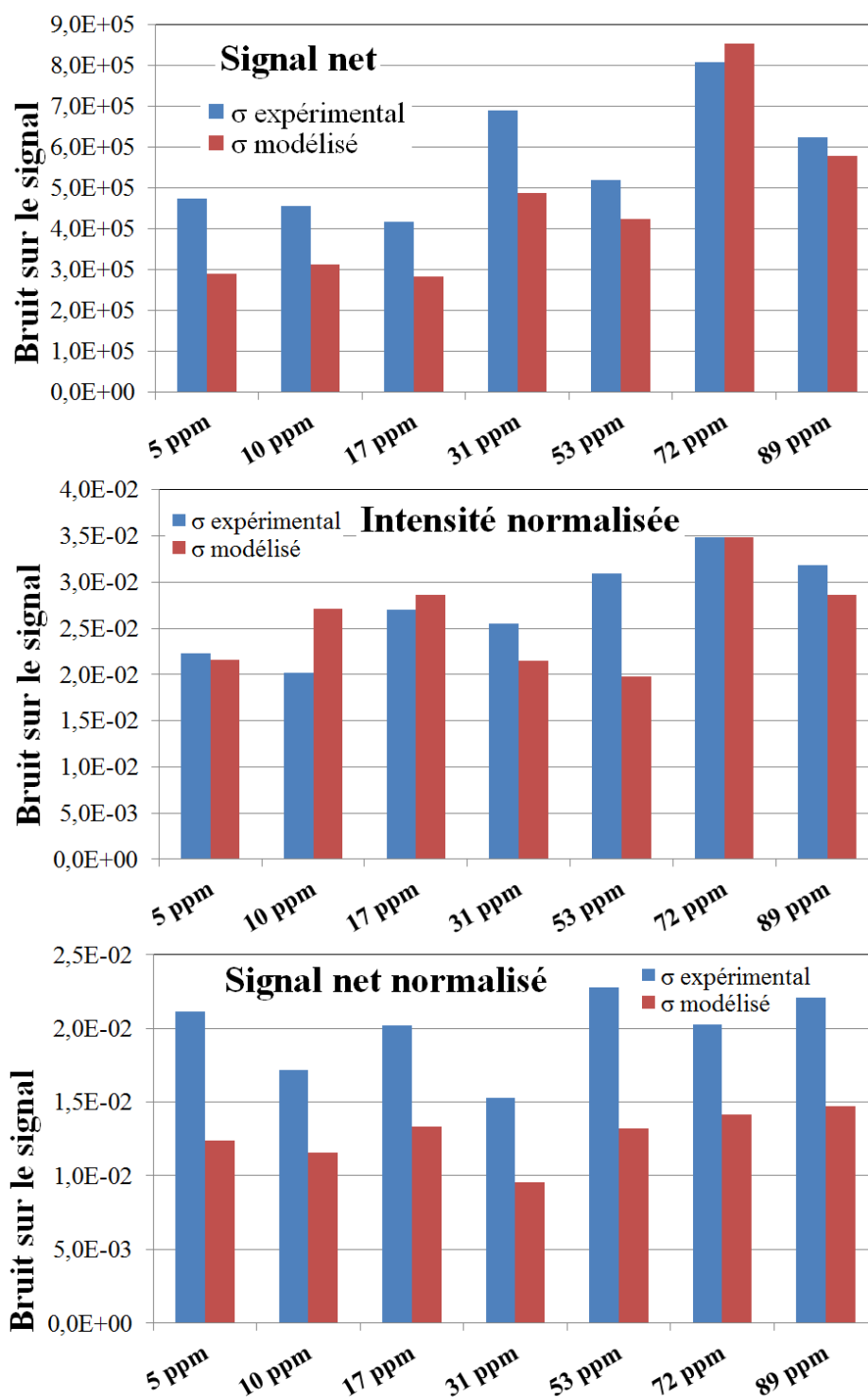


FIGURE 4.13 – Comparaison pour différentes concentrations en plomb entre les bruits totaux sur le signal net, l'intensité brute normalisée et le signal net normalisé, calculés expérimentalement et en appliquant le modèle aux données expérimentales.

n'est pas parfaitement applicable aux raies de l'analyte qui se situent dans le pied d'une raie très élargie et auto-absorbée de la matrice. Il est probable que la modélisation de la source de bruit due aux fluctuations du pied de cette raie ne soit pas complète. Cependant, si c'était le cas, le problème devrait être apparent sur la modélisation du bruit sur l'intensité brute normalisée, et non sur le bruit sur le signal net normalisé puisque la soustraction du fond devrait corriger les problèmes de fluctuations qui n'ont pas un caractère proportionnel. L'origine du problème n'a pas pu être identifiée.

Malgré cela, dans le cas où le bruit de photons σ_N est négligeable, les prédictions du modèle permettent de choisir *a priori* la méthode de traitement des données qui permet la meilleure correction des différentes sources de bruit.

Dans la suite, c'est la méthode de normalisation du signal net qui est utilisée pour le traitement des spectres LIBS sur le sodium liquide, puisque c'est elle qui permet d'obtenir la meilleure correction des dérives.

4.4 Etalonnage du plomb, de l'indium et du thallium dans le sodium liquide en LIBS

Plusieurs campagnes de mesures ont été menées aux cours de cette thèse afin de tracer les courbes d'étalonnage des analytes modèles choisis dans le sodium liquide en LIBS. Le paragraphe 4.4.1 présente les résultats de l'étalonnage du plomb, de l'indium et du thallium réalisés au cours d'une même campagne de mesures.

Seul le plomb a été étudié dans toutes les campagnes de mesures, et les résultats correspondants permettent d'étudier la reproductibilité des résultats. Ils sont présentés dans le paragraphe 4.4.3.

4.4.1 Etalonnage du plomb, de l'indium et du thallium et limites de détection

Une campagne de mesures a été menée pour tracer les courbes d'étalonnage et déterminer les limites de détection du plomb, de l'indium et du thallium dans le sodium liquide en LIBS. Les concentrations en analyte ont été modifiées dans le bain de sodium en utilisant la méthode des ajouts dosés (voir paragraphe 3.3.2) : des morceaux métalliques de plomb, indium et thallium purs préalablement pesés ont été ajoutés à l'échantillon de sodium dans le four. Quatre ajouts dosés ont été réalisés. Les concentrations correspondant à ces ajouts dosés sont rassemblées dans le tableau 4.3.

AD	Pb	In	Tl
1	16	10	34
2	26	45	59
3	52	71	86
4	79	90	126

TABLE 4.3 – Concentrations (en ppm) en analyte obtenues dans le four à la suite des différents ajouts dosés (AD).

Des séries de 10 spectres correspondant à l'accumulation du signal de 4000 plas-

mas LIBS ont été enregistrées avec les paramètres d'acquisition optimaux déterminés précédemment (voir paragraphe 4.1) pour ces 4 ajouts dosés et le blanc. Ceci permettait de vérifier la répétabilité de la mesure, mais pas celle de la méthode qui aurait nécessité la réalisation de plusieurs ajouts dosés à la même concentration sur différents échantillons de sodium indépendants.

Le montage expérimental comportait un système de régulation de la pression dans le four et aucune dérive de l'intensité des spectres n'a été observée au cours des 30 minutes correspondant à l'acquisition de chacune des séries. En revanche, des variations de l'intensité globale des spectres d'un ajout dosé à l'autre ont été mises en évidence et la source de bruit dominante sur les données correspondant aux trois analytes n'étant pas le bruit de photons, il était justifié de traiter les données par une normalisation par le fond continu du signal net.

La figure 4.14 présente les courbes d'étalonnage obtenues pour le signal net normalisé du plomb, de l'indium et du thallium dans le sodium liquide en LIBS. Les hyperboles de confiances sont tracées pour un intervalle de confiance de 95 %. Ces hyperboles, ainsi que la régression linéaire de la droite ont été calculées pour les données pondérées par la variance du signal estimée à partir des 10 répliques. En effet, la validité de ces calculs repose sur l'hypothèse d'égalité des variances sur toute la gamme de concentrations étudiée. Or en spectroscopie d'émission, la variance sur la signal augmente avec la concentration en analyte. Par conséquent, sur une gamme de concentrations étendue sur une centaine de ppm, l'hypothèse d'égalité des variances n'est pas vérifiée. La pondération des données par la variance du signal analytique permet de corriger ce problème.

La linéarité des droites est très bonne dans les 3 cas. On n'observe aucun point aberrant en dehors des hyperboles de confiance. Les limites de détection (voir paragraphe 3.3.3) obtenues sont de 3 ppm pour le plomb et l'indium et de 4 ppm pour le thallium.

Ces limites de détection sont de l'ordre de grandeur, voire meilleures que celles rapportées dans la littérature pour des analyses de liquides en LIBS, notamment sur des solutions aqueuses [57] [61] pour lesquelles les contraintes sur le montage expérimental sont beaucoup moins fortes que dans le cas de la manipulation du sodium liquide. Ces résultats sont donc très satisfaisants.

Cependant, afin de pouvoir se prononcer sur la faisabilité de la détection d'autres impuretés dans le sodium liquide en LIBS, il faut être capable de déterminer les limites de détection correspondantes. Ces dernières peuvent théoriquement être estimées *a priori*. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le paragraphe 4.5.

4.4.2 Analyses du sodium *a posteriori*

La méthode de variation des concentrations par ajouts dosés repose sur deux hypothèses importantes : la *dissolution totale* des ajouts dosés, et l'*homogénéité du bain* au moment des acquisitions. Afin de tester la validité de ces hypothèses, des analyses ICP-AES (voir paragraphe 3.3.4) ont été réalisées sur des prélèvements effectués dans le bain de sodium à la fin de la campagne de mesures décrite précédemment.

Les prélèvements ont été réalisés en 4 points différents de l'échantillon de sodium solidifié, deux en surface, et deux en profondeur du bain, afin d'en contrôler l'homogénéité. Le tableau 4.4 présente les résultats des analyses ICP-AES réalisées sur ces prélèvements.

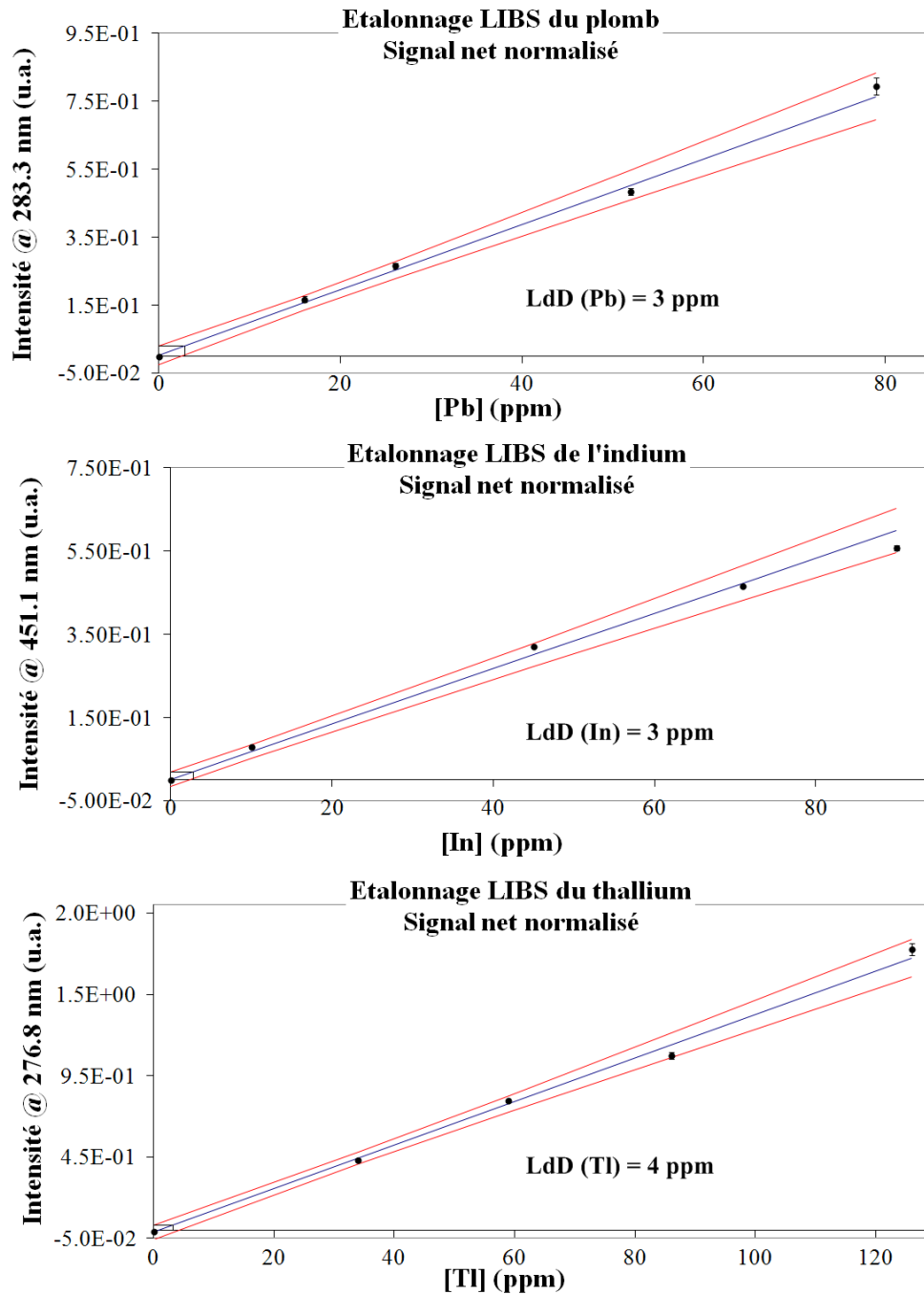


FIGURE 4.14 – Droites d'étalonnage obtenues pour la détection du plomb (figure du haut), de l'indium (figure du milieu) et du thallium (figure du bas) dans le sodium liquide en LIBS. Les hyperboles de confiance ont été tracées pour un intervalle de confiance de 95 %, et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de l'intensité calculé sur 10 répliques. Les limites de détection calculées selon la méthode des hyperboles de confiance sont de 3 ppm pour le plomb et l'indium et de 4 ppm pour le thallium.

Prélèvement	S1	S2	P1	P2	C_{moy}	C_{AD}
Pb	60	56	170	154	110	79
In	51	65	90	126	83	90
Tl	93	87	107	118	101	126

TABLE 4.4 – Concentrations (en ppm) des analytes (plomb, indium et thallium) obtenues par analyse ICP-AES sur 4 prélèvements réalisés en différents points de l'échantillon de sodium : deux en surface (S1 et S2), et deux en profondeur (P1 et P2). C_{moy} à la concentration moyenne obtenue grâce aux analyses en ICP-AES et C_{AD} correspond à la concentration totale en analyte calculée après le dernier ajout dosé.

Les résultats des analyses ICP-AES montrent une hétérogénéité de l'échantillon solidifié. Les concentrations dans les prélèvements réalisés en surface du bain solidifié étaient inférieures aux concentrations totales calculées, et aux concentrations mesurées dans les prélèvements réalisés en profondeur. Cependant, cette hétérogénéité de l'échantillon de sodium solidifié ne permet pas de conclure quant à l'homogénéité du bain liquide. En effet, le refroidissement du bain de sodium était réalisé à température ambiante. Il fallait donc plusieurs dizaines de minutes pour passer de 150 °C à 98 °C (température de solidification du sodium). Cette solidification lente du bain pourrait permettre la migration des espèces, notamment vers le fond du creuset. Ceci explique les sur-concentrations en analyte observées au fond du bain solidifié.

Par ailleurs, afin de pouvoir vérifier l'hypothèse de dissolution totale des ajouts dosés, il aurait fallu réaliser un grand nombre de prélèvements dans le bain de sodium. Les 4 prélèvements effectués ne permettent pas d'obtenir une valeur moyenne significative des concentrations en analyte puisque le bain est relativement hétérogène (voir tableau 4.4).

Cependant, la bonne linéarité des droites d'étalonnage présentées sur la figure 4.14 est un argument en faveur de la validité des hypothèses de dissolution totale des ajouts dosés et d'homogénéité du bain liquide au cours des acquisitions.

Afin de s'assurer de la validité de ces hypothèses grâce aux analyses ICP-AES, deux options peuvent être envisagées : un système permettant de réaliser une trempe du bain de sodium afin d'empêcher la migration lente des analytes dans l'échantillon, ou bien un système permettant la réalisation de prélèvement sur le bain liquide. Ces deux options n'ont pas pu être mises en place sur le montage expérimental présenté dans le chapitre 3. Par ailleurs, c'est la seconde option qui semble être la moins complexe à mettre en pratique : il suffirait de placer le four ainsi que le système de chauffage et de régulation de la pression, directement dans la boîte à gants (voir paragraphe 3.2.2). Dans une telle configuration, le four pourrait être maintenu ouvert pour les acquisitions et les prélèvements. Un système d'agitation du bain liquide (agitation magnétique ou agitation mécanique) pourrait également être mis en place afin de s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon de sodium au cours des acquisitions LIBS.

Par ailleurs, afin de mieux comprendre les mécanismes de migration des analytes dans le bain de sodium au cours de son refroidissement une étude peut être envisagée. Il faudrait pour cela réaliser une coupe du bain selon un diamètre du creuset, et réaliser des analyses ICP-AES sur des prélèvements réalisés le long de la coupe. Il serait alors possible de déterminer le profil en profondeur, mais également radial, de la concentration en analyte dans le sodium à la suite de son refroidissement.

4.4.3 Amélioration de la limite de détection du plomb

Comme il a été mentionné précédemment, trois campagnes de mesures différentes ont été menées pour l'étalonnage du plomb dans le sodium liquide en LIBS dans des conditions d'acquisition identiques. Le tracé des courbes d'étalonnage avec des hyperboles de confiance à 95 % pour ces trois campagnes de mesures permet de calculer à trois reprises la limite de détection du plomb dans le sodium liquide en LIBS, et ainsi de vérifier la reproductibilité de la limite de détection obtenue.

Le montage expérimental a évolué au cours du projet et des modifications lui ont été apportées de façon à améliorer sa robustesse. Le four contenant les échantillons de sodium a été modifié avant la seconde campagne de mesures : des hublots de plus grand diamètre ont notamment été ajoutés afin de permettre l'observation du plasma. La fibre optique avait également été changée après la première campagne de mesure : une fibre optique de diamètre de cœur 910 μm a été utilisée pour la seconde campagne de mesures afin de permettre la collecte d'un plus grand nombre de photons. Elle a cependant été jugée trop fragile et lors de la troisième campagne de mesure, la fibre optique utilisée était la même que pour la première (diamètre de cœur de 550 μm).

La figure 4.15 présente les trois courbes d'étalonnage du plomb, tracées pour le signal net normalisé, correspondant aux trois campagnes de mesures. Comme dans le paragraphe précédent, la régression linéaire ainsi que les hyperboles de confiances ont été tracées pour les données pondérées par la variance.

Les limites de détection obtenues sont légèrement améliorées d'une campagne de mesure à l'autre. La diminution de la limite de détection au cours de ces 3 campagnes de mesure illustre la maîtrise de plus en plus forte des différentes contraintes expérimentales qui nous a permis de réduire progressivement les sources de bruit, et donc les limites de détection.

4.5 Extrapolation des limites de détection

Comme on l'a vu aux chapitres 2 et 3, les analytes choisis pour cette étude sont des analytes modèles qui ne présentent pas un intérêt direct pour l'application de la LIBS à la surveillance du caloporteur des RNR Na. En effet, afin de répondre à la problématique initiale, l'objectif est de développer un système d'analyse permettant la détection de diverses impuretés, mais également d'éventuelles dérives de leur concentration. Nous avons donc voulu extrapoler les limites de détection des analytes étudiés à tous les autres éléments d'intérêt. Ce paragraphe présente le principe ainsi que les résultats de cette extrapolation.

4.5.1 Principe théorique

Comme on l'a vu au début de ce chapitre, la limite de détection d'un élément peut être reliée au rapport signal sur bruit RSB de la raie étudiée pour une concentration C donnée :

$$LdD = \frac{3C}{RSB}$$

Or $RSB = \frac{S}{\sigma_F}$ où S est le signal net de la raie, et σ_F est le bruit du fond continu au pied de cette raie. σ_F peut être facilement mesuré dans la fenêtre spectrale d'intérêt à

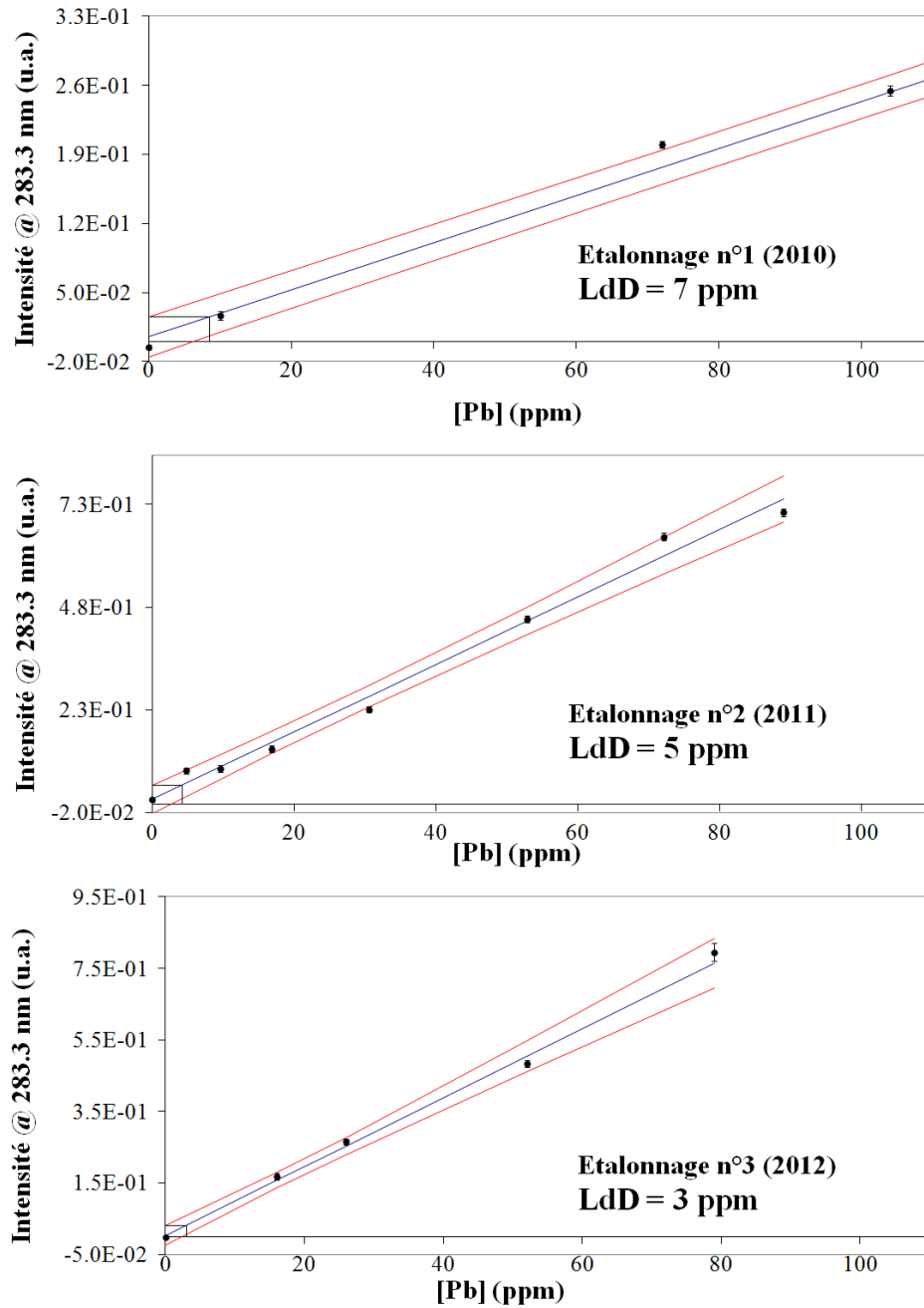


FIGURE 4.15 – Courbes d'étalonnage du plomb dans le sodium liquide en LIBS obtenues à l'issue de 3 campagnes de mesures différentes. Les montages expérimentaux utilisés pour les 3 campagnes étaient légèrement différents, mais les conditions d'acquisition étaient identiques (énergie de l'impulsions d'ablation, nombre d'accumulation, porte d'acquisition, gain). Les résultats obtenus en termes de limite de détection sont légèrement améliorés d'une campagne de mesures à l'autre. Les hyperboles de confiance sont tracées pour un intervalle de confiance de 95 %, et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de l'intensité calculé sur 10 répliques.

partir d'un échantillon de sodium ne contenant pas l'analyte. Par ailleurs, S peut être calculé *a priori* grâce à la formule de Boltzmann [114].

$$S(\lambda, T) = F(\lambda) \frac{hc}{\lambda} \frac{gA}{Z(T)} N \exp\left(\frac{-E_{sup}}{kT}\right) \quad (4.11)$$

où $F(\lambda)$ est un facteur expérimental qui prend en compte l'efficacité du spectromètre, du détecteur, des optiques et de la fibre optique dans la fenêtre spectrale considérée, λ est la longueur d'onde de la raie étudiée (en nm), h est la constante de Planck (en J.s), c est la vitesse de la lumière dans le vide (en m/s), g est le degré de dégénérescence du niveau supérieur de la transition, A est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée correspondant à cette transition (en s^{-1}), $Z(T)$ est la fonction de partition de l'atome d'analyte à la température du plasma, T est la température du plasma (en K), N est le nombre d'atomes d'analyte, E_{sup} est l'énergie du niveau supérieur de la transition (en J) et k est la constante de Boltzmann (en J/K).

Il est donc théoriquement possible de prédire la valeur d'un rapport d'intensité de raies :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{F(\lambda_1)}{F(\lambda_2)} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{g_1 A_1}{g_2 A_2} \frac{Z_2(T)}{Z_1(T)} \frac{N_1}{N_2} \exp\left(-\frac{E_{sup1} - E_{sup2}}{kT}\right) \quad (4.12)$$

et ainsi, connaissant $I_1(\lambda_1)$, il est possible de calculer $I_2(\lambda_2)$. Notons également que $\frac{N_1}{N_2} = \frac{C_1 M_2}{C_2 M_1}$, où M_i est la masse molaire de l'analyte (en g/mol) et C_i la concentration de l'analyte dans l'échantillon (en ppm). Il peut donc être facilement calculé si les concentrations en analytes dans l'échantillon sont connues.

Les variables de l'équation 4.12 peuvent être connues grâce aux bases de données spectroscopiques [15] [17]. Seuls la température du plasma et les facteurs expérimentaux $F(\lambda_1)$ et $F(\lambda_2)$ sont inconnus. Ces derniers peuvent cependant être mesurés en utilisant une source lumineuse étalonnée en intensité.

En revanche, la température du plasma dépend d'un grand nombre de paramètres, tels que la nature de l'échantillon et l'éclairement du laser. De plus, le plasma LIBS étant un objet transitoire, sa température évolue au cours du temps. La valeur qui nous intéresse est celle de la température du plasma à l'instant où les acquisitions sont réalisées, c'est-à-dire entre 4 μs et 10 μs après l'ablation laser.

Les paragraphes suivants présentent les différentes méthodes envisagées pour le calcul de la température du plasma LIBS de sodium.

4.5.2 Méthodes de calcul de la température du plasma

Equilibre thermodynamique

La plupart des méthodes de calcul de la température dans un plasma (ainsi que l'équation 4.11) reposent, en partie au moins, sur l'hypothèse que le plasma est à l'*équilibre thermodynamique local*.

Equilibre thermodynamique total Un plasma à l'équilibre thermodynamique total est un plasma homogène dont l'épaisseur optique est très importante dans toutes les directions [115]. Dans un tel plasma, tous les processus se compensent : émission et absorption, ionisation et recombinaisons. Par conséquent, aucune radiation n'est émise depuis son centre. Ce genre de plasma n'est pas un objet très intéressant dans

le cadre d'une étude en spectroscopie d'émission. Cependant, sa description physique (température, densité...) est simple car tous les processus sont caractérisés par une seule température :

$$T = T_e = T_i = T_a$$

où T_e représente la température des électrons, T_i celles des ions, T_a celles des atomes. Cette hypothèse permet d'écrire un certain nombre d'équilibres (équilibre de Boltzmann, distribution des vitesses de Maxwell, équation de Saha...), qui permettent à leur tour de dériver des méthodes de calcul de la température.

En pratique, les plasmas ne sont presque jamais à l'équilibre thermodynamique total. Cela peut cependant être le cas pour des plasmas produits par décharge dans des environnements à haute pression, ou à l'intérieur des étoiles.

Le fait que le plasma émette de la lumière implique qu'il n'est pas à l'équilibre thermodynamique total. Sa description grâce à seulement une variable thermodynamique n'est plus possible. Pour y parvenir, on fait généralement deux hypothèses : le plasma est *localement homogène*, et la vitesse des électrons obéit à une *distribution de Maxwell* [115].

Equilibre thermodynamique local (ETL) Dans un plasma à l'équilibre thermodynamique local, chaque élément de volume dV du plasma est à l'équilibre, mais l'équilibre de deux volumes adjacents n'est pas forcément le même. Il est même possible que dans un même élément de volume, les équilibres des ions, des électrons et des neutres soient différents [46]. Ceci est dû au fait que les échanges énergétiques par collisions sont plus efficaces lorsque les particules qui interagissent ont des masses proches. Les échanges énergétiques par collisions entre les ions et les électrons sont donc moins efficaces, même s'ils sont beaucoup plus fréquents, que ceux qui impliquent seulement les ions ou seulement les électrons.

Tous les processus ne peuvent donc plus être décrits par une seule température T . Cependant, les relations d'équilibre pour la population des niveaux et la vitesse des particules peuvent être écrites pour les différentes espèces en utilisant les valeurs de la température correspondant aux espèces étudiées (ions, électrons ou atomes neutres) [114].

En pratique l'équilibre thermodynamique local est assuré dans les plasmas ayant une forte densité électronique et dans lesquels le taux de collisions est largement dominant devant celui des émissions radiatives [114]. Il faut de plus enregistrer les spectres avec une durée de porte relativement courte afin que les valeurs de la température et de la densité électronique n'aient pas le temps de changer de façon significative au cours de l'acquisition.

Lorsque le plasma est à l'équilibre thermodynamique local, l'intensité émise ne peut plus être calculée grâce à la loi des corps noirs [114]. On utilise alors la loi de Boltzmann (voir l'équation 4.11).

Les paragraphes suivants présentent différentes méthodes du calcul de la température du plasma qui sont basées sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local.

Méthode du rapport signal sur fond

Le calcul de la température via la méthode du Rapport Signal sur Fond n'est pas un procédé très utilisé en LIBS. Il est adapté plus particulièrement au cas où le fond continu est élevé par rapport à l'intensité nette de la raie, c'est à dire quand le rapport

signal sur fond est faible (ce qui est le cas pour la détection de traces dans le sodium liquide, voir figure 4.4). Cette méthode a été appliquée par Bastiaans *et al.* [116] et Sola *et al.* [117] sur des raies d'argon, par Liu *et al.* [118] sur des raies du silicium et par Yeates *et al.* [119] sur des raies d'aluminium avec des résultats satisfaisants.

Principe de la méthode L'émission d'une raie dans un plasma à l'équilibre thermodynamique local s'exprime grâce à l'équation de Boltzmann (équation 4.11). Par ailleurs, l'émission du continuum s'exprime [114] :

$$\varepsilon_c(\nu) = \frac{16\pi e^6}{3c^3 (6\pi m^3 k)^{3/2}} \frac{n_e n_M}{\sqrt{T}} \left[\xi(\lambda, T) \left(1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right) \right) + G \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right) \right] \quad (4.13)$$

où m est la masse d'un électron (en g), e est sa charge (en C), n_e est la densité électronique (en m^{-3}) et n_M est la densité d'atomes de la matrice (en m^{-3}). En effet, on considère ici un plasma généré sur un échantillon ne contenant que des traces d'analyte. La contribution à l'émission du fond continu des atomes et des ions de l'analyte peut donc être négligée. ξ est le facteur de Biberman de correction de l'émission du fond continu par les transitions libres-liées (c'est une fonction de la longueur d'onde λ et de la température T) et G est le facteur de Gaunt libre-libre. G est de l'ordre de l'unité [120]. $\varepsilon_c(\nu)$ s'exprime en unité d'énergie par unité de temps, par unité de volume, par unité d'angle solide et par unité d'intervalle spectral ($J/s/m^3/sr/nm$). Cette expression prend en compte toutes les sources d'émission du continuum, c'est-à-dire aussi bien le Bremsstrahlung que les recombinaisons radiatives.

On peut également utiliser la relation de Saha, qui lie les densités ionique, électronique et atomique dans un plasma à l'équilibre thermodynamique [114] :

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{2Z_i(T)}{Z_a(T)} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{ion} - \Delta E_{ion}}{kT}\right) \quad (4.14)$$

où l'indice i indique les grandeurs ioniques, l'indice a les grandeurs atomiques et l'indice e les grandeurs électroniques. E_{ion} est le potentiel d'ionisation des atomes de la matrice, et ΔE_{ion} correspond à un abaissement du potentiel d'ionisation pour un atome soumis à un champ électrique dû à des ions (en J).

Les équations 4.11, 4.13 et 4.14 permettent alors de déduire l'expression théorique du rapport signal sur fond dans le cas de l'étude d'une raie d'analyte :

$$\frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_c}(\lambda) = \frac{C_r}{\lambda T} A_{21} g_2 C \frac{Z_M(T)}{Z_a(T) Z_{M+}(T)} \frac{\exp\left(\frac{E_i - E_2 - \Delta E_i}{kT}\right)}{\xi \left(1 - \exp\left(\frac{-hc}{\lambda kT}\right) \right) + G \exp\left(\frac{-hc}{\lambda kT}\right)} \quad (4.15)$$

où Z_M est la fonction de partition atomique de la matrice, Z_{M+} la fonction de partition ionique de la matrice et Z_a celle des atomes d'analyte. $C_r = 2.005 \times 10^{-5} s.K$ est une constante. Il est à noter que le rapport signal sur fond tel qu'explicité par l'équation 4.15 s'exprime en unité de longueur d'onde (nm).

Dans l'équation 4.15, les deux seules inconnues sont T et ξ . Le calcul de la température T suppose donc l'estimation préalable du facteur de Biberman $\xi(\lambda, T)$.

Le facteur de correction de Biberman Le facteur de Biberman $\xi(\lambda, T)$ est une fonction de la longueur d'onde λ et de la température T . Elle a été définie pour la première fois par Biberman *et al.* [121] afin de calculer le coefficient d'absorption pour les transitions libres-liées d'un atome $\kappa_{fb}(\lambda, T)$ à partir de celui de l'atome considéré comme hydrogénoïde $\kappa_{fb}^H(\lambda, T)$:

$$\kappa_{fb}(\lambda, T) = \xi(\lambda, T)\kappa_{fb}^H(\lambda, T) \quad (4.16)$$

Cette définition est d'ailleurs utilisée par Moscicki *et al.* [122] pour calculer ξ pour le fer et étudier sa dépendance en λ et en T . En pratique, cependant, le calcul de ξ pour la détermination du fond continu sur un spectre d'émission de plasma n'est pas évident. Pour pouvoir appliquer cette définition, il faut disposer des valeurs expérimentales tabulées de $\kappa_{fb}(\lambda, T)$ sur les gammes de températures et de longueurs d'onde qui nous intéressent. Moscicki *et al.* ont pu faire ce calcul pour le fer grâce aux données rassemblées dans le cadre du *Projet Fer* pour l'astronomie [123] [124] [125]. De telles tables de $\kappa_{fb}(\lambda, T)$ n'ont à ce jour pas été réalisées pour le sodium.

Biberman *et al.* donnent, en plus de la définition, une méthode de calcul de $\xi(\lambda, T)$ [121] [126]. Cette méthode repose sur la connaissance des défauts quantiques de l'atome de sodium (dans notre cas). Elle est donc complexe et n'a pas été utilisée dans cette étude.

Par ailleurs, dans les études rapportant les résultats de l'application de la méthode du rapport signal sur fond pour le calcul de la température du plasma, il ne semble pas que les efforts pour le calcul de $\xi(\lambda, T)$ aient été très poussés [118] [119].

Dans l'étude de Liu *et al.* [118], ξ était inconnu, mais n'était supposé être fonction que de T . Les auteurs résolvaient donc un système de deux équations à deux inconnues pour deux raies du silicium. Ces deux raies étaient spectralement proches (263.13 nm et 288.16 nm), et les auteurs ont fait l'hypothèse qu'elles l'étaient suffisamment pour pouvoir négliger la dépendance de ξ en λ . Cependant, Moscicki *et al.* [122] ont montré une dépendance critique de ξ en λ pour le fer. Dans le cas de notre étude, les raies d'émission atomiques envisagées pour le calcul de la température du plasma par le calcul du rapport signal sur fond sont des raies du thallium à 276.8 nm et 351.9 nm. L'écart entre les longueurs d'onde centrales de ces deux raies est suffisamment important pour que les variations de ξ avec λ ne puissent pas être négligées.

Conclusion En raison des difficultés de calcul du facteur de Biberman $\xi(\lambda, T)$ pour le sodium, qui est un paramètre indispensable pour l'application de cette méthode, la détermination de la température du plasma par le calcul du rapport signal sur fond n'a pas pu être réalisée.

Une étude bibliographique nous a permis de sélectionner une autre méthode prometteuse faisant appel à la fluorescence induite par laser.

Méthode de fluorescence assistée thermiquement

Cette méthode a été appliquée dans un certain nombre d'études pour le calcul de la température de flammes [127] [128]. Aucune référence n'a été trouvée dans la littérature pour l'application de cette méthode au calcul de la température des plasmas de LIBS.

Principe de la méthode La méthode présentée ici ne nécessite de travailler qu'avec une seule longueur d'onde d'excitation, et la transition pompée par laser ne doit pas

obligatoirement être optiquement saturée. Cette méthode repose sur une hypothèse de *régime stationnaire* pour l'évolution de la population des niveaux d'énergie de l'atome d'analyte et sur l'établissement de l'*équilibre de Boltzmann* entre deux niveaux d'énergie proche : le niveau u excité par pompage laser, et un niveau h dont l'énergie est légèrement supérieure à celle de ce dernier. Un signal d'émission de fluorescence depuis ces deux niveaux doit être observé. La figure 4.16 présente le schéma de principe de la structure des niveaux d'énergie nécessaires à l'utilisation de cette méthode de calcul de la température.

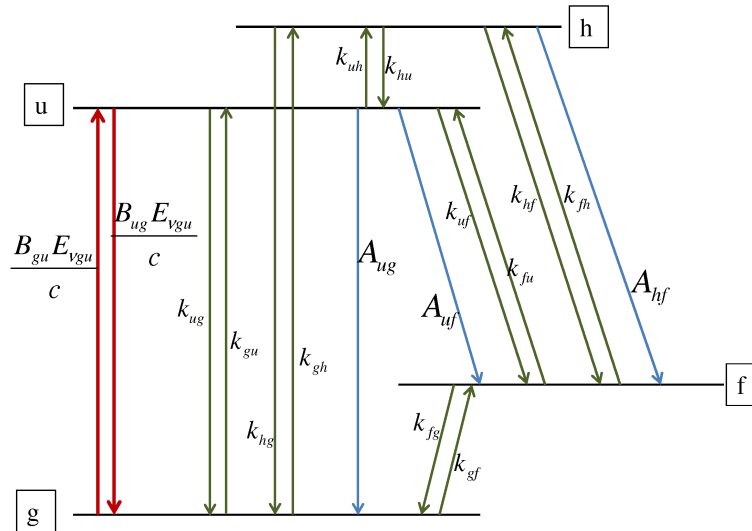


FIGURE 4.16 – Schéma de principe de la structure des niveaux d'énergie nécessaire à l'application de la méthode de calcul de la température du plasma par fluorescence assistée thermiquement. $\frac{B_{gu} E_{v_{gu}}}{c}$ correspond au pompage laser, A_{ij} est le coefficient d'Einstein correspondant à la transition depuis le niveau i vers le niveau j , et k_{ij} est le taux de transitions par collisions du niveau i vers le niveau j .

L'hypothèse de régime stationnaire pour l'évolution de la population des niveaux d'énergie de l'atome permet de résoudre les équations différentielles qui décrivent cette évolution. Elle est valide si la durée de l'impulsion laser d'excitation est très supérieure à la durée caractéristique des collisions dans le plasma, puisque c'est grâce à ces collisions que l'équilibre est atteint et conservé.

L'équation qui régit l'évolution de la population du niveau h s'écrit :

$$\frac{dn_h}{dt} = k_{uh}n_u - (k_{hu} + k_{hg} + k_{hf} + A_{hf})n_h + k_{fh}n_f + k_{gh}n_g \quad (4.17)$$

où k_{ij} correspond au taux de population du niveau j par collisions depuis le niveau i (en s^{-1}), n_i est la population du niveau i , et A_{hf} est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée depuis le niveau h vers le niveau f (en s^{-1}). En raison des différences d'énergie entre les niveaux, il est possible de négliger les termes $k_{fh}n_f$ et $k_{gh}n_g$.

L'hypothèse de régime stationnaire permet d'écrire $\frac{dn_h}{dt} = 0$. On obtient alors

$$\frac{n_u}{n_h} = \frac{1}{k_{uh}} (k_{hu} + k_{hg} + k_{hf} + A_{hf}) \quad (4.18)$$

Si la différence d'énergie entre les niveaux u et h , ΔE_{uh} , est suffisamment faible, alors on peut faire l'hypothèse $k_{hu} \gg k_{hg} + k_{hf} + A_{hf}$, et alors l'équation 4.18 peut être simplifiée :

$$\frac{n_u}{n_h} = \frac{k_{hu}}{k_{uh}} \quad (4.19)$$

L'équation 4.19 correspond à l'équilibre de Boltzmann entre les niveaux u et h . Elle est équivalente à :

$$\frac{n_u}{n_h} = \frac{g_u}{g_h} \exp\left(\frac{-\Delta E_{uh}}{kT}\right) \quad (4.20)$$

où g_i est le degré de dégénérescence du niveau i , k est la constante de Boltzmann (en J/K) et T est la température du plasma (en K). L'équation 4.20 permet de relier simplement la température du plasma aux populations des niveaux u et h . Or ces populations sont également liées à l'intensité du signal de fluorescence émis [129] :

$$\begin{cases} B_F(u \rightarrow f) = \frac{l}{4\pi} A_{uf} h \nu_{uf} n_u \\ B_{FT}(h \rightarrow f) = \frac{l}{4\pi} A_{hf} h \nu_{hf} n_h \end{cases} \quad (4.21)$$

où $B_F(u \rightarrow f)$ est l'intensité de fluorescence émise depuis le niveau u (en $\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{sr}^{-1}$), $B_{FT}(h \rightarrow f)$ celle de fluorescence thermiquement assistée émise depuis le niveau h , l est la longueur du chemin optique d'émission de fluorescence (en m), et ν_{ij} est la fréquence de la radiation émise par désexcitation du niveau i sur le niveau j (en Hz).

Le rapport des intensités de fluorescence émis depuis les niveaux u et h s'écrit donc :

$$\frac{B_F(u \rightarrow f)}{B_{FT}(h \rightarrow f)} = \frac{A_{uf} \nu_{uf} n_u}{A_{hf} \nu_{hf} n_h} \quad (4.22)$$

Les équations 4.20 et 4.22 permettent d'écrire :

$$\frac{B_F(u \rightarrow f)}{B_{FT}(h \rightarrow f)} = \frac{A_{uf} \nu_{uf} g_u}{A_{hf} \nu_{hf} g_h} \exp\left(\frac{-\Delta E_{uh}}{kT}\right) \quad (4.23)$$

Finalement, l'équation 4.23 permet d'obtenir une expression de la température en fonction du rapport des intensités de fluorescence émises depuis les niveaux u et h :

$$T = \frac{\Delta E_{uh}/k}{\ln\left(\frac{B_F(u \rightarrow f) A_{hf} \nu_{hf} g_h}{B_{FT}(h \rightarrow f) A_{uf} \nu_{uf} g_u}\right)} \quad (4.24)$$

Notons que la température du plasma peut être calculée à partir du rapport d'intensité de deux raies de fluorescence assistées thermiquement. Cette méthode a été appliquée avec succès par Zizak *et al.* à la fluorescence du thallium pour le calcul de températures de flammes [128].

Application de la méthode de fluorescence assistée thermiquement au calcul de la température du plasma LIBS Afin de pouvoir utiliser la méthode de fluorescence assistée thermiquement pour calculer la température du plasma LIBS, il faut

s'assurer que l'hypothèse de régime stationnaire est valide, et vérifier que la fluorescence assistée thermiquement est bien observée pour les raies étudiées.

Le régime stationnaire est atteint si la durée de l'impulsion laser d'excitation est longue devant la durée caractéristique des collisions τ_{col} . En effet, ce sont les collisions qui permettent à l'équilibre thermodynamique d'être atteint, puis maintenu. Or, à l'équilibre thermodynamique local,

$$\tau_{col} \ll \frac{1}{A} \simeq 10^{-8} \text{ s}$$

où $A = \sum_{i < j} A_{ji}$. Dans le cas du thallium, $\frac{1}{A} \simeq 10^{-8}$ s. Ceci permet de majorer τ_{col} . Comme par ailleurs, l'impulsion d'excitation dure 5 ns, il est probable que le régime stationnaire soit atteint.

Cependant, les raies d'émission du thallium utilisées par Zizak *et al.* pour calculer une température de flamme et présentées dans le tableau 4.5 n'étaient pas observées en fluorescence assistée thermiquement, et ce quel que soit le délai entre l'impulsion d'ablation et l'impulsion d'excitation. Seul le doublet à 351.9 nm et 352.9 nm pouvait être observé. La différence d'énergie entre les deux niveaux supérieurs correspondant est de 80 cm^{-1} . C'est très faible et par conséquent, l'incertitude sur la valeur de la température obtenue est très importante. D'ailleurs, ce doublet n'a pas été étudié par Zizak *et al.* [128]. De plus, le calcul de la température du plasma en utilisant seulement deux raies d'émission engendrerait également une forte incertitude sur la valeur obtenue.

λ (nm)	A (s^{-1})	E_0 (cm^{-1})	g_0	E_u (cm^{-1})	J_u
276.8	$1.26 \cdot 10^8$	0	2	36117.9	1.5
291.8	$0.42 \cdot 10^8$	7792.7	4	42049.0	2.5
292.1	$0.576 \cdot 10^8$	7792.7	4	42011.4	0.5
322.9	$0.173 \cdot 10^8$	7792.7	4	38745.9	0.5
351.9	$1.24 \cdot 10^8$	7792.7	4	36199.9	2.5
352.9	$0.22 \cdot 10^8$	7792.7	4	39117.9	1.5

TABLE 4.5 – Résumé des caractéristiques spectrales des différentes transitions utilisées pour le calcul de la température [15] [17]. E_0 représente le niveau inférieur de la transition, et E_u est le niveau supérieur.

La température du plasma LIBS n'a donc pas pu être calculée en utilisant la méthode de fluorescence assistée thermiquement.

Méthode de Boltzmann

Dans la plupart des cas, en LIBS, la température du plasma est estimée grâce au tracé d'un *courbe de Boltzmann* [14] [83] [87] [111] [114].

Principe de la méthode Cette méthode de calcul de la température du plasma à l'Equilibre Thermodynamique Local repose sur l'application de la loi de Boltzmann (voir équation 4.11) [130] qui peut également s'écrire :

$$\ln(I) = \frac{-1}{kT} E_{sup} + \ln \left(\frac{F(\lambda)hc}{\lambda} \frac{gAN}{Z(T)} \right) \quad (4.25)$$

Ainsi, d'après l'équation 4.25, si l'on trace $\ln(I) = f(E_{sup})$, on doit obtenir une droite de pente $-1/kT$. La figure 4.17 présente un exemple de courbe de Boltzmann utilisé pour le calcul de la température d'un plasma d'aluminium à partir des raies du titane [14].

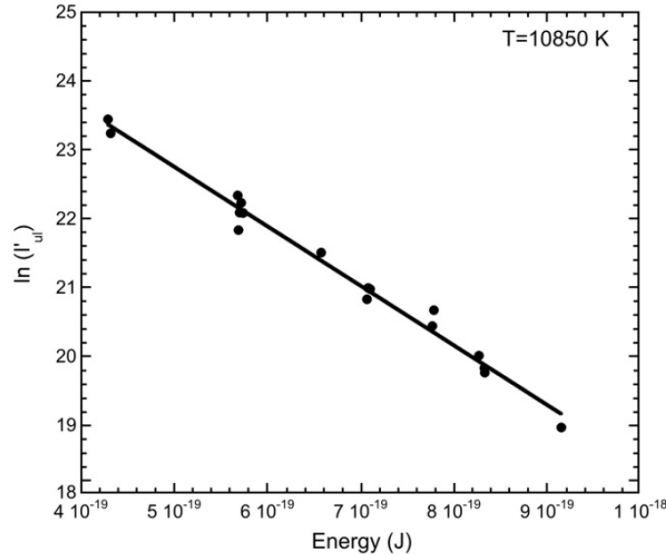


FIGURE 4.17 – Exemple de courbe de Boltzmann [14], utilisé pour calculer la température d'un plasma LIBS généré pour l'analyse d'aluminium. Les raies utilisées pour tracer cette courbe sont des raies du titane. La gamme d'énergie considérée ici est de l'ordre de 3 eV.

Application à notre étude Cette méthode est relativement simple d'application. Elle nécessite cependant de pouvoir travailler sur une large fenêtre spectrale afin d'obtenir un nombre suffisant de points sur une large gamme de valeurs de l'énergie du niveau supérieur, E_{sup} . Ceci est indispensable afin d'obtenir une précision suffisante sur la pente de la droite, et donc sur la valeur de la température. Il est également nécessaire de pouvoir déterminer la valeur du facteur $F(\lambda)$ qui prend en compte l'efficacité du spectromètre, du détecteur, de la fibre optique ainsi que des optiques utilisées à la longueur d'onde de la raie étudiée.

Dans le cas de l'application au sodium, en raison de nos contraintes expérimentales, on ne peut travailler que sur une petite fenêtre spectrale (quelque 10 nm au plus, voir paragraphe 3.1.3). De plus, il est impossible de travailler sur les raies du sodium, qui sont extrêmement élargies et auto-absorbées et pour lesquelles il n'est pas possible d'évaluer l'intensité (voir figure 4.1).

Par ailleurs, les analytes choisis pour cette étude, c'est à dire le plomb, l'indium et le thallium présentent un nombre de raies limité. Ces raies permettent d'obtenir au mieux $\Delta E_{sup}(Pb) = 1.6eV$, $\Delta E_{sup}(In) = 1.1eV$ et $\Delta E_{sup}(Tl) = 1.5eV$ (où ΔE_{sup} représente l'écart maximal entre les niveaux d'énergie supérieurs de l'analyte considéré), et entre 2 et 3 points sur la courbe de Boltzmann. Or il faudrait travailler avec une gamme de valeurs de E_{sup} au moins deux fois plus large (voir la figure 4.17), et un nombre de points au moins deux fois plus grand afin d'obtenir une précision suffisante sur la pente de la droite et donc sur la température.

Un moyen de surmonter cette difficulté consiste à tracer un *courbe de Boltzmann multi-élémentaire* [131] [132]. En réunissant les données des trois analytes, il est possible de travailler sur une gamme d'énergie de 2.72 eV, ce qui permet d'obtenir une bonne précision sur la pente de la droite. Comme pour le tracé des courbes de Boltzmann classiques, cette méthode repose sur l'utilisation de l'équation de Boltzmann (équation 4.25). Outre les paramètres spectroscopiques qui ne sont pas identiques pour les différents analytes, il faut prendre en compte le nombre N d'atomes d'analytes émetteurs. Ce nombre d'atomes émetteurs dans le plasma dépend de la concentration de l'analyte dans l'échantillon. Il est donc nécessaire de connaître avec précision ces concentrations.

Conclusion

Finalement, parmi les trois méthodes de calcul de la température du plasma étudiées ici, c'est la méthode de la courbe de Boltzmann multi-élémentaire qui a été retenue. Le paragraphe suivant présente les résultats du calcul de la température du plasma de sodium en fonction du délai d'acquisition.

4.5.3 Calcul de la température du plasma LIBS de sodium : courbe de Boltzmann multi-élémentaire

L'application de la loi de Boltzmann (voir l'équation 4.11) pour l'estimation de l'intensité relative de la raie d'émission d'un analyte par rapport à celle du plomb à 283.3 nm (par exemple) nécessite la connaissance de la température du plasma au moment de l'acquisition des spectres. Dans le cas de notre étude, les spectres étaient enregistrés avec un délai de 4 μ s par rapport à l'impulsion d'ablation, et sur une durée de 6 μ s. Sur une telle durée, il est possible que la température du plasma évolue de façon significative.

Pour le déterminer, une étude de l'évolution temporelle de la température du plasma a été menée.

L'évolution temporelle de la température du plasma LIBS de sodium peut être déterminée en calculant la température du plasma pour différents délais d'acquisition et des portes de courte durée. Pour chacun de ces délais, une courbe de Boltzmann multi-élémentaire doit être tracée. Les raies d'émission atomique utilisées pour tracer ces courbes, ainsi que les concentrations en analyte et les paramètres spectroscopiques correspondants sont rassemblés dans le tableau 4.6. Pour chacune de ces raies, des séries de 20 spectres de 400 tirs laser ont été enregistrées pour une durée de porte d'acquisition de 1 μ s et un délai variant de 1 μ s à 10 μ s par pas de 1 μ s.

Le signal net de chaque raie, noté S , a été calculé dans chaque cas. Comme précédemment, le fond sous la raie du plomb à 283.3 nm a été estimé en utilisant une régression quadratique en raison de la forme du spectre au voisinage de cette raie (voir figure 4.4). La raie de l'indium à 325.6 nm se situe également dans le pied d'une raie de sodium à 330.3 nm, et a donc dû subir le même traitement. Pour les autres raies d'émission atomique, une régression linéaire a suffi à l'estimation du fond sous la raie.

Des spectres ont également été enregistrés dans les mêmes fenêtres spectrales, mais en utilisant comme source lumineuse une lampe étalonnée en intensité. Ces données nous ont permis de calculer le facteur $F(\lambda)$ qui prend en compte l'efficacité de l'ensemble du système de collection (téléscope, fibre optique, spectromètre et détecteur, voir chapitre 3).

Elément	C (ppm)	E_{sup} (eV)	λ (nm)	$A(s^{-1})$	g_{sup}
Tl	126	4.48	276.8	$1.26 \cdot 10^8$	4
Pb	79	5.74	280.2	$1.6 \cdot 10^8$	7
Pb	79	4.38	283.3	$0.58 \cdot 10^8$	3
In	90	4.08	325.6	$1.3 \cdot 10^8$	6
Tl	126	4.49	351.9	$1.24 \cdot 10^8$	6
Tl	126	3.28	377.6	$0.63 \cdot 10^8$	2
Pb	79	4.38	405.8	$0.9 \cdot 10^8$	3
In	90	3.02	410.2	$0.5 \cdot 10^8$	2
In	90	3.02	451.1	$0.9 \cdot 10^8$	2

TABLE 4.6 – Paramètres spectroscopiques et concentrations en analytes du bain de sodium utilisés pour le tracé de la courbe de Boltzmann multi-élémentaire.

Enfin, nous avons pu tracer $\ln\left(\frac{S}{F(\lambda)C}\right) = f(E_{sup})$, où C est la concentration en analyte correspondant à la raie étudiée. La figure 4.18 présente des exemples de courbes de Boltzmann, tracées pour un plasma LIBS de sodium, pour des délais d'acquisition de 1, 5 et 10 μs . La pente de la régression linéaire est égale à $\frac{-1}{kT}$. Sur ces courbes, les hyperboles de confiances ont été tracées pour un intervalle de confiance de 95 %.

De telles courbes de Boltzmann ont été tracées pour toutes les valeurs du délai d'acquisition sondées. La figure 4.19 présente l'évolution de la température du plasma LIBS de sodium en fonction du délai d'acquisition. Comme on le voit, la température du plasma est initialement très élevée. A 1 μs elle est de 26000 K. Elle décroît ensuite, mais à 10 μs , elle est encore relativement élevée autour de 14000 K. Les barres d'erreur très importantes sur cette courbe prennent en compte l'incertitude sur les pentes des courbes de Boltzmann. Comme on peut le voir sur la figure 4.18 cette incertitude n'est pas négligeable et entraîne une forte incertitude sur la valeur de la température du plasma. Malgré cela, l'évolution temporelle de T correspond bien à celle attendue : dans un premier temps, elle décroît rapidement pendant les premières μs de la vie du plasma, puis diminue beaucoup plus lentement.

La figure 4.19 permet également de voir que dans la porte d'acquisition utilisée lors des expériences LIBS, la température du plasma est relativement stable autour de 14000 K. Notons que les valeurs de la température obtenues ici paraissent très élevées, notamment pour un plasma 10 μs après sa création. Les barres d'erreur matérialisées sur la figure 4.19 englobent des valeurs plus réalistes de l'ordre de 5000 K [99]. En fait, afin d'obtenir une meilleure précision sur la valeur de la température, et ainsi une valeur plus raisonnable de celle-ci, il faut augmenter le nombre de points de mesure utilisés pour tracer les courbes de Boltzmann multi-élémentaires. Ceci peut notamment être réalisé en utilisant des analytes supplémentaires bien choisis afin d'augmenter la gamme de valeur de l'énergie supérieure de la transition E_{sup} .

Néanmoins, dans la suite de cette étude, c'est cette valeur de 14000 K qui a été utilisée pour l'estimation de l'intensité relative de la raie d'un analyte par rapport à celle d'un élément de référence.

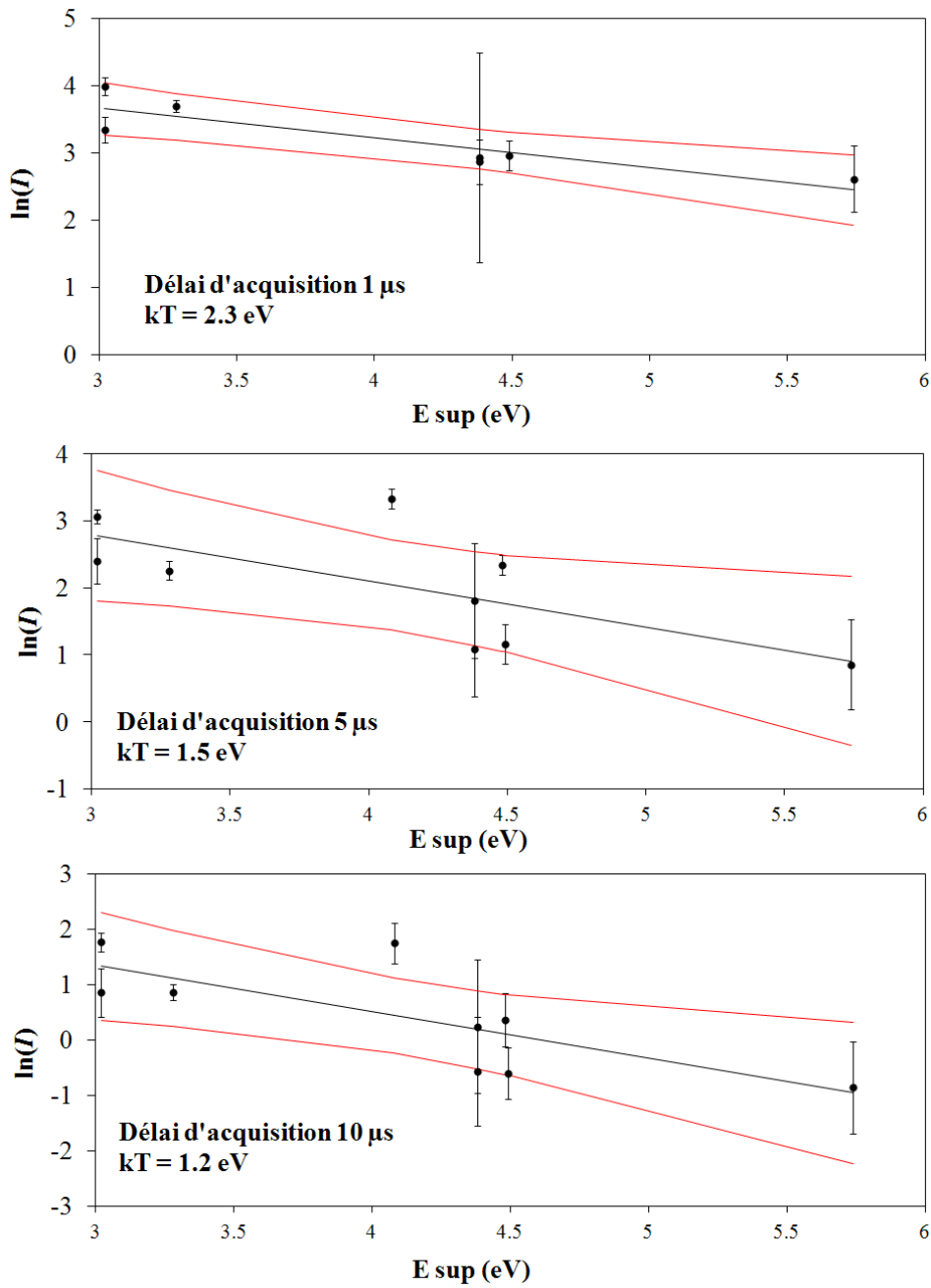


FIGURE 4.18 – Exemples de courbes de Boltzmann obtenues pour le plasma de sodium à partir de l'intensité des raies du plomb, de l'indium et du thallium présentées dans le tableau 4.6.

4.5.4 Prédiction de l'intensité des raies du thallium et de l'indium et comparaison avec les résultats expérimentaux

La température du plasma au moment de l'acquisition des spectres LIBS étant connue, il est possible d'utiliser l'équation 4.12 pour estimer l'intensité de la raie d'un

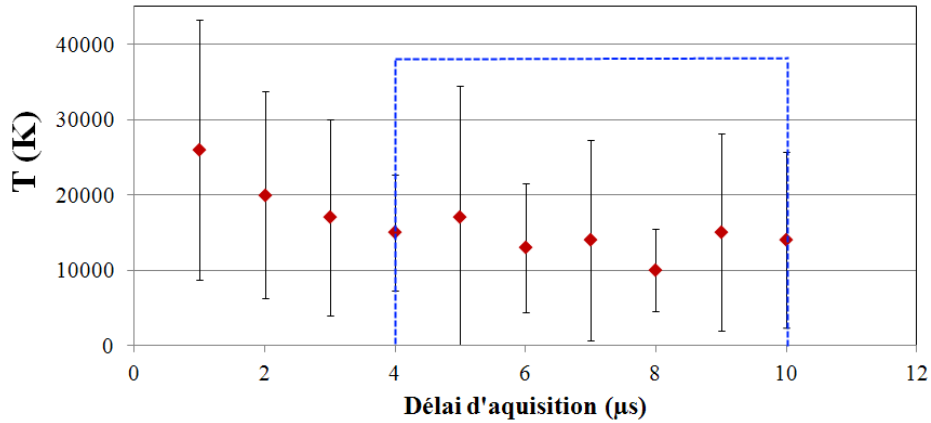


FIGURE 4.19 – Evolution de la température du plasma de sodium en fonction du délai d'acquisition. Les barres d'erreur tiennent compte de l'incertitude sur les pentes des courbes de Boltzmann aux différents délais étudiés. La porte d'acquisition utilisée lors des expériences LIBS est matérialisée en bleu.

analyte par rapport à celle d'un élément de référence. On définit donc :

$$R = \frac{I_{analyte}}{I_{Pb@283nm}}$$

où $I_{analyte}$ est l'intensité de la raie de l'analyte d'intérêt, et $I_{Pb@283nm}$ est celle de la raie de référence. Dans notre cas, c'est la raie du plomb à 283.3 nm qui a été choisie comme référence. Les calculs théoriques ont été réalisés pour les raies de l'indium à 451.1 nm et du thallium à 276.8 nm. Les données spectroscopiques nécessaires à l'utilisation de l'équation 4.12 sont rassemblées dans le tableau 4.7.

Elément	λ (nm)	E_{sup} (eV)	A (s^{-1})	g_{sup}	$Z(T)$	M (g/mol)
Pb	283.3	4.38	$0.58 \cdot 10^8$	3	4.38	207.2
In	451.1	3.02	$0.89 \cdot 10^8$	2	7.32	114.8
Tl	276.8	4.48	$1.26 \cdot 10^8$	6	4.76	204.4

TABLE 4.7 – Caractéristiques spectroscopiques des raies du plomb, de l'indium et du thallium étudiées pour l'extrapolation de l'intensité des raies d'un élément à l'autre. Les masses molaires M des éléments sont également données.

Afin de valider la méthode de calcul, le rapport d'intensité théorique $R_{theorique}$ des raies de l'indium à 451.1 nm et du thallium à 276.8 nm par rapport à celle du plomb à 283.3 nm a été comparé aux valeurs expérimentales. Pour obtenir une précision maximale sur les valeurs expérimentales du rapport d'intensité, ce dernier a été calculé comme le rapport des pentes des droites d'étalonnage tracées pour la signal net. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.8. Ils sont très satisfaisants, surtout dans le cas de l'indium. Dans le cas du thallium, il reste une différence d'un facteur 2 entre les résultats du modèles et les résultats expérimentaux. Notons que la température n'a qu'une influence modérée sur la valeur théorique obtenue du rapport d'intensité : ce

dernier ne varie que de 30 % dans la gamme des barres d'erreur de la température observées sur la figure 4.19.

Elément	p	RSD p (%)	$\frac{p}{p(Pb)}$	RSD $\frac{p}{p(Pb)}$ (%)	$R_{theorique}$
In	$1.15 \cdot 10^7$	8	5.4	18	6
Tl	$2.67 \cdot 10^6$	12	1.4	22	3

TABLE 4.8 – Pentas des droites d'étalonnage du plomb (tracées pour le signal net non normalisé), de l'indium (campagne de mesures de 2011) et du thallium (campagne de mesures de 2012) en LIBS, ainsi que de leurs incertitudes. Les rapports à la pente de la droite d'étalonnage du plomb sont donnés avec les incertitudes correspondantes. La dernière colonne présente le résultat des calculs théoriques du rapport de l'intensité théorique de l'analyte par rapport à celle du plomb à 283.3 nm.

Ces résultats permettent de valider la méthode : l'accord entre les résultats des calculs et les résultats expérimentaux est satisfaisant pour un modèle relativement simple. Il permet d'obtenir l'ordre de grandeur de l'intensité de la raie de l'analyte étudiée par rapport à celle du plomb à 283.3 nm et devrait permettre, après la mesure du bruit du fond σ_F sous la raie étudiée, d'estimer la limites de détection de tous les analytes d'intérêt dans le sodium liquide en LIBS.

4.5.5 Application à la prédiction des limites de détection d'éléments d'intérêt

Elément	λ (nm)	E_{sup} (eV)	A (s^{-1})	g_{sup}	$Z(T)$	M (g/mol)
C	247.8	7.68	$0.34 \cdot 10^8$	3	10.57	12
Mn	279.48	4.43	$3.7 \cdot 10^8$	8	22.4	55
Ni	352.5	3.54	$1.09 \cdot 10^8$	5	47.43	58.7
Cr	360.54	3.44	$1.62 \cdot 10^8$	5	48.67	52.0
Fe	373.5	4.18	$0.9 \cdot 10^8$	11	78.54	55.8
Sr	460.73	2.69	$2 \cdot 10^8$	3	10.73	87.6

TABLE 4.9 – Données spectroscopiques des raies du carbone, du manganèse, du nickel, du chrome, du fer et du strontium. Les éléments choisies sont des produits de corrosion ou de fission et le carbone.

La méthode validée sur les éléments modèles dans le paragraphe précédent a été appliquée pour calculer l'intensité théorique de différentes raies de produits de corrosion (fer, chrome, nickel et manganèse), du strontium (l'un des produits de fission les plus abondamment produits par la réaction de fission de l'uranium) et du carbone. Le tableau 4.9 présente les longueurs d'onde ainsi que les paramètres spectroscopiques des raies choisies pour les analytes étudiés. Ces raies ont été sélectionnées car ce sont celles qui ont le plus fort gA dans le domaine UV-visible (où g est le degré de dégénérescence du niveau supérieur de la transition, et A est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée correspondant (en s^{-1})).

Pour chaque raie étudiée, une série de 100 spectres de 400 tirs laser a été enregistrée sur un échantillon ne contenant aucun des analytes. Ceci a permis le calcul dans chaque

cas du bruit du fond σ_F . Le rapport d'intensité théorique par rapport à la raie du plomb à 283.3 nm $R_{theorique}$ a ensuite été calculé. Enfin, la limite de détection a été obtenue grâce la méthode dite $3\sigma/p$, selon la formule :

$$LdD(M) = \frac{3[M]\sigma_F}{R_{theorique} \times \langle I_{Pb@283nm} \rangle} \quad (4.26)$$

où $[M]$ est la concentration en analyte (en ppm), et $\langle I_{Pb@283nm} \rangle$ est l'intensité de la raie du plomb à 283.3 nm. La concentration en analyte $[M]$ est celle du plomb dans l'échantillon ayant servi à calculer $\langle I_{Pb@283nm} \rangle$. Dans notre cas, cette concentration est $[M] = 79$ ppm.

Le tableau 4.10 présente les limites de détection du plomb, de l'indium et du thallium calculées grâce à la méthode $3\sigma/p$ à partir des données correspondant aux étalonnages présentés dans le paragraphe 4.4.1, ainsi que celles obtenues grâce à la méthode des hyperboles de confiance. Il est clair que la méthode $3\sigma/p$ sous-estime la limite de détection des analytes. C'est cependant la seule méthode qui peut être utilisée pour extrapoler les limites de détection à d'autres éléments. Dans la suite, les limites de détection obtenues par extrapolation grâce à la méthode $3\sigma/p$ devront être comparées à celles des analytes modèles calculées avec la même méthode et présentées dans le tableau 4.10.

Elément	LdD ($3\sigma/p$) (ppm)	LdD (hyperboles) (ppm)
Pb	1.5	3
In	0.4	3
Tl	1.4	4

TABLE 4.10 – Limites de détection du plomb, de l'indium et du thallium dans le sodium liquide en LIBS calculées grâce à la méthode des $3\sigma/p$ et celle des hyperboles de confiance à partir des données correspondant aux étalonnages présentés dans le paragraphe 4.4.1.

Les calculs ont été réalisés pour tous les analytes d'intérêt choisis et toutes les raies présentées dans le tableau 4.9. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.11. Pour tous les éléments étudiés excepté le carbone, le modèle prédit une intensité de raie supérieure à celle du plomb pour une même concentration en analyte. Ceci est probablement dû au fait que le carbone n'est pas un élément très sensible en LIBS. Le niveau supérieur de la transition choisie est relativement élevé (7.68 eV) et est donc difficile à peupler dans un plasma dont la température est modérée (1 eV). Le bruit du fond à 248 nm est particulièrement faible, ce qui est corrélé à la faible intensité du fond dans l'UV. Cependant, cela ne suffit pas à diminuer la limite de détection du carbone dans le sodium liquide en LIBS. Cette dernière sera supérieure à celle du plomb (voir tableau 4.10).

Dans le cas des produits de corrosion et du carbone, les limites de détection prévues par le modèle sont de l'ordre de grandeur de celle du plomb. Dans le cas du strontium, la limite de détection estimée est très faible. Cela vient d'une intensité de raie forte par rapport à celle du plomb, et d'un bruit du fond sous la raie faible (presque un ordre de grandeur plus faible que celui du manganèse). Une limite de détection de 50 ppb en LIBS est un très bon résultat, qui devra être confirmé par l'expérience.

Ainsi pour tous les produits de corrosion sélectionnés ici, ainsi que pour le carbone, les limites de détection dans le sodium liquide que l'on attend en LIBS dans nos condi-

Elément	λ (nm)	$R_{theorique}$	σ_F (coups)	LdD (ppm)
Carbone	247.8	0.2	$3 \cdot 10^5$	4
Manganèse	279.5	12	$6 \cdot 10^6$	1
Nickel	352.5	6	$4 \cdot 10^6$	2
Chrome	360.5	10	$5 \cdot 10^6$	1
Fer	373.5	3	$3 \cdot 10^6$	2
Strontium	460.7	23	$5 \cdot 10^5$	0.05

TABLE 4.11 – Limites de détection théoriques calculées pour le carbone, le manganèse, le nickel, le chrome, le fer et le strontium. Le rapport théorique $R_{theorique}$ a été calculé par rapport à la raie du plomb à 283.3 nm, et le bruit du fond σ_F a été calculé sur des séries de 100 spectres de 400 tirs enregistrés sur un échantillon de sodium ne contenant aucun des analytes. Le calcul de la limite de détection a été réalisé pour une concentration en analyte de 79 ppm.

tions d'acquisition sont toutes de l'ordre de quelques ppm, voire une dizaine de ppm dans le cas du carbone. Ces performances ne peuvent cependant être atteintes que si les éléments cibles sont dissous (sous forme élémentaire ou moléculaire) dans le sodium liquide. En effet, la LIBS ne permet l'analyse que de la fraction dissoute de l'analyte, ou éventuellement de nanoparticules ou de colloïdes en suspension si l'échantillon est homogène à l'échelle du volume ablaté par le laser. Si l'analyte est présent dans l'échantillon sous forme de particules micrométriques en suspension, les performances de la techniques risquent d'être altérées : elles dépendront notamment de la taille des particules, et le traitement des données devra inclure une étape de tri de spectres, à la manière de ce qui est fait pour l'analyse d'aérosols [44].

4.6 Conclusion

La sensibilité de la LIBS pour la détection du plomb, de l'indium et du thallium en traces dans le sodium liquide a été évaluée.

Pour cela, les paramètres expérimentaux (le choix de la raie d'émission de l'analyte, de l'énergie de l'impulsion d'ablation et de la porte d'acquisition) ont été optimisés, à la suite de quoi des droites d'étalonnages ont pu être tracées grâce à la méthode des ajouts dosés pour les trois analytes modèles étudiés. Les limites de détection de ces analytes en LIBS dans le sodium liquide sont de 3 ppm pour le plomb et l'indium et de 4 ppm pour le thallium. Elles correspondent à l'accumulation de 4000 tirs laser, c'est-à-dire à une acquisition de 3 min 20 s dans les conditions de notre montage expérimental, et sont reproductibles.

Des dérives du signal, ainsi que des fluctuations globales de l'intensité des spectres ont été observées sur les séries de données enregistrées pour le tracé des droites d'étalonnage. Elles sont à l'origine de bruits supplémentaires sur le signal et sont dues à un problème de variation de pression dans le four, ainsi qu'à des variations du pointé du laser d'ablation d'un jour à l'autre. Dans le cas du plomb, une autre source de bruit, indépendante des précédentes, a également été identifiée. Elle est due à des fluctuations du pied de la raie élargie et auto-absorbée du sodium dans lequel se situe la raie de l'analyte étudiée. Un modèle a été développé pour prendre en compte les différentes sources de bruit

sur le signal, et déterminer *a priori* quelle méthode de traitement des données permet de les réduire au maximum. Ce modèle décrit bien les phénomènes mis en jeu dans le cas où la raie de l'analyte ne se trouve pas à proximité d'une raie de la matrice. En revanche, lorsque la raie de l'analyte étudiée se trouve dans le pied d'une raie élargie et auto-absorbée de la matrice, les résultats sont moins concluants. Cette différence de comportement n'a pas été expliquée.

Notons que la mise en place d'un système LIBS fiable pour la détection d'impuretés dans le sodium du circuit primaire d'un réacteur à neutrons rapides et caloporteur sodium nécessitera une réflexion poussée sur les moyens à mettre en œuvre pour corriger les bruits observés sur le signal analytique. Il est en effet important de réduire ces bruits au maximum. La pression devra donc être contrôlée et un système devra être mis en place pour maîtriser le pointé du faisceau laser par rapport à la direction de collecte du signal. La mise en place d'un système permettant une meilleure reproductibilité de l'ablation laser présenterait également un intérêt (travail sur un jet de sodium liquide plutôt que sur une surface statique par exemple).

Enfin, l'intensité relative des raies d'émission de différents analytes d'intérêt (fer, chrome, nickel...) a pu être estimée *a priori* en utilisant la loi de Boltzmann. L'utilisation de cette loi nécessite l'estimation de la température du plasma au moment de l'acquisition des spectres. Dans le cas des plasmas de sodium liquide, l'estimation de cette température a été difficile. La méthode classique de la courbe de Boltzmann n'a pas pu être utilisée. Cependant, la difficulté a été levée en utilisant la méthode de la courbe de Boltzmann multi-élémentaire.

L'estimation de l'intensité relative des raies d'analyte permet de prédire un ordre de grandeur de cette intensité. Il est alors possible d'en déduire l'ordre de grandeur des limites de détection correspondantes. Les résultats des calculs théoriques ont été comparés aux résultats expérimentaux obtenus pour le plomb, l'indium et le thallium. Ces résultats sont satisfaisants, malgré des incertitudes relativement importantes, notamment sur les valeurs de la température du plasma. Les calculs ont également été réalisés pour plusieurs produits de corrosion (fer, chrome, nickel et manganèse), le carbone et le strontium (un produit de fission). Les intensités des raies les plus intenses de ces éléments ont été prédites et le bruit du fond sous ces raies a été mesuré à partir de spectres enregistrés sur un échantillon blanc de sodium. Ces calculs permettent de prédire des limites de détection de l'ordre de la ppm pour ces analytes, sauf pour le strontium pour lequel la raie sélectionnée est beaucoup plus intense que celle du plomb à 283.3 nm et se situe sur un continuum dont le bruit est faible, et pour le carbone qui n'est pas un élément sensible en LIBS.

D'après le retour d'expérience de Phénix et Superphénix (voir paragraphe 1.2.3), les concentrations des produits de corrosion, et notamment du fer dans le sodium du circuit primaire sont de l'ordre de quelques ppm massiques dans les conditions normales de fonctionnement du réacteur, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de pollution du caloporteur par de l'oxygène. L'identification de dérives éventuelles de la concentration en fer dans le circuit du caloporteur implique la quantification du fer dans le sodium et nécessite donc l'utilisation d'une technique analytique dont la limite de quantification est sub-ppm.

En l'état, les limites de détection obtenues en LIBS dans le sodium liquide sont donc un peu élevées pour permettre la quantification des produits de corrosion dans le circuit primaire d'un réacteur à neutrons rapides et caloporteur sodium. Cependant, elles peuvent encore être améliorées, par exemple en accumulant plus de tirs laser par spectre. Ceci permet d'augmenter le rapport signal sur bruit d'un facteur en racine

carrée du nombre de tirs laser accumulés [73]. Cette méthode présente cependant l'inconvénient d'augmenter, parfois considérablement, le nombre d'accumulations à réaliser pour l'acquisition de chaque spectre. En effet, afin de gagner un facteur 10 sur le rapport signal sur bruit (un ordre de grandeur sur la limite de détection), il faut multiplier par 100 le nombre de tirs laser accumulés. Cette difficulté peut néanmoins être surmontée par l'utilisation d'un laser haute cadence.

Une autre piste intéressante pour l'amélioration des limites de détection est l'augmentation de l'éclairement du laser d'ablation sur la surface des échantillons. En effet, les résultats présentés dans le paragraphe 4.1.3 permettent d'espérer un gain en termes de rapport signal sur bruit si l'énergie des impulsions d'ablation est augmentée. Une étude sera néanmoins nécessaire afin de quantifier ces gains.

Chapitre 5

Détermination de la sensibilité de la LA-LIF pour la détection de traces dans le sodium liquide

Les résultats présentés dans le chapitre 4 permettent de caractériser les performances de la LIBS dans le sodium liquide en termes de limites de détection pour un certain nombre d'impuretés. Les limites de détection obtenues pour les éléments modèles choisis (plomb, indium et thallium) sont de l'ordre de 1 à 5 ppm massiques¹. Les limites de détection extrapolées pour d'autres impuretés d'intérêt, comme les produits de corrosion et le carbone sont du même ordre de grandeur, voire inférieures pour le strontium (un produit de fission).

L'étude bibliographique sur les techniques de spectroscopie d'émission optique présentée au chapitre 2 nous a montré qu'il existe un certain nombre de techniques d'analyse optique basées sur l'ablation laser qui peuvent permettre d'obtenir des limites de détection plus basses qu'en LIBS. Parmi ces techniques, la LA-LIF a été choisie en raison de ses caractéristiques intéressantes : elle est sélective et plus sensible que la LIBS et a déjà été longuement étudiée. Par conséquent une étude a été menée en deux temps pour déterminer ses performances pour la détection de traces dans le sodium liquide. La première partie de cette étude a consisté à optimiser le montage et les paramètres expérimentaux, ainsi qu'à calculer les limites de détection de deux analytes modèles : le plomb et le thallium. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'extrapolation des performances de la LIBS à la LA-LIF.

5.1 Fluorescence des analytes : plomb et thallium

Cette section présente en détail les transitions fluorescentes étudiées pour le plomb et le thallium. Ces transitions ont été utilisées pour tracer les droites d'étalonnages présentées dans le paragraphe 5.3.

Notons que l'indium n'a pas pu être étudié en LA-LIF. En effet, la transition fluorescente choisie pour cet élément correspondait à une longueur d'onde d'excitation à 410.2 nm, trop proche du bord du spectre d'émission du laser d'excitation (voir paragraphe 3.1.2). A cette longueur d'onde, l'énergie des impulsions délivrées par le laser était trop

1. Dans ce chapitre, toutes les concentrations mentionnées sont en ppm massiques

faible et fluctuait de façon considérable (de l'ordre de 50 %), ce qui ne permettait pas l'étude de cette transition fluorescence dans de bonnes conditions.

5.1.1 Cas du plomb

La transition fluorescente étudiée dans le cas du plomb est une transition directe de Stokes qui a été longuement étudiée dans la littérature [8] [66] [68] [69] [70] [73]. Le pompage laser est réalisé à $\lambda_{exc} = 283.3$ nm et vient exciter les atomes d'analyte présents dans leur état fondamental E_0 jusqu'à un niveau d'énergie supérieur E_1 . L'émission de fluorescence a alors lieu à $\lambda_{flu} = 405.8$ nm. Elle correspond à la désexcitation depuis le niveau excité E_1 vers un niveau intermédiaire E_2 . Par ailleurs, dans le cas du plomb, le niveau intermédiaire est un niveau métastable qui joue le rôle de piège : chaque atome d'analyte ne peut subir qu'un seul cycle d'excitation/émission pendant la durée de l'impulsion laser d'excitation. Seules les collisions peuvent leur permettre de retomber sur le niveau fondamental. Or les désexcitations par collision prennent du temps lorsque le milieu est peu dense, comme c'est le cas dans une vapeur atomique (voir paragraphe 5.2.2).

La transition étudiée pour le plomb est schématisée sur la figure 5.1.

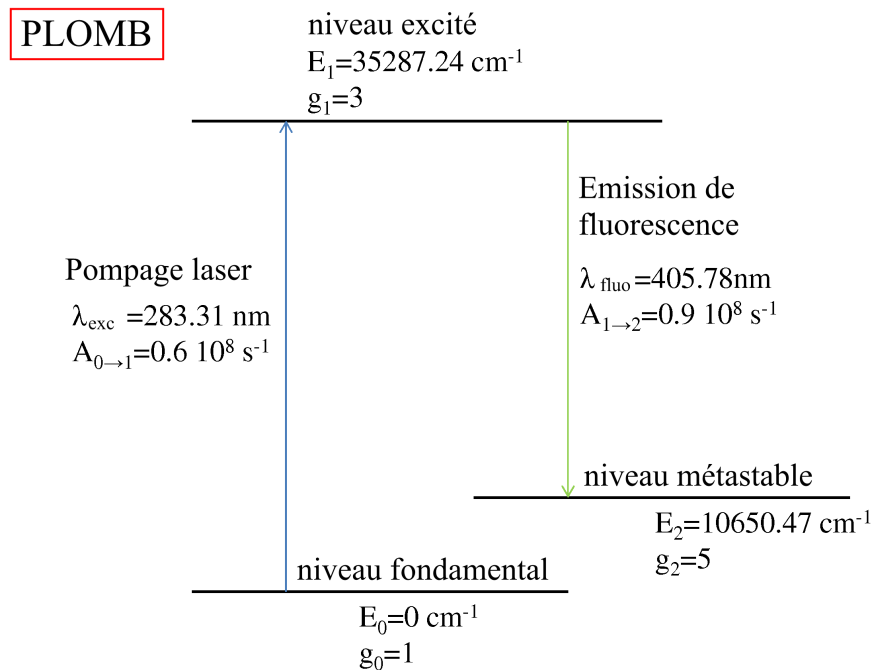


FIGURE 5.1 – Schéma des niveaux d'énergie mis en jeu dans la transition fluorescente étudiée pour la détection du plomb dans le sodium liquide par LA-LIF.

5.1.2 Cas du thallium

La transition étudiée pour le thallium est présentée sur la figure 5.2. Elle a déjà été étudiée en LA-LIF par Hilbk-Kortenbruck *et al.* pour détecter la pollution des sols par les métaux lourds [67]. Cette transition fluorescente du thallium a également été

utilisée pour calculer des températures de flammes [128] [133] [134] (voir paragraphe 4.5.2).

Il s'agit d'une transition de fluorescence de Stokes assistée thermiquement (voir paragraphe 2.2.3). L'excitation est réalisée depuis le niveau fondamental E_0 grâce à un faisceau laser accordé à $\lambda_{exc} = 276.8$ nm. Le niveau émetteur principal E_2 est très proche du niveau excité E_1 ($\Delta E = 80$ cm⁻¹) et par conséquent les collisions permettent de le peupler rapidement et de façon significative, même dans un milieu peu dense (vapeur atomique). La désexcitation principale à $\lambda_{Fluo} = 351.9$ nm a lieu vers un niveau intermédiaire E_3 qui n'est pas métastable : la transition radiative depuis E_3 vers E_0 est autorisée par les règles de sélection même si la valeur correspondante du coefficient d'Einstein d'émission spontanée n'est pas connue (elle correspond à l'émission d'un photon de 1283.3 nm). Les atomes qui ont émis un photon de fluorescence peuvent donc rapidement retomber sur le niveau fondamental et être réexcités par la même impulsion laser.

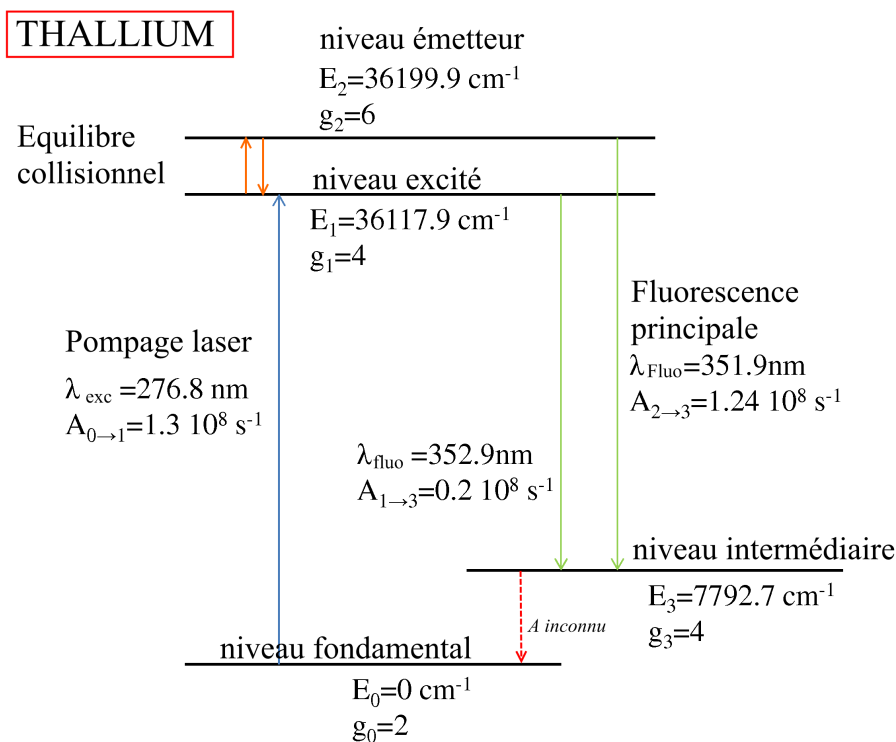


FIGURE 5.2 – Schéma des niveaux d'énergie mis en jeu dans la transition fluorescente étudiée pour la détection du thallium dans le sodium liquide par LA-LIF.

En pratique, on observe deux raies d'émission de fluorescence pour cette transition du thallium : une raie à $\lambda_{Fluo} = 351.9$ nm, qui est la plus intense, et une raie à $\lambda_{fluo} = 352.9$ nm (voir figure 5.7). Cette dernière raie correspond à l'émission depuis le niveau excité E_1 . Elle est beaucoup moins intense que la précédente car le coefficient d'Einstein d'émission spontanée depuis le niveau E_2 est cinq fois plus grand que celui correspondant à l'émission depuis le niveau E_1 : $A_{2\rightarrow 3} = 1.24 \cdot 10^8$ s⁻¹ et $A_{1\rightarrow 3} = 0.24 \cdot 10^8$ s⁻¹ [15]. Par conséquent, dès qu'un atome est excité sur le niveau E_2 par collision, il se désexcite vers le niveau E_3 en émettant un photon de fluorescence. En revanche, un atome pompé sur le niveau E_1 par le laser pourra être soit excité sur E_2 par collision,

soit se désexciter sur E_3 . Ce dernier processus est plus long que dans le cas du niveau E_2 en raison de la valeur plus faible du coefficient d'Einstein correspondant.

Dans la suite de cette étude, la raie d'émission fluorescente mesurée pour le thallium est la raie à $\lambda_{Fluo} = 351.9$ nm. C'est sur cette raie qu'ont été réalisées les optimisations des différents paramètres expérimentaux.

5.2 Optimisation des paramètres expérimentaux

Comme dans le cas des analyses en LIBS, afin d'obtenir les meilleures performances expérimentales avec la LA-LIF, c'est-à-dire les limites de détection les plus basses possibles, l'étude doit débiter par une optimisation des paramètres expérimentaux. Comme dans le cas de la LIBS, le critère analytique choisi pour cette optimisation est la maximisation du rapport signal sur bruit, qui correspond à une minimisation de la limite de détection (voir paragraphe 4.1).

La première partie de cette section présente les différents paramètres physiques qui doivent être optimisés en LA-LIF afin d'obtenir les meilleures performances en termes de sensibilité, ainsi que leur lien avec les paramètres expérimentaux. Ces paramètres expérimentaux sont ensuite optimisés.

5.2.1 Paramètres à optimiser

Contrairement à ce qui est fait en LIBS, la porte d'acquisition en LA-LIF est synchronisée avec l'impulsion d'excitation. En effet, l'émission de fluorescence est synchronisée avec l'excitation laser (voir paragraphe 2.2). Il n'est donc pas nécessaire d'optimiser la durée de la porte d'acquisition δt_{porte} : idéalement, elle correspond à la durée de l'impulsion laser τ_{laser} convoluée par la durée de vie du niveau émetteur τ_{vie} :

$$\delta t_{porte} = \sqrt{\tau_{laser}^2 + \tau_{vie}^2} \quad (5.1)$$

Dans les vapeurs atomiques (qui sont des milieux peu denses comme c'est le cas dans le milieu sondé par l'impulsion d'excitation de fluorescence, voir paragraphe 5.2.2), les désexcitations par collisions peuvent être négligées. La durée de vie du niveau émetteur E_{em} peut être calculée [135] :

$$\tau_{vie} = \frac{1}{\sum_i A_{em,i}} \quad (5.2)$$

où la somme porte sur tous les niveaux d'énergie E_i inférieurs au niveau émetteur E_{em} et vers lesquels la transition depuis le niveau émetteur est autorisée. Dans le cas du plomb et du thallium, la durée de l'émission de fluorescence est $\delta t_{porte} = 10$ ns.

En pratique, le détecteur utilisé dans cette étude n'est pas capable de travailler avec des portes d'acquisition aussi courtes. Afin d'éviter les effets de bord dus à l'électronique de l'intensificateur de la caméra, la durée des portes d'acquisition a été fixée à 300 ns. Le choix de cette durée de porte relativement longue par rapport à la durée de l'émission n'a cependant aucun effet sur la mesure du signal.

Notons de plus qu'en LA-LIF, puisque l'émission de fluorescence est synchronisée avec le pompage laser, le retard de l'acquisition par rapport à l'impulsion d'ablation est nécessairement égal au délai Δt entre les impulsions.

Il reste cependant un certain nombre de paramètres physiques à optimiser. Le plus important, celui qui peut être directement relié au signal de fluorescence émis, est le *nombre d'atomes excités* par le pompage laser. Il doit être maximisé et pour cela, il est possible de faire varier un certain nombre de paramètres. Parmi eux, on peut distinguer les paramètres du plasma ou de la vapeur, qui sont sa température et son volume, des paramètres de la mesure, qui correspondent aux paramètres auxquels la mesure du signal de fluorescence peut être directement reliée. Il s'agit de la masse ablatée de l'échantillon (qui est directement liée au nombre d'atomes d'analyte dans le plasma) et la densité d'atomes d'analyte dans leur état fondamental. Ces paramètres physiques peuvent être reliés aux paramètres expérimentaux : l'énergie de l'impulsion d'ablation, le délai entre les impulsions ainsi que la fluence d'excitation. Les principaux liens entre ces différents paramètres sont schématisés sur la figure 5.3 :

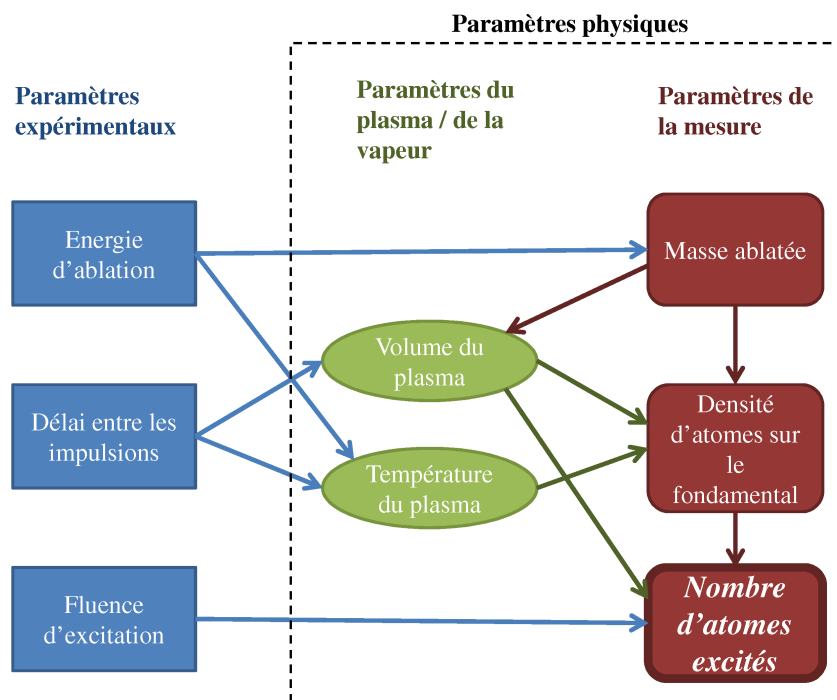


FIGURE 5.3 – Schéma des différents paramètres expérimentaux et physiques, ainsi que de leurs corrélations respectives.

- la *densité d'atomes d'analyte* dans le plasma est liée à la quantité de matière ablatée, et donc à l'énergie de l'impulsion d'ablation, ainsi qu'au volume du plasma, et donc au délai auquel ce dernier est sondé par l'impulsion d'excitation. Idéalement, elle doit être maximisée.
- la *densité d'atomes d'analyte sur le niveau fondamental* au moment où le plasma est sondé par l'impulsion d'excitation est liée à la masse ablatée ainsi qu'à la température du plasma, et donc à l'énergie d'ablation et au délai entre les impulsions. Elle doit être maximale afin que le pompage laser soit le plus efficace possible.
- le *nombre d'atomes excités* par pompage laser dépend de la densité d'atomes dans le niveau fondamental, qui dépend elle-même de la masse ablatée, ainsi que de la fluence d'excitation. Plus cette fluence est élevée, plus le nombre d'atomes excités

sera important, et plus le signal de fluorescence émis sera intense.

Les paramètres physiques du plasma sont couplés : idéalement, le volume du plasma doit être faible, afin que le faisceau laser d'excitation puisse le sonder en totalité, ce qui implique une forte densité d'atomes et donc impose une forte fluence d'excitation afin d'atteindre la saturation. Ceci implique également de travailler avec un délai court entre les impulsions. Cependant, à l'instant où le plasma est sondé par l'impulsion d'excitation, la population du niveau fondamental doit être la plus élevée possible afin que le pompage laser soit efficace. Ceci implique que la température du plasma doit être faible (inférieure à 4000 K dans le cas du plomb et du thallium, voir paragraphe 5.4), et donc que ce dernier doit être sondé après un délai long. Un compromis doit donc être trouvé entre ces deux phénomènes (voir paragraphe 5.2.2).

Notons également que la longueur d'onde de l'impulsion d'excitation doit être contrôlée avec précision sous peine de dégrader l'efficacité du pompage laser et donc l'intensité du signal de fluorescence émis (voir paragraphe 5.2.4).

Comme dans le cas de la LIBS, le critère d'optimisation des paramètres expérimentaux est la maximisation du rapport signal sur bruit. Cependant, l'étude de l'évolution du bruit du fond en fonction du délai entre les impulsions (présentée sur la figure 5.4) a montré qu'au-delà de 5 μs de délai le bruit du fond est constant. Par conséquent, maximiser le rapport signal sur bruit est équivalent à maximiser l'intensité de la raie de fluorescence.

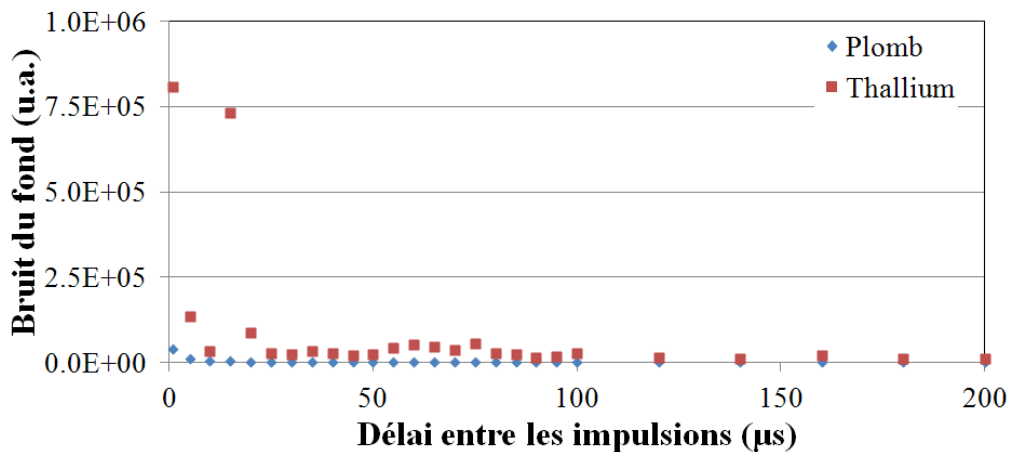


FIGURE 5.4 – Evolution du bruit du fond au pied des raies de fluorescence du plomb et du thallium en fonction du délai entre les impulsions. Pour les deux éléments, l'énergie de l'impulsion d'ablation était de 15 mJ et celle de l'impulsion d'excitation de 360 μJ . Les concentrations en analyte dans l'échantillon étaient de 89 ppm pour le plomb et de 80 ppm pour le thallium.

Travailler sur l'intensité moyenne de la raie plutôt que sur le rapport signal sur bruit présente un avantage non négligeable : cela permet de réduire considérablement la durée des expériences. En effet, l'acquisition d'une série de 20 spectres suffit pour obtenir une précision suffisante sur l'intensité moyenne de la raie, alors qu'il faut enregistrer une série d'au moins 100 spectres pour avoir une précision de 30 % sur le bruit du fond [108].

Dans la suite, pour l'optimisation des paramètres expérimentaux, les résultats présentés ont été obtenus à partir de séries de 20 spectres résultant de l'accumulation de 400 tirs d'ablation. La porte d'acquisition est synchronisée sur l'impulsion d'excitation, et la

durée de cette porte est de 300 ns. L'échantillon utilisé contenait 80 ppm de thallium et 89 ppm de plomb.

5.2.2 Optimisation de l'énergie d'ablation et du délai entre les impulsions

Les premiers paramètres à optimiser sont le délai entre les impulsions Δt et l'énergie de l'impulsion d'ablation E_{abl} . Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, ces deux paramètres sont corrélés.

Afin d'optimiser ces paramètres expérimentaux, des séries de 20 spectres ont été enregistrées pour des valeurs du délai Δt comprises entre 1 μs et 300 μs . Les résultats sont présentés pour le plomb et le thallium sur la figure 5.5.

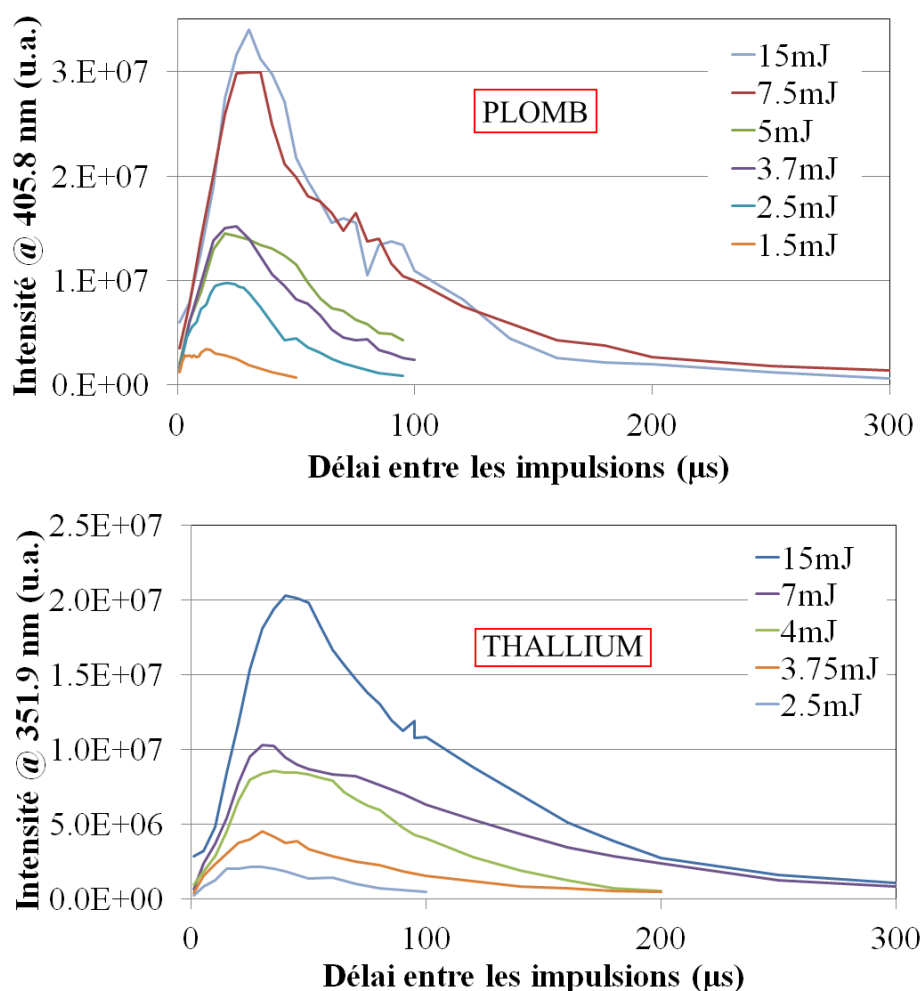


FIGURE 5.5 – Evolution de l'intensité de fluorescence émise par le plomb à 405.8 nm (figure du haut) et le thallium à 351.9 nm (figure du bas). L'énergie d'excitation était de 260 μJ dans le cas du plomb et de 300 μJ dans celui du thallium.

Comme on le voit pour les deux analytes, dans la gamme d'énergie des impulsions d'ablation étudiée (1 mJ à 15 mJ), plus l'énergie de l'impulsion d'ablation est élevée, plus le délai optimal Δt entre les impulsions est long. Ceci est en accord avec

les considérations présentées dans le paragraphe précédent : l'intensité de fluorescence émise est maximale si la densité d'atomes dans le niveau fondamental est maximale. Cette condition implique que la température de la vapeur doit être faible (inférieure à 4000 K dans le cas du plomb et du thallium, voir paragraphe 5.4). Or plus l'éclairement d'ablation est important, plus la température de la vapeur à un instant donné sera importante.

La figure 5.6 présente l'évolution de l'intensité maximale de fluorescence enregistrée au délai optimal entre les impulsions. Cette intensité augmente avec l'énergie de l'impulsion d'ablation. Ceci signifie que la densité d'atomes d'analyte dans la vapeur au moment où elle est sondée par l'impulsion d'excitation de fluorescence augmente avec E_{abl} .

Par ailleurs, l'évolution de l'intensité maximale de fluorescence en fonction de l'énergie de l'impulsion d'ablation semble être linéaire dans le cas du thallium (figure de droite) alors qu'on observe une inflexion dans le cas du plomb (figure de gauche). Cette inflexion peut être due à une fluence d'excitation trop faible (l'énergie des impulsions d'excitation était de l'ordre de $260 \mu\text{s}$, ce qui est à la limite de la saturation, voir paragraphe 5.2.3) pour permettre l'excitation du nombre maximum d'atomes d'analyte depuis leur niveau fondamental : la saturation optique de la transition n'était peut être pas assurée.

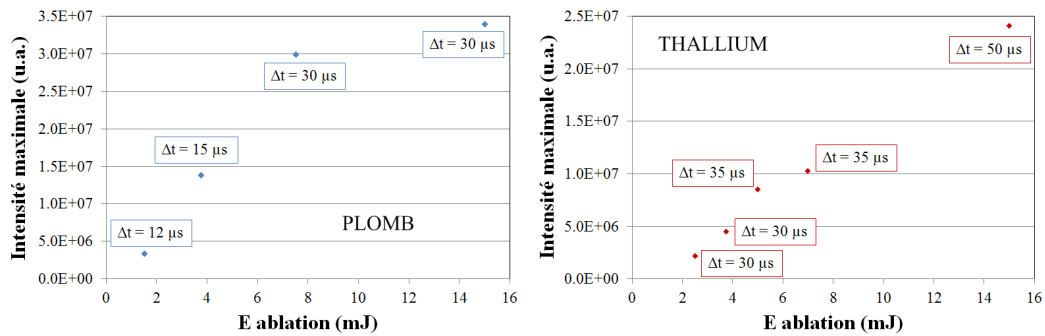


FIGURE 5.6 – Evolution de l'intensité maximale de fluorescence détectée au délai optimal entre les impulsions pour le plomb à 405.8 nm (figure de gauche) et pour le thallium à 351.9 nm (figure de droite) pour différentes énergies d'ablation. Les délais entre les impulsions correspondants sont indiqués à côté de chaque point. L'énergie de l'impulsion d'excitation était de $260 \mu\text{J}$ dans le cas du plomb et de $300 \mu\text{J}$ dans le cas du thallium.

La figure 5.7 présente des spectres de LA-LIF enregistrés pour le plomb et le thallium avec une énergie d'ablation $E_{abl} = 15 \text{ mJ}$ pour différents délais entre les impulsions. On voit, notamment dans le cas du plomb, que le fond continu sous la raie décroît progressivement lorsque le délai augmente : pour des délais de $5 \mu\text{s}$ et $10 \mu\text{s}$, l'intensité de ce fond continu est de l'ordre de grandeur de celle de la raie de fluorescence, alors que pour des délais plus longs, l'intensité du continuum est constante et très faible.

Les intensités des raies d'émission du plomb à 405.8 nm et du thallium à 351.9 nm sont maximales pour une énergie d'ablation $E_{abl} = 15 \text{ mJ}$ et des délais de $30 \mu\text{s}$ pour le plomb et $50 \mu\text{s}$ pour le thallium, comme on peut le voir sur la figure 5.5. Il est également intéressant d'observer sur cette figure ainsi que sur la figure 5.7 que pour un délai relativement long de $100 \mu\text{s}$ entre les impulsions laser d'ablation et

d'excitation, le signal de fluorescence n'est pas négligeable : il est de l'ordre de 30 % du signal maximal dans le cas du plomb, et de 80 % dans le cas du thallium.

On peut souligner que les délais optimaux en LA-LIF sont beaucoup plus longs qu'en LIBS. Cela s'explique par la nature différente des phénomènes observés. En LIBS, on s'intéresse à la désexcitation des atomes dans le plasma. Ces atomes sont excités par collisions, or le taux de collisions chute avec la température et la densité électronique qui diminuent au cours du temps avec l'expansion du plasma. En LIBS, un délai d'acquisition court est donc nécessaire.

En LA-LIF, au contraire, on s'intéresse à la désexcitation d'atomes excités par pompage laser depuis leur état fondamental. Ceci implique une température et une densité électronique faibles, ce qui implique de travailler avec un délai entre les impulsions beaucoup plus long qu'en LIBS. Aux délais optimaux entre les impulsions déterminés pour le plomb et le thallium, comme on peut le voir sur la figure 5.7, l'intensité du continuum est négligeable, ce qui implique qu'il n'y a plus d'électrons libres dans le milieu, et par conséquent que le plasma a évolué vers une vapeur atomique. Les électrons et les ions se sont recombinés et l'excitation des atomes par collisions est nulle : il n'y a plus d'émission LIBS.

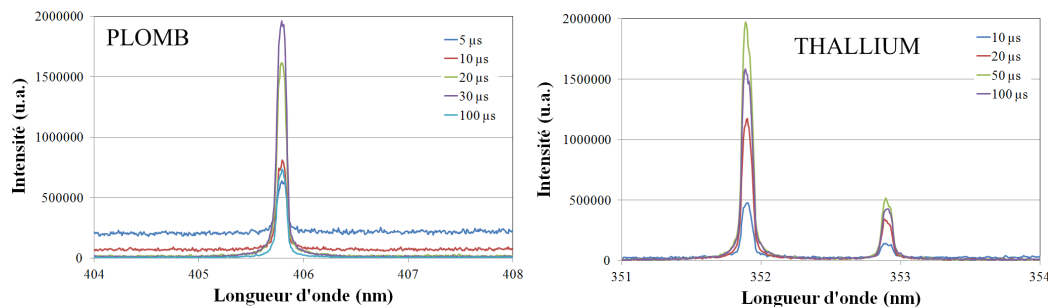


FIGURE 5.7 – Spectres LA-LIF du plomb (figure de gauche) et du thallium (figure de droite) pour une énergie d'ablation de 15 mJ et différents délais entre les impulsions. L'énergie d'excitation était de 360 μ J et les concentrations en analyte étaient de 89 ppm pour le plomb et de 80 ppm pour le thallium.

5.2.3 Optimisation de l'énergie d'excitation

Le troisième paramètre optimisé dans cette étude est l'énergie de l'impulsion d'excitation E_{exc} . Plus la fluence correspondante dans le volume d'interaction est importante, plus le nombre d'atomes d'analyte qui pourront être excités par le faisceau laser est important, et donc plus le signal de fluorescence émis est important. Lorsque l'impulsion d'excitation a suffisamment d'énergie pour exciter le maximum d'atomes d'analyte présents dans le volume d'interaction, on dit que la transition fluorescente est *optiquement saturée* (voir paragraphe 2.2.2).

En LA-LIF, on cherche à travailler avec une transition optiquement saturée afin d'obtenir un signal de fluorescence le plus intense possible, mais également pour s'affranchir des fluctuations de l'énergie des impulsions d'excitation.

En pratique, l'énergie pour laquelle la transition fluorescente est optiquement saturée dépend du nombre d'atomes d'analyte présents dans le volume d'interaction, et donc de la concentration de l'analyte dans l'échantillon.

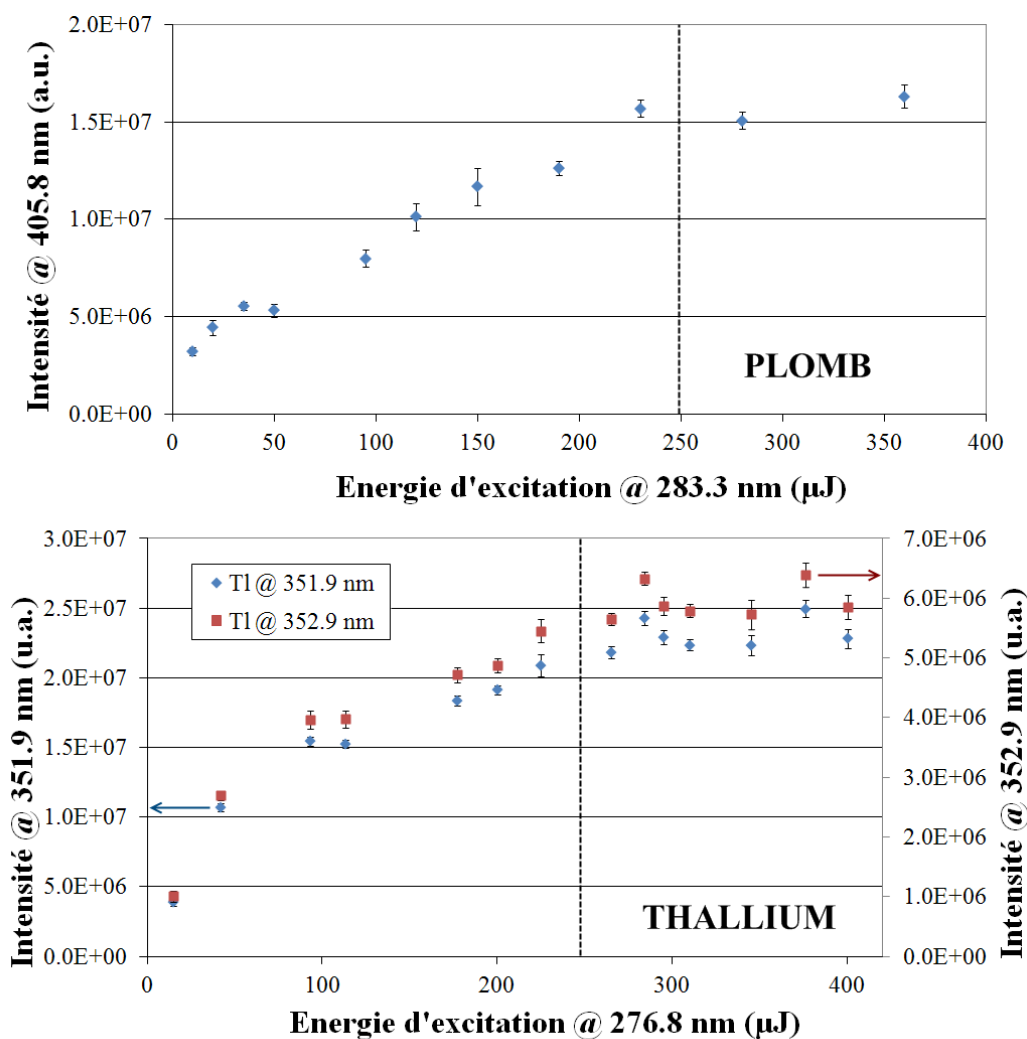


FIGURE 5.8 – Evolution de l'intensité de fluorescence du plomb à 405.8 nm (figure du haut) et du thallium à 351.9 nm et 352.9 nm (figure du bas) en fonction de l'énergie des impulsions laser d'excitation. Les paramètres expérimentaux utilisés pour l'acquisition de ces données sont : $E_{abl} = 15$ mJ, délai entre les impulsions de $30 \mu s$ pour le plomb et $50 \mu s$ pour le thallium.

Lors de l'étude menée pour l'optimisation de l'énergie de l'impulsion d'excitation, l'énergie de saturation a été mesurée pour des concentrations en analytes de $[Pb]=89$ ppm et $[Tl]=80$ ppm. La valeur obtenue de l'énergie de saturation est donc valable pour tous les échantillons contenant les analytes en concentrations inférieures à ces valeurs.

Dans les conditions optimales d'énergie d'ablation $E_{abl} = 15$ mJ et de délai Δt entre les impulsions déterminées dans le paragraphe précédent, des séries de 20 spectres ont été enregistrées. L'énergie des impulsions d'excitation E_{exc} incidentes sur l'échantillon était modifiée en diaphragmant le faisceau laser de l'O.P.O. Cette méthode présente le désavantage de modifier également le volume focal du faisceau d'excitation : pour des impulsions de même énergie, plus le diamètre du faisceau sur la lentille de focalisation est petit, plus le volume focal est grand, et plus la fluence est faible. Cependant,

nous ne disposons pas d'un autre moyen pour faire varier simplement l'énergie de l'impulsion laser d'excitation. L'effet du diaphragme est visible sur les courbes présentant l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de l'énergie de l'impulsion d'excitation (figure 5.8), notamment dans le cas du thallium (figure du bas). En effet, pour chaque point, la fluence d'excitation est d'autant plus surestimée que l'énergie est basse, et par conséquent, on observe une dépendance non linéaire de l'intensité de fluorescence avec l'énergie d'excitation. Ce phénomène n'empêche cependant pas d'estimer l'énergie de saturation E_{sat} : pour les énergies d'excitation supérieures à E_{sat} , on observe un phénomène de saturation de l'intensité de fluorescence. C'est dans ce régime de saturation que l'on doit travailler.

Pour un échantillon de sodium contenant 89 ppm de plomb et 80 ppm de thallium, les transitions de fluorescence sont optiquement saturées si l'énergie des impulsions d'excitation est $E_{exc} \geq 250 \mu\text{J}$. En pratique, pour s'assurer d'une marge confortable, on cherche toujours à travailler avec $E_{exc} \geq 300 \mu\text{J}$.

Finalement, les paramètres optimaux d'acquisition sont rassemblés dans le tableau 5.1.

E_{abl} (mJ)	15
E_{exc} (μJ)	≥ 250
$\Delta t(Pb)$ (μs)	30
$\Delta t(Tl)$ (μs)	50

TABLE 5.1 – Paramètres expérimentaux optimaux déterminés pour la détection du plomb et du thallium dans le sodium liquide par LA-LIF, utilisés pour l'acquisition des données de l'étalonnage de ces deux analytes.

5.2.4 Effet de la longueur d'onde de l'impulsion d'excitation

La longueur d'onde de l'impulsion d'excitation λ_{exc} est un paramètre expérimental clé en LA-LIF puisque l'on cherche à exciter sélectivement un analyte suivant une transition déterminée *a priori*. Elle doit donc être contrôlée avant chaque acquisition car toute dérive de cette longueur d'onde entraîne une chute de l'intensité du signal de fluorescence émis. L'expérience réalisée ici avait pour objectif de quantifier la perte du signal de fluorescence lors d'éventuelles dérives de la longueur d'onde de l'impulsion d'excitation dues au laser O.P.O.

Pour différentes valeurs de λ_{exc} , des séries de 20 spectres ont été enregistrées dans les conditions expérimentales optimales déterminées précédemment : $E_{abl} = 15 \text{ mJ}$, $\Delta t(Pb) = 30 \mu\text{s}$, $\Delta t(Tl) = 50 \mu\text{s}$ et $E_{exc} = 360 \mu\text{J}$. La figure 5.9 présente les résultats de ces expériences ainsi que le profil spectral de l'impulsion laser d'excitation correspondante. L'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de λ_{exc} est bien celle attendue : l'intensité émise est maximale lorsque la longueur d'onde d'excitation est précisément accordée sur la transition d'excitation, puis elle décroît progressivement lorsque l'on s'en éloigne.

La figure présentant cette évolution correspond à un 'spectre d'absorption', et la largeur à mi-hauteur de la 'raie' obtenue est égale à la largeur de l'impulsion d'excitation convoluée par la largeur de la raie d'absorption. Comme on peut le voir sur la figure 5.9, la largeur de la 'raie' est comparable à celle de l'impulsion d'excitation. Ceci signifie

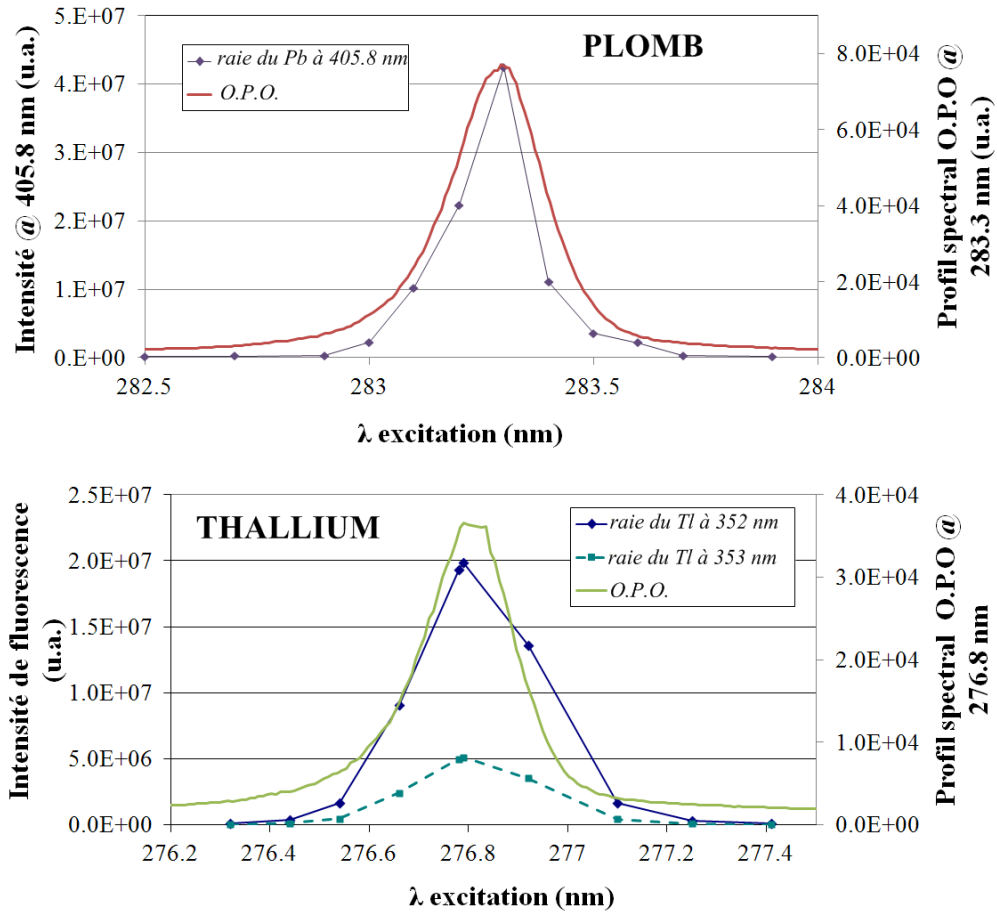


FIGURE 5.9 – Evolution de l'intensité du signal de fluorescence du plomb à 405.8 nm (figure du haut) et du thallium à 351.9 nm et 352.9 nm (figure du bas) en fonction de la longueur d'onde des impulsions d'excitation λ_{exc} . Les paramètres utilisés pour l'acquisition de ces données sont : $E_{abl} = 15$ mJ, délais entre les impulsions optimaux ($30 \mu s$ pour le plomb et $50 \mu s$ pour le thallium) et $E_{exc} = 360 \mu J$. Les deux figures présentent également le profil spectral des impulsions d'excitation aux longueurs d'onde correspondantes.

que la largeur de la raie d'absorption est négligeable devant celle du laser à l'instant où elle est sondée par l'impulsion laser. C'est bien ce qui est attendu dans une vapeur atomique pour des délais supérieurs à $20 \mu s$.

La figure 5.9 permet également de voir que le réglage de la longueur d'onde de l'impulsion d'excitation λ_{exc} est critique puisqu'une dérive de 0.1 nm entraîne une perte de la moitié du signal de fluorescence. Il est donc très important de contrôler régulièrement (toutes les 30 minutes environ, c'est à dire à la fin de l'acquisition de chaque série de 100 spectres de 400 tirs) la longueur d'onde de l'impulsion d'excitation.

5.3 Courbes d'étalonnage et limites de détection

Les campagnes de mesures pour l'étalonnage du plomb et du thallium en LA-LIF ont été réalisées en même temps que celles menées pour ces analytes en LIBS. Ceci a permis notamment de calculer les gains obtenus en LA-LIF en termes de limites de détection par rapport à la LIBS avec un ensemble de données enregistrées dans les mêmes conditions que celles menées pour ces analytes en LIBS (voir paragraphes 5.3.3 et 5.4).

5.3.1 Ajouts dosés

Les limites de détection et de quantification attendues en LA-LIF sont d'au moins un ordre de grandeur plus faibles que celles obtenues en LIBS (voir paragraphe 2.2.5). Par conséquent, afin de réaliser un étalonnage rigoureux des deux analytes dans le sodium liquide, les concentrations obtenues dans le bain de sodium après les premiers ajouts dosés doivent être de l'ordre de la dizaine à la centaine de ppb. Sachant que nos échantillons de sodium correspondent au maximum à 300 g de métal, de telles concentrations auraient nécessité la pesée de morceaux de plomb et de thallium métalliques de quelques 10 μg avec une précision de quelques μg . Cela n'était pas possible avec le matériel disponible.

Pour résoudre ce problème, les ajouts dosés ont été réalisés à partir de prélèvements en boîte à gants d'un échantillon de sodium solide contenant du plomb et du thallium à des concentrations de 89 ppm et 80 ppm respectivement. Les prélèvements réalisés ont alors pu être pesés avec une précision suffisante pour obtenir des concentrations en analyte dans le bain de sodium de l'ordre de la centaine de ppb. L'échantillon 'père' avait été utilisé pour des analyses LIBS. Par conséquent, comme on l'a vu au paragraphe 4.4.2, une fois solidifié, son homogénéité n'était pas garantie. Il a donc été nécessaire de contrôler localement les concentrations en plomb et thallium grâce à des analyses ICP-AES dans les prélèvements réalisés. Pour cela, chaque prélèvement de sodium réalisé était coupé en deux. L'un des morceaux était utilisé pour réaliser un ajout dosé dans le nouvel échantillon de sodium liquide, alors que l'autre morceau était analysé en ICP-AES (voir paragraphe 3.3.4). Afin de calculer la concentration en analyte dans le sodium après chaque ajout dosé, une hypothèse d'homogénéité locale de l'échantillon utilisé pour les prélèvements était faite.

Des concentrations en plomb et en thallium inférieures à la ppm massique ont ainsi pu être obtenues dans le bain de sodium.

Pour les concentrations supérieures à la ppm massique, les ajouts dosés ont été réalisés à partir de prélèvements de métal pur, comme dans le cas des étalonnages réalisés en LIBS.

Le tableau 5.2 présente les valeurs des concentrations en plomb et thallium obtenues dans le bain de sodium après chaque ajout dosé. La large gamme de concentrations étudiée (de la centaine de ppb à la centaine de ppm) permet d'obtenir une précision importante sur la pente de la droite d'étalonnage obtenue (voir paragraphe 5.3.3).

5.3.2 Acquisition des données et étude des bruits sur la mesure

En raison des différentes sources de dérives du signal identifiées lors des campagnes de mesure en LIBS (voir paragraphe 4.2), l'évolution du signal de fluorescence au cours des acquisitions de séries de 100 spectres de 400 tirs laser (33 minutes) a été surveillée

AD	[Pb] (ppb)	[Tl] (ppb)
1	160	61
2	384	213
3	629	418
4	858	545
5	16000	34000
6	26000	59000
7	52000	86000

TABLE 5.2 – Concentrations obtenues dans l'échantillon de sodium à la suite des différents ajouts dosés (AD).

avec attention. Ces sources possibles de dérive du signal ont été décrites dans le paragraphe 4.2.3. Il s'agit des variations de la pression dans le four, mais également de celles du pointé des deux lasers (ablation et excitation). On peut par ailleurs ajouter à cette liste les dérives possibles de la longueur d'onde de l'impulsion laser d'excitation.

La pression dans le four pouvait être contrôlée au moyen d'un déverseur couplé à un manomètre ainsi qu'à une pompe primaire, et le pointé du laser d'excitation pouvait être ajusté grâce aux différents miroirs de mise en forme du faisceau, ainsi qu'aux deux diaphragmes installés sur le chemin optique. En revanche, le pointé du laser d'ablation n'était pas contrôlé, et la longueur d'onde de l'impulsion d'excitation ne pouvait être vérifiée qu'à la fin de l'acquisition de la série de spectres. Cette dérive pouvait néanmoins être limitée par une longue durée de chauffe du laser d'excitation (de l'ordre de 2 heures).

En fait, aucune dérive du signal n'a été observée au cours des acquisitions réalisées pour la campagne d'étalonnage en LA-LIF, ce qui permet de valider l'efficacité du système de régulation de la pression. La figure 5.10 présente l'évolution sur la durée de l'acquisition (33 minutes) de l'intensité de fluorescence du plomb (figure du haut) et du thallium (figure du bas). On n'observe aucune dérive de l'intensité sur ces figures. En revanche, le bruit correspondant aux fluctuations de l'intensité détectée d'un spectre à l'autre est important.

Le bruit de source, ainsi que le bruit de photons ont été calculés à partir des données enregistrées pour l'étalonnage du plomb et du thallium en LA-LIF pour toutes les concentrations en analyte étudiées. Comme dans le paragraphe 4.2.2, le bruit total σ_{tot} a été calculé comme l'écart-type de l'intensité du signal émis sur la série de 100 spectres, et le bruit de comptage est $\sigma_N = f\sqrt{k\langle S \rangle}$, où S est l'intensité moyenne du signal de la raie enregistrée par le détecteur (en coups), et k est le facteur de conversion de l'intensificateur (en photoélectrons par coup, voir paragraphe 3.1.3). A gain 240, $k = 660$ photoélectrons/coup. Puisque les données ne présentent pas de dérive de l'intensité sur la durée des acquisitions et que le bruit de lecture est négligé, on peut ensuite calculer le bruit de source (à gain 240, le facteur de bruit $f = 1$) :

$$\sigma_{source} = \sqrt{\sigma_{tot}^2 - \sigma_N^2} \quad (5.3)$$

Les résultats sont présentés sur la figure 5.11 pour le plomb (figure du haut) et le thallium (figure du bas). Comme on le voit sur cette figure, le bruit de source domine clairement le bruit sur le signal analytique pour toutes les concentrations considérées.

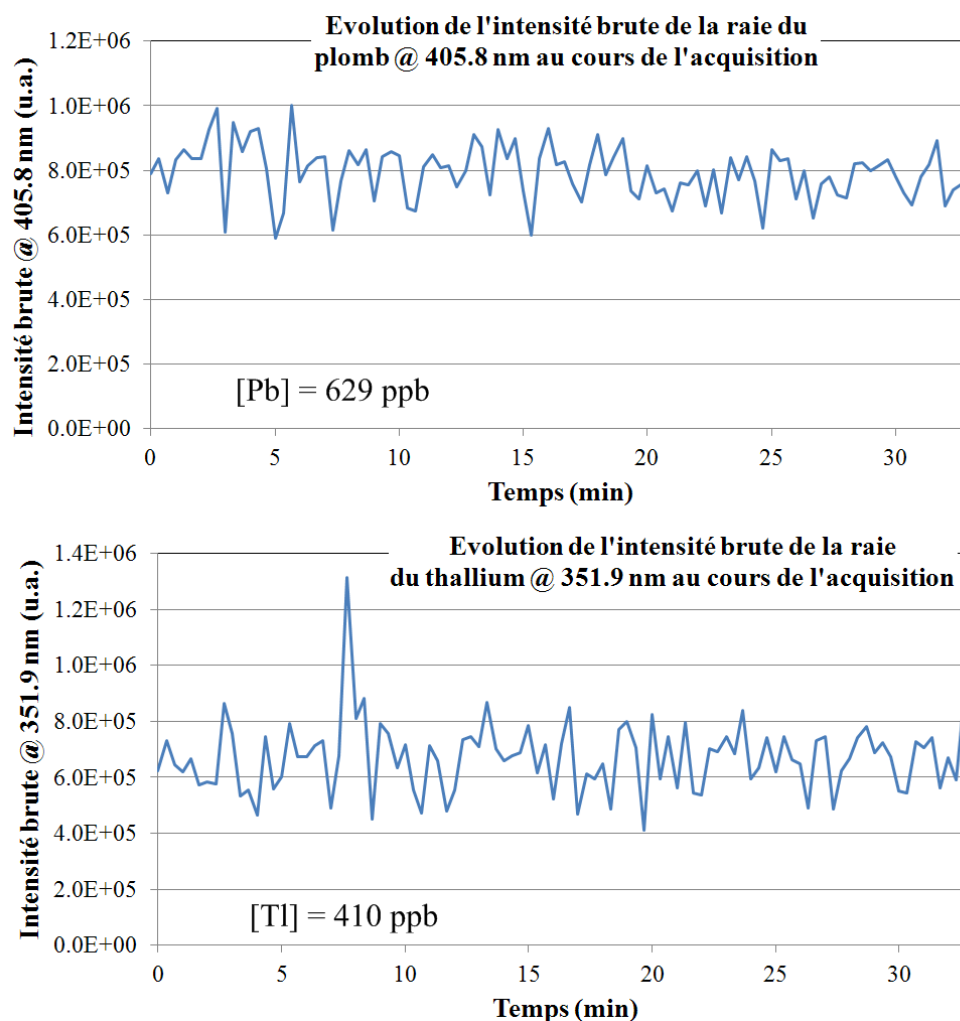


FIGURE 5.10 – Evolution de l'intensité des raies du plomb à 405.8 nm (figure du haut) et du thallium à 351.9 nm (figure du bas) au cours d'une acquisition de 33 minutes. L'échantillon contenait 629 ppb de plomb et 410 ppb de thallium.

Le bruit de photons correspond à moins de 15 % du bruit total. Il reste faible car on accumule un grand nombre de tirs laser par spectre.

Le bruit de source important peut être la conséquence de l'interaction entre les différents faisceaux laser avec des projections ou des vapeurs de sodium présentes dans la zone d'interaction, ainsi que des variations du pointé du laser d'ablation. Les variations de l'énergie des impulsions laser d'excitation peuvent également l'expliquer en partie.

Le bruit de photons est faible, mais contrairement à ce qui a été observé en LIBS (voir paragraphe 4.2.2), il n'est pas négligeable. Par conséquent, il n'est pas recommandé de tracer les droites d'étalonnage à partir du signal net normalisé. De plus, comme on le voit sur la figure 5.7, l'intensité du continuum sur les spectres est négligeable. Par conséquent, il n'est pas possible de calculer le signal net normalisé par le fond continu. Comme aucune raie de la matrice n'est visible dans les fenêtres spectrales étudiées, il n'est pas non plus possible de normaliser le signal net par l'intensité d'une raie de la matrice.

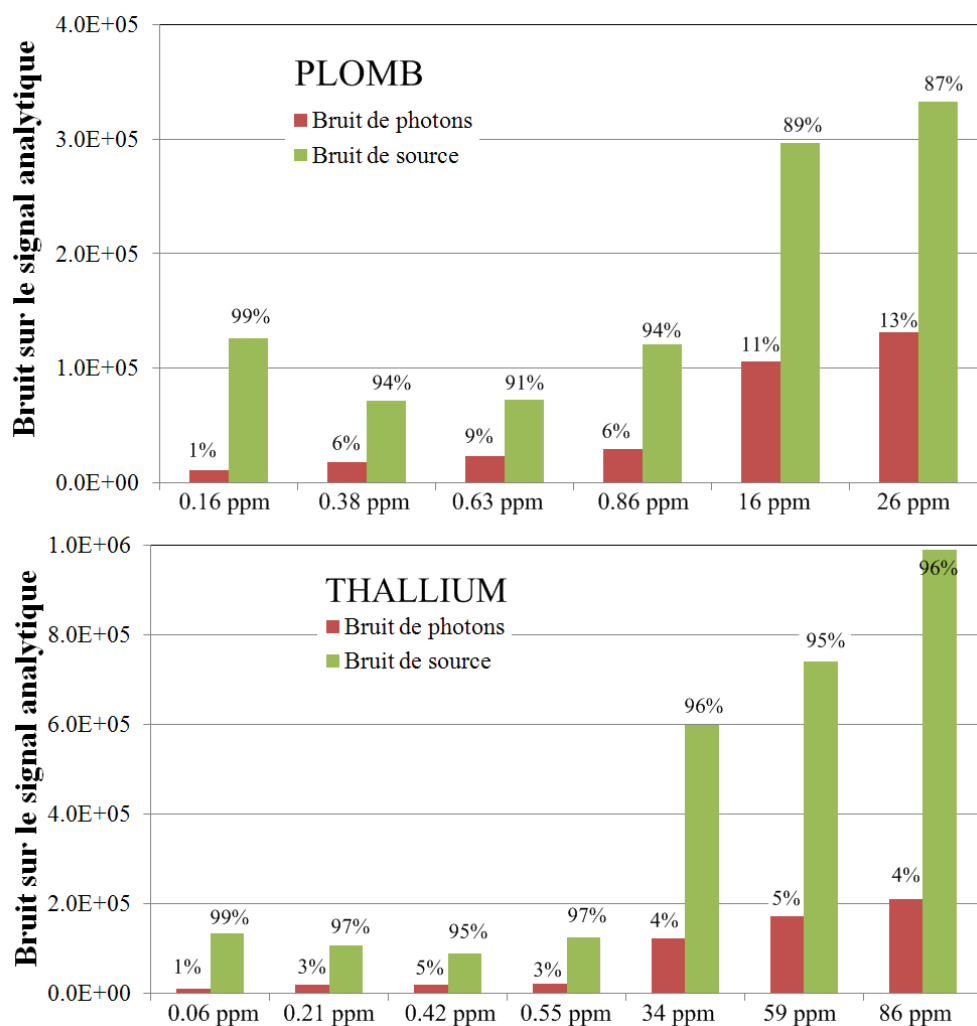


FIGURE 5.11 – Bruit de photons et bruit de source sur le signal net des raies du plomb à 405.8 nm (figure du haut) et du thallium à 351.9 nm (figure du bas) pour les différentes concentrations en analytes dans le bain de sodium. Les pourcentages indiqués sur la figure ont été calculés pour la variance : $\% \sigma_i^2 = 100 \times \sigma_i^2 / \sigma_{tot}^2$.

Enfin, le tracé des droites d'étalonnage doit être fait à partir du signal net, qui est égal à l'intensité brute puisque le fond continu est négligeable au délai où est réalisée la mesure.

5.3.3 Tracé des courbes d'étalonnage et limites de détection

Pour les deux analytes étudiés (plomb et thallium) et chacun des ajouts dosés présentés dans le tableau 5.2, une série de 10 spectres correspondant à l'accumulation du signal de fluorescence de 4000 plasmas a été enregistrée. Les paramètres d'acquisition utilisés sont ceux déterminés au paragraphe 5.2 et présentés dans le tableau 5.1.

La figure 5.12 présente la courbe d'étalonnage obtenue pour le plomb dans le sodium liquide en LA-LIF. Elle a été tracée à partir des données du signal net (sans

normalisation). La régression linéaire est pondérée par la variance du signal en chaque point.

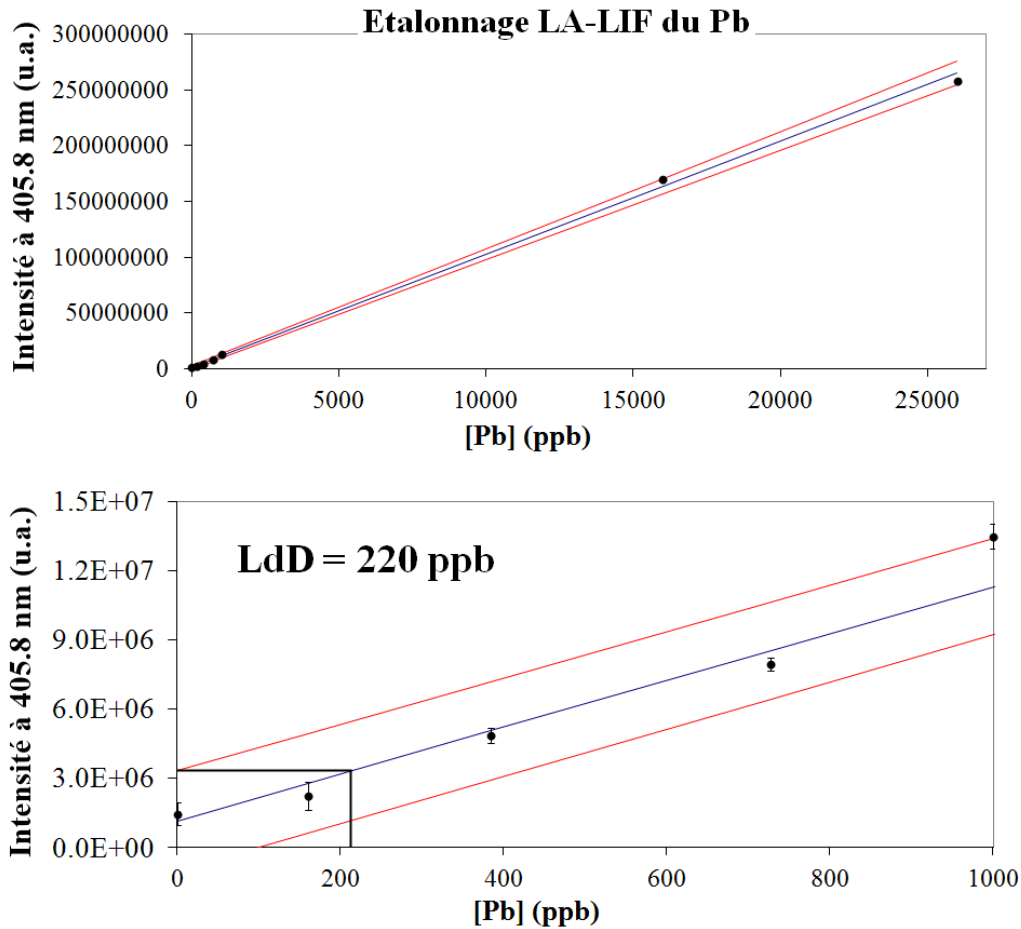


FIGURE 5.12 – Courbe d’étalonnage du plomb dans le sodium liquide en LA-LIF. La figure du bas présente un agrandissement de cette courbe dans la gamme 0 - 1000 ppb qui permet le calcul des limites de détection. Chaque point correspond à une série de 10 spectres résultant de l’accumulation du signal de 4000 plasmas.

La linéarité de la courbe est très bonne, même aux fortes concentrations, ce qui permet d’obtenir une bonne précision sur la pente de la droite d’étalonnage (2 % d’incertitude). On n’observe pas d’infléchissement de la courbe pour les fortes concentrations, ce qui implique qu’il n’y a pas d’auto-absorption dans la gamme de concentration étudiée. L’auto-absorption, en LIBS comme en LA-LIF, correspond à l’absorption par les atomes en périphérie de la vapeur du signal émis par les atomes présents au cœur de la vapeur. En LA-LIF, ce phénomène peut être observé lorsque la direction de collecte du signal n’est pas parallèle à celle de l’excitation. Ceci se traduit par une diminution de l’intensité détectée [136].

La limite de détection obtenue pour le plomb dans le sodium liquide en LA-LIF est de 220 ppb.

La figure 5.13 présente la courbe d’étalonnage du thallium dans le sodium liquide

en LA-LIF tracée à partir des données du signal net. Comme dans le cas du plomb, la régression linéaire est pondérée par la variance du signal en chaque point. Comme on peut le voir sur la partie inférieure de la figure, la linéarité de la courbe aux faibles concentrations n'est pas aussi bonne que celle du plomb. Le point correspondant à $[Tl]=213$ ppb est clairement à l'extérieur des hyperboles de confiance, mais grâce à la large gamme de concentrations étudiées qui permet d'obtenir une très bonne précision sur la pente de la droite d'étalonnage (3 %), cela ne pénalise pas la limite de détection. Ce point correspond à une sur-concentration locale de thallium au niveau de la zone d'analyse.

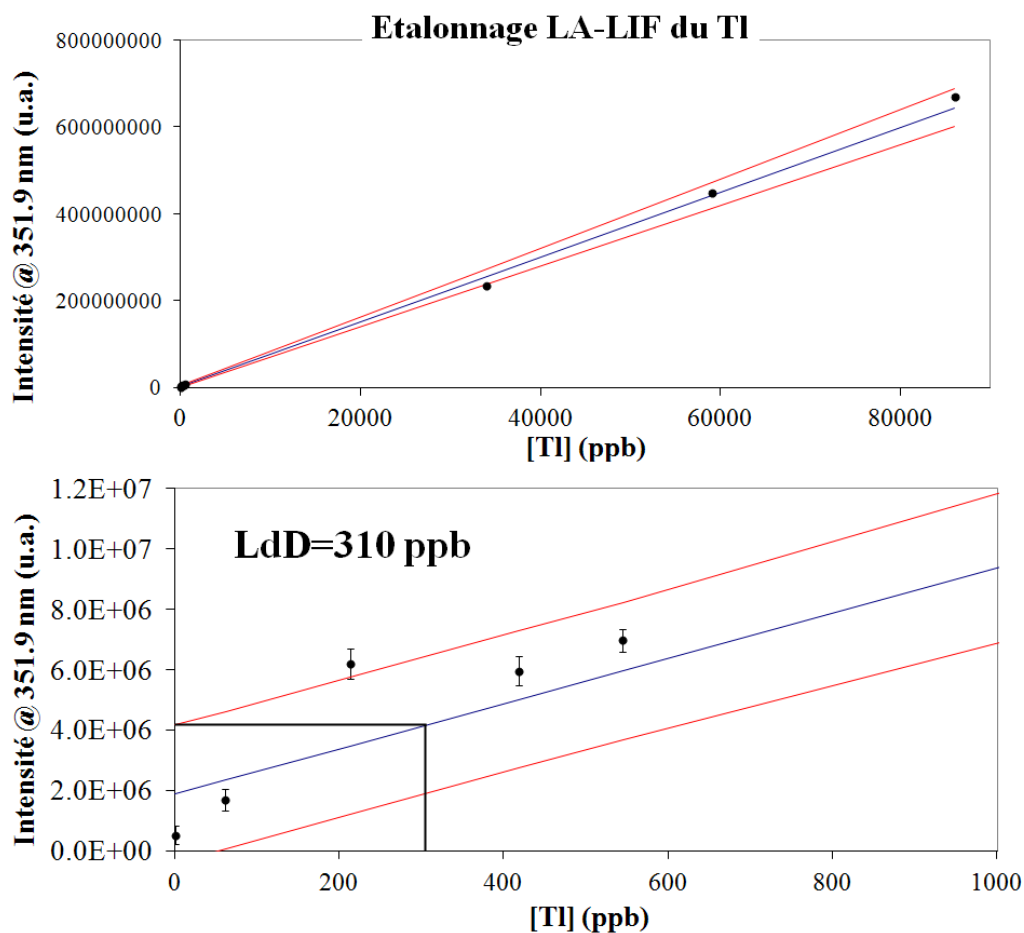


FIGURE 5.13 – Courbe d'étalonnage du thallium dans le sodium liquide en LA-LIF. La figure du bas présente un agrandissement de cette courbe dans la gamme 0 - 1000 ppb qui permet le calcul des limites de détection. Chaque point correspond à une série de 10 spectres résultant de l'accumulation du signal de 4000 plasmas.

L'homogénéité des échantillons de sodium au cours des analyses en LA-LIF peut être mise en doute par l'observation de la sur-concentration en thallium observée sur la figure 5.13 et correspondant au point à 213 ppb (le second ajout dosé). On a par ailleurs vu au paragraphe 4.4.2 que l'homogénéité des échantillons ne peut pas être contrôlée par des analyses en ICP-AES réalisées après les analyses en LIBS ou en LA-LIF sur les échantillons solidifiés. Cependant, la très bonne linéarité des courbes d'étalonnage

du plomb et du thallium obtenues en LIBS et celle du plomb obtenue en LA-LIF permettent de valider l'hypothèse d'homogénéité du bain de sodium liquide au moment des analyses en LIBS et en LA-LIF, ainsi que le protocole des ajouts dosés réalisés par prélèvement sur un échantillon de sodium contenant du plomb et du thallium en concentration connue et contrôlée par des analyses ICP-AES complémentaires.

La sur-concentration observée dans le cas du thallium à 213 ppb est donc accidentelle. Elle est sans doute due à une dissolution plus lente de l'ajout dosé correspondant. Les analyses en LA-LIF sur le thallium ont peut-être été réalisées trop tôt après l'ajout dosé. On peut voir sur la figure 5.12 que l'homogénéisation était terminée au moment où les analyses en LA-LIF ont été faites pour le plomb (environ 45 minutes après celles réalisées pour le thallium) puisque le point correspondant au second ajout dosé est parfaitement aligné sur la droite d'étalonnage.

La limite de détection calculée pour le thallium dans le sodium liquide en LA-LIF est de 310 ppb.

Finalement, le tableau 5.3 présente les limites de détection obtenues pour le plomb et le thallium en LA-LIF et en LIBS, ainsi que les gains obtenus en LA-LIF par rapport à la LIBS. Les limites de détection obtenues pour ces deux analytes en LA-LIF sont plus basses qu'en LIBS de plus d'un ordre de grandeur.

LdD (ppm)	LA-LIF	LIBS	Gains
Pb	0.22	3	14
Tl	0.31	4	13

TABLE 5.3 – Limites de détection obtenues pour le plomb et le thallium en LIBS et LA-LIF. Les gains obtenus en LA-LIF par rapport à la LIBS sont également présentés.

Les limites de détection rapportées en LA-LIF dans la littérature, notamment pour le plomb dans des solutions aqueuses vont de 4 ppb à 40 ppm [8] [68] [73]. Les limites de détection obtenues dans cette étude sont donc de très bons résultats. Elles reposent notamment sur la bonne linéarité des droites d'étalonnage obtenues à la suite de la campagne de mesure. En raison des problèmes identifiés de dérive de la longueur d'onde du laser d'excitation et du pointé des lasers, cette linéarité n'était pas acquise (voir paragraphe 4.2). Un défaut d'homogénéité de l'échantillon au moment où sont réalisées les analyses aurait également pu avoir un impact sur la linéarité des droites d'étalonnage.

Les droites d'étalonnage obtenues (figures 5.12 et 5.13) permettent d'estimer les concentrations en plomb et en thallium dans les échantillons blancs. En effet, comme on l'a vu au paragraphe 3.2.1, les concentrations de certaines impuretés dans le sodium de qualité nucléaire fourni par la société *Métaux Spéciaux* sont certifiées inférieures à une concentration donnée, mais ne sont pas nulles. Le thallium n'est pas mentionné, mais la concentration en plomb dans le sodium est certifiée inférieure ou égale à 200 ppb.

Les équations des droites d'étalonnage permettent de calculer les concentrations des analytes dans le sodium avant les ajouts dosés. Ces concentrations sont de $[Pb]_0 = 110$ ppb +/- 80 ppb et $[Tl]_0 = 250$ ppb +/- 120 ppb. Dans le cas du plomb, ce résultat est cohérent avec les valeurs certifiées par le fabricant. Les incertitudes ont été cal-

culées à partir de celles correspondant à la pente et à l'ordonnée à l'origine des droites d'étalonnage. L'incertitude plus importante obtenue dans le cas du thallium est due à la plus forte incertitude sur la pente de la droite d'étalonnage.

5.4 Calcul théorique des gains en sensibilité par rapport à la LIBS

Comme on l'a vu dans les chapitres 3 et 4, le plomb et le thallium sont des analytes modèles. La caractérisation de la sensibilité de la LA-LIF pour la détection de ces éléments est une première étape pour la détermination des performances de la technique pour la détection de traces dans le sodium liquide. La seconde étape consiste à extrapoler les performances de la technique à celles de la LIBS qui nous sert de référence.

Cette section présente dans un premier temps le principe de ce calcul théorique basé sur un modèle très simple (paragraphe 5.4.1). La méthode est ensuite appliquée au plomb et au thallium afin de valider les résultats des calculs en les comparant aux résultats expérimentaux (paragraphe 5.4.2). Enfin, le cas des produits de corrosion est discuté (paragraphe 5.4.3).

5.4.1 Principe

L'intensité du signal émis, aussi bien en LIBS qu'en LA-LIF, est proportionnelle au nombre de photons émis par les atomes d'analyte. Ce nombre de photons est lui-même proportionnel à la population du niveau émetteur correspondant de l'atome d'analyte. Cette population peut être calculée théoriquement, aussi bien en LIBS qu'en LA-LIF.

Dans le premier cas, on utilise l'équation de Boltzmann (voir paragraphe 4.5) qui décrit un équilibre thermodynamique dans le plasma :

$$N_{LIBS}(E_{sup}) = \frac{N_{tot}g_{sup}}{Z(T)} \exp\left(\frac{-E_{sup}}{kT}\right) \quad (5.4)$$

où N_{tot} est le nombre total d'atomes de l'espèce considérée dans le plasma, g_{sup} le degré de dégénérescence et E_{sup} l'énergie (en J) du niveau supérieur de la transition considérée, T la température du plasma (en K), $Z(T)$ la fonction de partition de l'atome d'analyte et k la constante de Boltzmann (en J/K).

Dans le cas de la LA-LIF, les atomes émetteurs sont excités sélectivement selon une transition choisie grâce à un *pompage laser* [137]. Ce pompage laser permet de peupler de façon significative le niveau supérieur de la transition mise en jeu. Si cette dernière est optiquement saturée, alors la population du niveau supérieur ne dépend pas de l'énergie de l'impulsion laser d'excitation, mais seulement des degrés de dégénérescence des niveaux mis en jeu :

$$N_{LIF}(E_{sup}) = \frac{g_{sup}}{g_0 + g_{sup}} \frac{g_0 N_{tot}}{Z(T)} \quad (5.5)$$

où l'indice *sup* correspond au niveau supérieur et l'indice 0 au niveau inférieur (dans notre cas, il s'agit du niveau fondamental) de la transition excitée.

En LIBS comme en LA-LIF, le nombre de photons émis $N(h\nu)$ par la désexcitation des atomes depuis le niveau supérieur dépend de la probabilité d'émission spontanée

A (en s^{-1}) de cette transition, ainsi que de la durée de la porte de mesure Δt (en s). Dans le cas de la LA-LIF, puisque l'émission du signal de fluorescence est synchronisée avec l'excitation, Δt correspond à la durée de l'impulsion laser d'excitation convoluée par la durée de vie du niveau émetteur (voir paragraphe 5.2.1).

Par ailleurs, les photons émis sont détectés et analysés grâce à un système optique dont il faut prendre en compte l'efficacité $F(\lambda)$ à la longueur d'onde λ (en m) de la raie étudiée, ainsi que l'angle solide $d\Omega$ de détection. Dans notre cas, puisque le système d'analyse utilisé est le même en LIBS et en LA-LIF, les angles solides correspondants sont égaux $d\Omega_{LIBS} = d\Omega_{LIF} = d\Omega$. Le nombre de photons détectés s'écrit :

$$N(h\nu) = N(E_{sup}) \times A \times \Delta t \times F(\lambda) \times \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (5.6)$$

Sous réserve que les températures du plasma et de la vapeur soient connues, et que les différents paramètres spectroscopiques soient accessibles, il est donc possible de calculer théoriquement les gains en termes d'intensité du signal obtenus en LA-LIF par rapport à la LIBS :

$$\gamma = \frac{N_{LIF}(h\nu)}{N_{LIBS}(h\nu)} \quad (5.7)$$

Cette expression peut être développée :

$$\gamma = \frac{g_{sup}^{LIF}}{g_{sup}^{LIBS}} \frac{g_0}{g_{sup}^{LIF} + g_0} \frac{Z(T_{LIBS})}{Z(T_{LIF})} \frac{A_{LIF}}{A_{LIBS}} \frac{N_{tot}^{LIF}}{N_{tot}^{LIBS}} \frac{\Delta t_{LIF}}{\Delta t_{LIBS}} \frac{F(\lambda_{LIF})}{F(\lambda_{LIBS})} \exp\left(\frac{E_{sup}^{LIBS}}{kT_{LIBS}}\right) \quad (5.8)$$

Le calcul a été réalisé, sous réserve d'un certain nombre d'hypothèses, pour le plomb et le thallium, et les résultats théoriques ont été comparés aux résultats expérimentaux.

5.4.2 Cas du plomb et du thallium

Les paramètres spectroscopiques des raies du plomb et du thallium choisies pour cette étude en LIBS sont connus et ont été utilisés dans le paragraphe 4.5 pour extrapoler l'intensité des raies d'un élément à l'autre. La température du plasma au moment des acquisitions LIBS a également été calculée : elle est de l'ordre de 14000 K sur les 6 μs que dure l'acquisition.

En revanche, en LA-LIF, la température de la vapeur n'est pas connue. D'après l'équation 5.5, cette température n'intervient dans le calcul que par l'intermédiaire de la fonction de partition $Z(T)$ de l'atome. Cette dernière est définie par [114] :

$$Z(T) = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (5.9)$$

où g_i est le degré de dégénérescence du niveau d'énergie i , E_i son énergie (en J) et la somme porte sur tous les niveaux d'énergie de l'atome. Elle peut donc être calculée théoriquement. La figure 5.14 présente l'évolution des fonctions de partition du plomb et du thallium en fonction de la température. Comme on peut le voir sur cette figure, pour des températures inférieures à 4000 K, les fonctions de partition des analytes sont constantes et égales à g_0 . Ceci signifie que pour ces températures, seul le niveau fondamental de ces atomes est peuplé.

En LA-LIF, obtenir le signal maximum suppose que seul le niveau fondamental est peuplé, et par conséquent que la température de la vapeur est inférieure à 4000 K dans

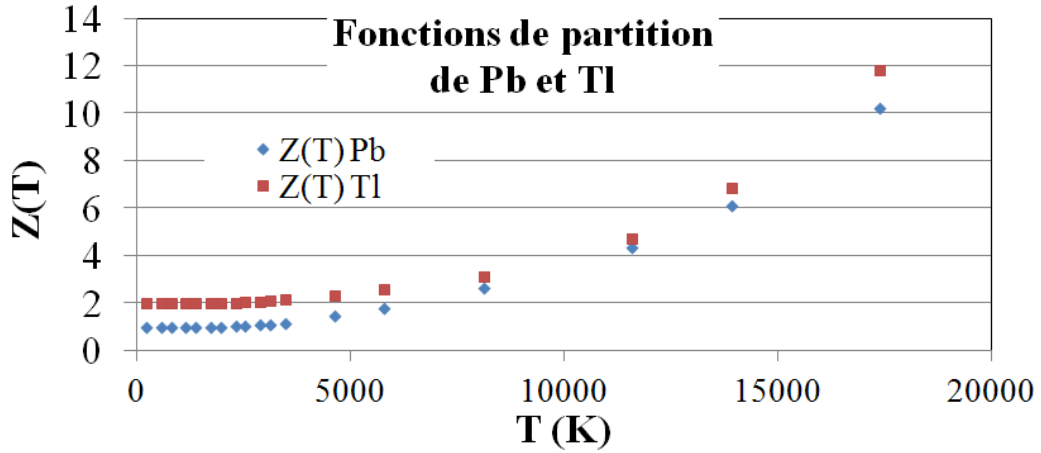


FIGURE 5.14 – Evolution des fonctions de partition de Pb et Tl en fonction de la température [15].

les conditions expérimentales utilisées dans cette étude. Les valeurs de la fonction de partition utilisées pour le calcul de la population des niveaux supérieurs pompés par laser en LA-LIF sont donc 1 pour le plomb et 2 pour le thallium, et correspondent aux degrés de dégénérescence des niveaux fondamentaux des atomes.

Comme on l'a vu dans le paragraphe 4.1.4, la durée optimale de la porte d'acquisition en LIBS est de $6 \mu\text{s}$ et sur toute cette durée, des photons sont émis par le plasma et détectés par le système d'analyse. Cependant, même si la température du plasma est constante sur toute la fenêtre de mesure (voir paragraphe 4.5.3), le signal émis par le plasma décroît au cours du temps. La figure 5.15 présente l'évolution temporelle de l'intensité des raies du plomb à 283.3 nm et du thallium à 276.8 nm en LIBS.

La décroissance observée entre $4 \mu\text{s}$ et $10 \mu\text{s}$ peut être estimée par une régression exponentielle. Elle peut être expliquée par une variation du nombre total d'atomes d'analyte dans le volume observé du plasma : ces atomes peuvent notamment se combiner par réactions chimiques pour former des molécules. Cette variation du nombre d'atomes d'analyte dans le plasma doit être prise en compte car le nombre d'atomes d'analyte présents dans le volume sondé intervient dans le calcul du gain γ (voir équation 5.8).

L'évolution temporelle du signal présenté sur la figure 5.15 permet d'estimer les évolutions des nombres d'atomes d'analyte dans le volume du plasma. En effet, l'intensité émise est proportionnelle à la population du niveau émetteur, et cette population peut être estimée grâce à l'équation de Boltzmann (voir équation 5.4). Or la température du plasma est constante sur la durée d'acquisition en LIBS, donc la seule variable qui évolue au cours du temps est le nombre d'atomes d'analytes présents dans le niveau supérieur de la transition par unité de temps $\eta_{tot}^{LIBS}(t)$ (en s^{-1}). Elle peut être estimée grâce aux régressions exponentielles $\eta_{tot}^{LIBS}(t) = \eta_0 \exp(-\mu t)$ réalisées à partir des données de la figure 5.15 :

$$\begin{cases} \eta_{tot}^{LIBS}(t, Pb) \propto 1.48 \cdot 10^6 e^{-0.37t} \\ \eta_{tot}^{LIBS}(t, Tl) \propto 1.41 \cdot 10^6 e^{-0.29t} \end{cases} \quad (5.10)$$

Et on peut alors calculer N_{tot}^{LIBS}

$$N_{tot}^{LIBS} = \int_{4\mu s}^{10\mu s} \eta_{tot}^{LIBS}(t) dt \quad (5.11)$$

Il faut ensuite calculer N_{tot}^{LIF} . Il est raisonnable d'estimer que sur la durée de l'émission de fluorescence (10 ns), ce nombre total d'atomes d'analyte dans le volume observé n'évolue pas. En effet, aux délais considérés (30 μs après la formation du plasma pour le plomb et 50 μs pour le thallium), la densité électronique et la température sont faibles. Le taux de collisions est donc faible, et la vitesse des particules également, ce qui implique notamment que le taux de combinaisons par réactions chimiques peut être négligé.

N_{tot}^{fluo} ne peut pas être estimé avec précision car la température de la vapeur n'a pas été calculée, et l'expansion du plasma et de la vapeur n'a pas été caractérisée. Les données de la figure 5.15 permettent cependant de majorer cette grandeur par la valeur de N_{tot}^{LIBS} calculée pour un délai de 10 μs : $N_{tot}^{fluo} \leq \int_{0\mu s}^{6\mu s} \eta_{tot}^{LIBS}(10\mu s) dt$. C'est cette valeur qui a été utilisée dans la suite des calculs.

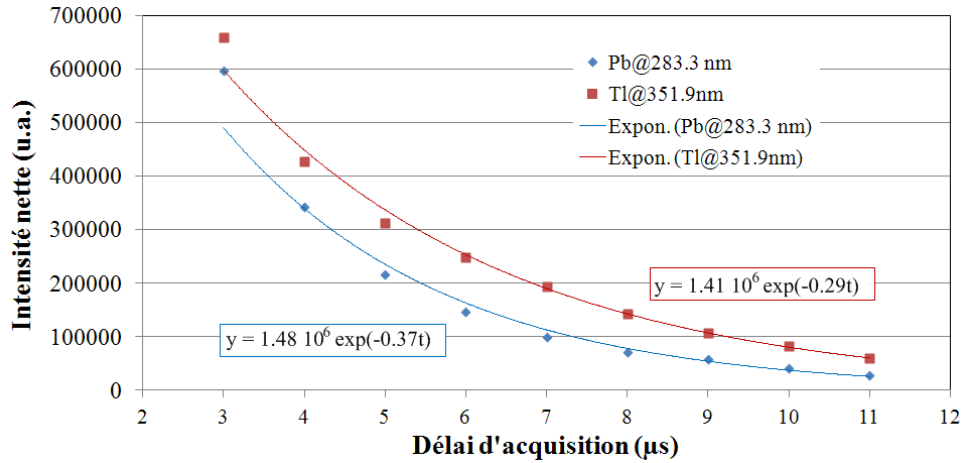


FIGURE 5.15 – Evolution de l'intensité des raies d'émission LIBS du plomb à 283.3 nm et du thallium à 276.8 nm en fonction du délai d'acquisition. Pour chaque valeur de ce délai d'acquisition, la durée de la porte était de 1 μs .

Les paramètres spectroscopiques utilisés pour le calcul des nombres de photons émis en LIBS et en LA-LIF sont rassemblés dans le tableau 5.4. Dans le cas du thallium, des hypothèses supplémentaires ont été faites. En effet, la transition fluorescente du thallium présente deux caractéristiques très différentes de celle du plomb :

- d'une part, dans le cas du thallium, le niveau excité par pompage laser n'est pas le niveau émetteur. Les calculs théoriques ont été réalisés en supposant que les niveaux excité et émetteur correspondaient à un seul niveau dont le degré de dégénérescence était égal à la somme des degrés de dégénérescence des deux niveaux. Par ailleurs, le modèle ne prend en compte que l'émission de fluorescence depuis le niveau le plus haut. Cette émission est majoritaire, mais comme on peut le voir sur la figure 5.7, il existe un signal de fluorescence non négligeable émis depuis le niveau excité par le pompage laser. En ne prenant pas en compte ce chemin de désexcitation, le modèle surestime d'environ 25 % le nombre de photons

émis à 351.9 nm par rapport à celui mesuré expérimentalement pour cette seule raie.

- d'autre part, contrairement au cas du plomb, dans le cas du thallium, le niveau sur lequel retombent les atomes qui ont émis un signal de fluorescence (niveau intermédiaire) n'est pas un niveau métastable. Par ailleurs, la durée de vie du niveau émetteur est relativement courte ($\tau_{vie} = 10$ ns). Elle est de l'ordre de grandeur de la durée de l'impulsion laser. Ces deux caractéristiques devraient permettre plusieurs excitations des mêmes atomes par une même impulsion laser. Cela n'est pas possible dans le cas du plomb car le niveau intermédiaire est métastable. Ainsi, dans le cas du thallium, le modèle sous-estime le nombre de photons émis.

	T (K)	Elément	λ (nm)	Δt (μs)	$Z(T)$	A (s^{-1})	E_{sup} (eV)
LIBS	14000	Pb	283.3	6	6.1	$0.6 \cdot 10^8$	4.37
		Tl	276.8	6	6.9	$1.26 \cdot 10^8$	4.49
LA-LIF	<4000	Pb	405.8	0.01	1	$0.9 \cdot 10^8$	4.37
		Tl	351.9	0.01	2	$1.24 \cdot 10^8$	4.49

TABLE 5.4 – Paramètres du plasma et paramètres spectroscopiques [15] utilisés pour le calcul du gain en termes d'intensité du signal en LA-LIF par rapport à la LIBS.

L'équation 5.8 a été utilisée pour calculer le gain théorique en termes d'intensité du signal en LA-LIF par rapport à la LIBS. Les résultats des calculs ont ensuite été comparés aux résultats expérimentaux. Les gains obtenus expérimentalement en LA-LIF par rapport à la LIBS ont été calculés comme le rapport des pentes des droites d'étalonnage présentées dans le paragraphe 4.4.1 et le paragraphe 5.3. Les données utilisées pour l'estimation de l'intensité du signal en LIBS correspondent aux étalonnages du plomb et du thallium tracés pour les données du signal net non normalisé, comme pour les étalonnages en LA-LIF. Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau 5.5.

	Pb	Tl
γ_{theo}^{max}	1.3	1.0
γ_{exp}	2.6	1.0

TABLE 5.5 – Résultats des calculs du gain théorique γ_{theo} et expérimental γ_{exp} en termes d'intensité obtenus en LA-LIF par rapport à la LIBS.

Les calculs théoriques sous-estiment d'au minimum un facteur 2 les gains obtenus en termes d'intensité du signal en LA-LIF par rapport à la LIBS dans le cas du plomb. En revanche, l'accord est bon dans le cas du thallium, ce qui permet de valider ce modèle préliminaire pour la prédiction de l'ordre de grandeur du signal en LA-LIF par rapport à la LIBS, et ce malgré les nombreuses hypothèses qui ont été faites. Les résultats pourraient être améliorés si un certain nombre de caractéristiques de la vapeur étaient connues, comme sa température et sa densité. La mesure expérimentale de ces grandeurs représente cependant un challenge à part entière.

Notons également que les gains expérimentaux en termes d'intensité du signal obtenus en LA-LIF par rapport à la LIBS sont relativement faibles (facteur 2.6 dans le

cas du plomb) voire inexistants (facteur 1 dans le cas du thallium). Or, on a obtenu des gains en termes de limite de détection qui sont de plus d'un ordre de grandeur (voir paragraphe 5.3.3). Ceci peut être compris en écrivant la limite de détection sous la forme :

$$LdD = \frac{3C\sigma_F}{I} \quad (5.12)$$

où σ_F est le bruit du fond sous la raie, C la concentration en analyte dans l'échantillon et I l'intensité nette du signal.

En LA-LIF, contrairement à ce qu'on observe en LIBS, l'intensité du fond sous la raie est négligeable (voir figure 5.7), et par conséquent, le bruit du fond est très faible. Ainsi, même si l'on ne gagne pas en intensité du signal émis, on peut gagner plus d'un ordre de grandeur en limite de détection.

5.4.3 Application aux produits de corrosion

Dans le cadre de l'application de la LA-LIF à la surveillance de la pureté chimique des réacteurs à neutrons rapides et caloporteur sodium, les produits de corrosion sont des analytes d'intérêt (voir paragraphe 1.2.3). Parmi eux on trouve le fer et le chrome. Ces éléments ont notamment été étudiés en LA-LIF dans des échantillons d'acier par Telle *et al.* [16]. Les transitions fluorescentes proposées par cette équipe pour ces deux analytes sont schématisées sur la figure 5.16. Elles sont relativement complexes. Comme dans le cas du thallium, il s'agit de transitions de fluorescence assistée thermiquement (voir paragraphe 2.2.3), et plusieurs raies sont observées. De plus, de façon analogue au cas du thallium, aucun niveau métastable n'est mis en jeu dans ces transitions, ce qui devrait permettre plusieurs excitations successives d'un même atome d'analyte par une même impulsion laser. Par ailleurs, dans le cas du fer, notons également que le niveau inférieur de la transition n'est pas le niveau fondamental.

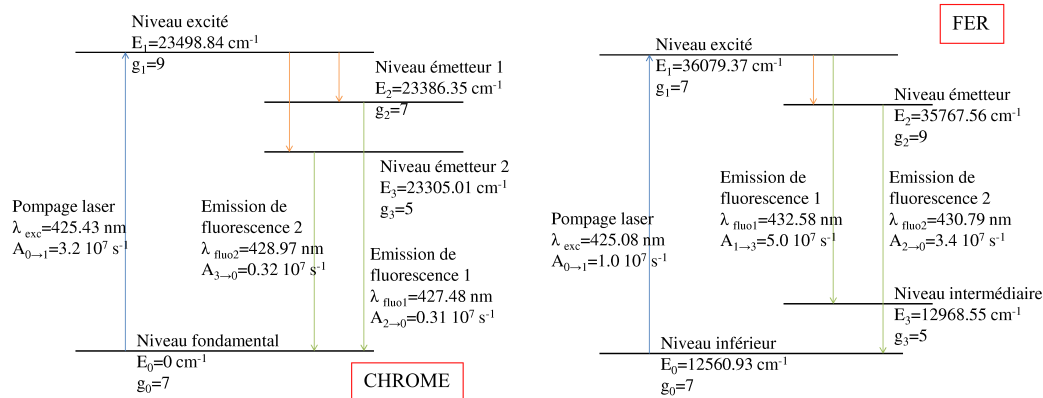


FIGURE 5.16 – Schémas des transitions fluorescentes du chrome (schéma de gauche) et du fer (schéma de droite) proposées par Telle *et al.* [16].

Le fer et le chrome sont des éléments qui possèdent un grand nombre de niveaux d'énergie. Par conséquent, la probabilité de trouver une transition exploitable est plus importante. Cependant, les transitions de fluorescence décrites sur la figure 5.16 sont moins sensibles que celles du plomb et du thallium, et cela pour deux raisons. D'une part, les coefficients d'Einstein d'émission spontanée correspondant à l'émission de fluorescence sont plus faibles dans le cas du fer et du chrome que dans le cas du plomb et

du thallium. D'autre part, dans le cas du fer et du chrome, il existe un grand nombre de transitions autorisées pour l'émission de fluorescence et qui ne sont pas représentées sur la figure 5.16. Par conséquent, le signal choisi sera moins intense que si le chemin de désexcitation était unique.

La figure 5.17 présente l'évolution des fonctions de partition du fer et du chrome avec la température du milieu [15]. En raison du grand nombre de niveaux d'énergie que possèdent ces éléments, la dépendance à la température de leur fonction de partition est plus importante que celles du plomb et du thallium (voir figure 5.14). Dans le cas du chrome, il faut que la température de la vapeur soit inférieure à 3000 K pour que seul le niveau fondamental soit significativement peuplé. Notons également que dans le cas de cette transition fluorescente, le signal émis correspond à une dés-excitation sur le fondamental. Par conséquent, les atomes qui ont émis un photon de fluorescence sont immédiatement disponibles pour subir une nouvelle excitation par l'impulsion laser.

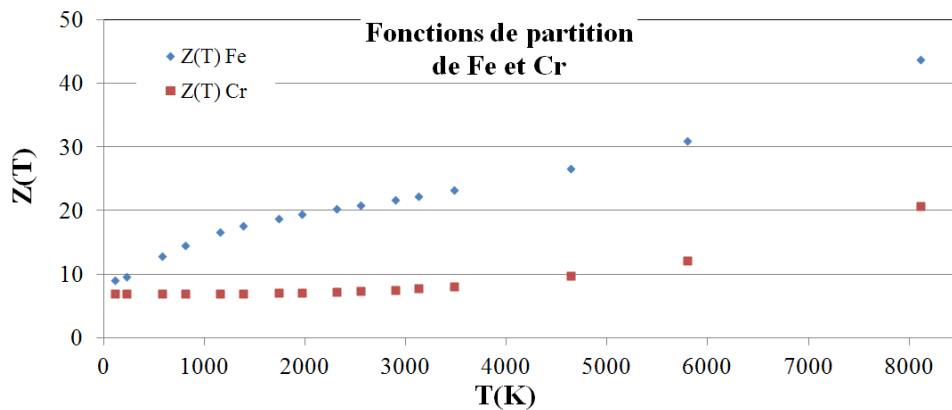


FIGURE 5.17 – Evolution de la fonction de partition du fer et du chrome en fonction de la température [15].

L'application de la méthode décrite dans le paragraphe précédent pour le calcul théorique de l'intensité du signal émis en LA-LIF par les produits de corrosion est théoriquement possible. Il faut cependant faire attention à plusieurs choses.

Dans le cas du fer, le niveau inférieur de la transition n'est pas le niveau fondamental. Son énergie est $E_0 = 1.6$ eV. Cette énergie est relativement importante, ce qui implique qu'afin de garantir une population significative du niveau au moment où le plasma sera sondé, la température du plasma devra être élevée, et donc le délai entre les impulsions devra être court. Dans ce contexte, on peut s'interroger sur les gains en termes de limite de détection en LA-LIF par rapport à la LIBS. En effet, d'après les résultats présentés dans le paragraphe précédent, les gains en termes de limites de détection pour le plomb et le thallium sont le résultat d'un faible bruit du fond sous la raie en LA-LIF par rapport à la LIBS, et non d'une augmentation de l'intensité détectée. Or le bruit du fond est très faible dans le cas du plomb et du thallium parce que l'intensité du fond est quasi nulle aux délais auxquels la vapeur est sondée par l'impulsion d'excitation.

Dans le cas de la transition fluorescente du fer présentée sur la figure 5.16, si le délai optimal est court (inférieur à $10 \mu\text{s}$), le bruit du fond en LA-LIF ne sera pas aussi faible que dans le cas du plomb et du thallium. D'un autre côté, la densité d'espèces dans la vapeur sera également plus élevée, ce qui devrait permettre d'obtenir des gains en termes d'intensité du signal. Cependant, les effets de ces deux phénomènes ne peuvent

pas être anticipés car pour les quantifier, il faut connaître le délai optimal entre les impulsions, ainsi que la température de la vapeur au moment où elle est sondée par l'impulsion laser d'excitation.

Afin de lever la difficulté, il est possible de choisir une autre transition fluorescente pour le fer. Cet analyte possède un grand nombre de niveaux d'énergie [15], et Loudyi *et al.* ont proposé une autre transition fluorescente dont le niveau inférieur est le niveau fondamental [8]. Cette transition fluorescente, de type Stokes, est présentée sur la figure 5.18. Elle peut être utilisée pour estimer les gains en termes d'intensité du signal en LA-LIF par rapport à la LIBS.

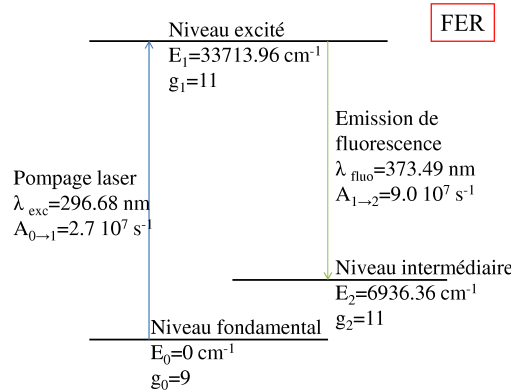


FIGURE 5.18 – Transition fluorescente du fer proposée par Loudyi *et al.* [8].

Pour réaliser ce calcul, il faut faire plusieurs hypothèses simplificatrices car nous ne disposons pas ici des données expérimentales :

- la transition optimale du fer en LIBS correspond à la raie à 373.5 nm et la porte d'acquisition optimale correspond à un délai de 4 μs et une durée de 6 μs . Cette hypothèse a déjà été faite dans le paragraphe 4.5.5 afin d'estimer la limite de détection du fer en LIBS dans le sodium liquide. Elle nous permet de connaître la température du plasma au moment des acquisitions ainsi que le nombre d'atomes de fer dans le plasma $N_{\text{tot}}^{\text{LIBS}}$ et le nombre d'atomes dans la vapeur au moment des acquisitions de LA-LIF $N_{\text{tot}}^{\text{LIF}}$.
- afin que le niveau fondamental de la transition de fluorescence soit le seul peuplé, il faut que la température de la vapeur à l'instant où elle est sondée par l'impulsion laser soit inférieure à 100 K. Cette hypothèse n'est pas réaliste car la vapeur atomique aura disparue bien avant d'atteindre cette température.

Dans ce cas, il n'est pas possible d'estimer *a priori* la température de la vapeur au délai optimal entre les impulsions, et par conséquent, il n'est pas possible de réaliser, sans avoir fait les expériences en LIBS sur cet élément, les calculs du modèle afin d'estimer un ordre de grandeur de la limite de détection du fer dans le sodium liquide en LA-LIF.

5.5 Conclusion

Les performances de la LA-LIF en termes de sensibilité pour la détection d'impuretés dans le sodium liquide ont été caractérisées.

Dans un premier temps, l'étude a été menée sur deux analytes modèles : le plomb et le thallium. Les paramètres expérimentaux ont été optimisés de façon à diminuer au maximum la limite de détection des analytes. Une campagne de mesures a ensuite été menée pour réaliser simultanément un étalonnage du plomb et du thallium en LA-LIF et en LIBS. Grâce aux précautions prises afin de contrôler la pression dans le four ainsi que le pointé du laser d'excitation, aucune dérive sur le signal n'a été observée. Les limites de détection calculées pour les deux analytes sont de 220 ppb pour le plomb et de 310 ppb pour le thallium. La sensibilité de la technique nous a également permis d'estimer les concentrations des deux analytes dans les échantillons de sodium avant les ajouts dosés. Ces concentrations sont de $110 \text{ ppb} \pm 80 \text{ ppb}$ pour le plomb et de $250 \text{ ppb} \pm 120 \text{ ppb}$ pour le thallium et dans le cas du plomb, le résultat est en accord avec la valeur certifiée par le fabricant.

Les limites de détection ont été comparées à celles obtenues pour les mêmes analytes en LIBS. Les gains obtenus grâce à la LA-LIF sont d'un facteur 14 pour le plomb et 13 pour le thallium, c'est-à-dire de plus d'un ordre de grandeur. Ces gains sont de l'ordre de ce qui avait été anticipé à la suite de l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 2.

Afin de prédire par le calcul l'intensité du signal de LA-LIF de tout analyte d'intérêt, une étude a été menée, visant à comparer théoriquement l'intensité détectée en LIBS à celle détectée en LA-LIF. Cette étude a permis de développer un modèle très simple basé sur l'équation de Boltzmann pour le calcul de l'intensité en LIBS, et la population du niveau supérieur de la transition de fluorescence par pompage laser pour la prédiction de l'intensité en LA-LIF. Les calculs nécessitent la connaissance d'un certain nombre de paramètres spectroscopiques, de la durée de l'acquisition, ainsi que de la température du plasma en LIBS et de la vapeur en LA-LIF, mais également de la dynamique d'expansion du plasma, puis de la vapeur jusqu'à des délais de l'ordre du délai optimal entre les impulsions en LA-LIF. Ils ont été réalisés dans le cas du plomb et du thallium, et les résultats ont été comparés aux résultats expérimentaux. L'accord est satisfaisant pour un modèle aussi simple : le modèle permet de prédire l'ordre de grandeur de l'intensité du signal en LA-LIF par rapport à celui mesuré en LIBS. Il pourrait cependant être amélioré par la connaissance de la température et de la densité de la vapeur sondée par l'impulsion d'excitation de fluorescence. Ces deux grandeurs doivent être calculées à partir de données expérimentales, ce qui représente un défi. Ces calculs pourront également être réalisés dans le cas d'autres éléments d'intérêt lorsque des données expérimentales permettant d'estimer les nombres d'atomes dans les états excités en LIBS et en LA-LIF, ainsi que la température du plasma LIBS et de la vapeur en LA-LIF auront été enregistrées.

Les résultats de ces expériences ont également mis en évidence que les gains obtenus en LA-LIF en termes de limite de détection ne sont pas la conséquence d'un gain en termes de signal, puisque ce gain est faible (facteur 2.6 dans le cas du plomb, et facteur 1 dans le cas du thallium). Ils sont en fait dus à une diminution importante du bruit du fond sous la raie en LA-LIF par rapport à la LIBS.

Il est théoriquement possible de gagner beaucoup plus en termes d'intensité du signal détecté en LA-LIF. Cela passerait par exemple par l'utilisation d'un laser accordable délivrant des impulsions beaucoup plus longues (pour une même puissance). Ainsi, travailler avec un laser délivrant des impulsions de 100 ns permettrait de gagner un facteur 10 sur l'intensité du signal en LA-LIF par rapport à la LIBS pour le plomb et le thallium. Cette augmentation du signal LIBS se répercuterait ensuite sur les limites de

détection. Il est également possible d'envisager de travailler avec un plus gros volume d'interaction (avec une même fluence), ou avec un laser de largeur spectrale plus fine (afin d'exciter plus efficacement les atomes d'analyte).

Une autre piste consisterait à travailler sur un jet de sodium (vertical ou en nappe), plutôt que sur une surface statique. Cela devrait permettre de réduire les projections de sodium au moment de l'ablation laser, et ainsi de diminuer le bruit de source sur le signal. Il en résulterait une diminution des limites de détection obtenues. Un tel système pourrait être dérivé des sondes à immersion déjà mentionnées dans le chapitre 4 pour la LIBS.

Dans le contexte du suivi de la qualité chimique du caloporteur des centrales nucléaires à neutrons rapides et refroidies au sodium, la LA-LIF présente l'avantage d'avoir une meilleure sensibilité que la LIBS. Les limites de détection obtenues (de l'ordre de quelques centaines de ppb pour 3 minutes d'acquisition) permettent de déterminer quelles applications sont envisageables pour cette technique. Ainsi, la détection des produits de corrosion ainsi que d'éventuelles dérives de leur concentration serait possible en LA-LIF.

Rappelons que les limites de solubilité des produits de corrosion tels que le fer, le chrome et le nickel dans le sodium liquide sont inférieures à la ppm à 550 °C [102]. Le suivi de l'évolution de leur concentration dans le sodium liquide nécessite donc l'utilisation d'une technique d'analyse dont la limite de détection est inférieure à cette limite de solubilité. Les résultats de cette étude permettent de penser que la LA-LIF pourrait être utilisée pour cette application.

En revanche, la détection de produits de fission en LA-LIF est inenvisageable. Ces produits de fission doivent être détectés dans le caloporteur à des concentrations inférieures à la ppb afin de permettre l'identification de ruptures de gaine à un stade suffisamment précoce pour que l'exploitant puisse mettre en œuvre des mesures adaptées.

Notons cependant que l'implantation d'un système de LA-LIF dans une centrale nucléaire nécessiterait l'amélioration de la robustesse du montage. Outre le pointé des deux faisceaux laser qui devra être parfaitement contrôlé, la pression de gaz autour de la vapeur devra être régulée et il me semble également important de souligner que le travail avec un laser accordable de type O.P.O est très contraignant : les réglages de ce type de laser sont critiques et instables. Une possibilité pour lever ce problème consisterait à travailler avec un laser à colorant, dont la stabilité en énergie et en longueur d'onde est meilleure que pour les O.P.O. Cependant, l'exploitant sera peut-être réticent à introduire des produits chimiques supplémentaires dans l'enceinte du réacteur. La solution résiderait en fait dans le développement de lasers accordables stables aussi bien en longueur d'onde qu'en énergie et faciles à manipuler.

Conclusion générale

Dans le cadre du projet de construction d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium à l'horizon 2025, le CEA cherche à développer des techniques analytiques innovantes pour la surveillance de la pureté chimique du caloporteur. Ces techniques pourront être implantées sur le réacteur en complément de celles déjà utilisées avec succès sur les réacteurs français Phénix et Superphénix. Parmi ces dernières, on trouve les indicateurs de bouchage, les sondes électrochimiques, les prélèvements 'Tastena' suivis par des analyses déportées, les techniques de diffusion gazeuse à travers des membranes couplées à la spectrométrie de masse et la spectrométrie gamma. Ces techniques permettent de déterminer les concentrations dans le caloporteur de l'oxygène, du carbone, de l'hydrogène, des produits de corrosion et de certains produits de fission. La présence de ces éléments, ainsi que des produits de corrosion de l'acier, dans le caloporteur est la signature de situations incidentelles telles que les ruptures de gaines (produits de fission), les fuites dans le générateur de vapeur (oxygène et hydrogène), la corrosion accélérée des circuits du caloporteur (produits de corrosion) et les fuites issues des pompes primaires (carbone et hydrogène). Les besoins exprimés par l'exploitant portent sur des techniques permettant de réaliser des analyses *spécifiques, en ligne et en continu* du caloporteur sodium, avec de basses limites de détection (par exemple inférieures à la ppm massique dans le cas des produits de corrosion).

Les techniques de spectrométrie d'émission optique couplée à l'ablation laser, parce qu'elles ne nécessitent aucun contact avec l'échantillon et qu'elles permettent de réaliser des analyses directes et en temps réel, répondent au cahier des charges dressé par l'exploitant. Parmi ces techniques, la LIBS (spectrométrie d'émission optique sur plasma produit par laser) a été sélectionnée : elle est relativement simple à mettre en place et a déjà été utilisée avec succès pour des analyses en environnement nucléaire.

Il existe également d'autres techniques de spectrométrie d'émission optique, basées sur l'ablation laser, qui pourraient être appliquées à la surveillance de la pureté chimique du sodium liquide et dont la sensibilité est supérieure à celle de la LIBS. Citons notamment l'ablation laser couplée à la fluorescence induite par laser (LA-LIF), la LIBS à double impulsion (DP-LIBS) et la LIBS résonnante. La LA-LIF présente un intérêt particulier parce qu'elle est beaucoup plus sensible que la LIBS (la littérature permet de prévoir des gains de l'ordre de 10 à 100 en termes de limites de détection en LA-LIF par rapport à la LIBS).

L'objectif de cette étude a donc été de déterminer les sensibilités et les limites de détection de la LIBS et de la LA-LIF pour la détection d'impuretés en traces dans le sodium liquide. Les limites de détection ont été calculées en LIBS pour trois analytes modèles : le plomb, l'indium et le thallium, et en LA-LIF pour le plomb et le thallium. Ces analytes modèles ont été choisis en raison de leur limite de solubilité élevée dans

le sodium liquide à la température des expériences (150 °C). Les analytes d'intérêt mentionnés précédemment, et notamment les produits de corrosion, ont des limites de solubilité dans le sodium liquide très faibles (inférieures à la ppm massique) à cette température.

Le montage expérimental développé pour cette étude a permis de réaliser les premières analyses directes et à distance du sodium liquide. Le tracé de droites d'étalonnage, aussi bien en LIBS qu'en LA-LIF, a été réalisé en utilisant la méthode des ajouts dosés afin de modifier de façon contrôlée la concentration en analyte dans les échantillons. Ces droites d'étalonnage ont permis de calculer les limites de détection des analytes modèles choisis. Afin de pouvoir discuter l'intérêt de ces techniques dans le cadre de l'application à la surveillance du caloporteur sodium des réacteurs à neutrons rapides, ces limites de détection ont été extrapolées aux éléments d'intérêt : les produits de corrosion, le carbone et les produits de fission. Pour cela, deux modèles ont été développés. Le premier permet d'estimer l'ordre de grandeur de l'intensité en LIBS de la raie d'un analyte par rapport à celle d'un élément de référence (dans notre cas, nous avons choisi le plomb). Le second modèle, très préliminaire, a pour objectif l'estimation de l'intensité du signal de fluorescence d'un élément en LA-LIF par rapport à son signal LIBS. Il permet d'estimer a priori l'intérêt de développer, plutôt qu'un montage de LIBS, un montage de LA-LIF nettement plus lourd et complexe de mise en œuvre.

Lors des campagnes de mesures réalisées pour le tracé des droites d'étalonnage, des dérives de l'intensité des spectres ont été identifiées. Ces dérives, qui se sont révélées dues à des variations de la pression dans le four et à des défauts du pointé du laser d'ablation, sont à l'origine de bruits qui pénalisent la linéarité des droites d'étalonnage tracées, et donc les limites de détection calculées. Des solutions techniques ont été mises en place ou proposées pour corriger ces dérives. Cependant, afin de pouvoir exploiter les données enregistrées avant les modifications du montage expérimental, un traitement des données s'est avéré nécessaire. Trois méthodes ont été envisagées : la soustraction du fond sous la raie à l'intensité brute de cette dernière (qui permet d'obtenir le signal net de la raie), la normalisation de l'intensité brute de la raie par le fond continu, et une combinaison des deux opérations précédentes. Afin de déterminer a priori la méthode qui permet de corriger au mieux les dérives sur le signal analytique, une modélisation des bruits a été développée. Ses résultats ont été comparés aux résultats expérimentaux. Le bon accord entre ces différents résultats a permis de valider le modèle. Il en ressort que l'opération permettant de corriger de la façon la plus efficace possible les dérives de l'intensité du signal consiste à calculer le signal net, puis à le normaliser par l'intensité du fond continu. Les droites d'étalonnage ont donc été tracées en utilisant le signal net normalisé.

Les limites de détection obtenues en LIBS dans le sodium liquide sont de 3 ppm massiques pour le plomb et l'indium et de 4 ppm massiques pour le thallium. Elles correspondent à une durée d'analyse de 3 minutes (accumulation de 4000 tirs laser).

Le modèle développé pour extrapoler l'intensité du signal LIBS d'un élément à un autre repose sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local et l'équation de Boltzmann. Les calculs ont nécessité l'estimation de la température du plasma au moment des mesures LIBS. Cette estimation a été réalisée grâce à la méthode des courbes de Boltzmann multi-élémentaires et a permis de déterminer que la température du plasma était pratiquement constante sur toute la durée de l'acquisition (6 μ s). Le modèle a

ainsi pu être appliqué à l'estimation théorique de l'intensité LIBS des raies de l'indium et du thallium par rapport à celle du plomb, et les résultats des calculs ont été comparés aux résultats expérimentaux. Le bon accord obtenu a permis de valider le modèle qui a ensuite été utilisé pour extrapoler les résultats aux analytes d'intérêt. Les limites de détection de ces analytes ont ainsi été estimées. Le modèle permet de prédire des limites de détection de l'ordre de celle du plomb (quelques ppm massiques) pour les produits de corrosion, voire inférieures dans le cas du strontium (un produit de fission). En revanche, la limite de détection prédite dans le cas du carbone, qui est un élément peu sensible en LIBS, est plus élevée et reste supérieure à une dizaine de ppm massiques.

Les limites de détection obtenues en LA-LIF pour le plomb et le thallium dans le sodium liquide pour une durée d'analyse de 3 minutes (accumulation de 4000 tirs laser) sont de 220 ppb et 310 ppb respectivement. Cette technique d'analyse permet donc de gagner un facteur de l'ordre de 13 à 14 en termes de limites de détection par rapport à la LIBS dans les conditions optimales.

Afin de pouvoir extrapoler la sensibilité de la LA-LIF aux éléments d'intérêt pour l'application nucléaire, un modèle préliminaire a été développé. Il permet d'estimer, pour un analyte donné, l'intensité du signal de fluorescence par rapport à celui émis en LIBS. Ce modèle repose sur l'équation de Boltzmann ainsi que sur la population de niveaux excités par pompage laser. Un certain nombre d'hypothèses ont dû être faites afin de pouvoir appliquer le modèle au plomb et au thallium avant de comparer ces résultats avec les résultats expérimentaux. La correspondance est satisfaisante pour un modèle aussi simple. Cependant, il n'a pas pu être appliqué aux analytes d'intérêt en raison d'un manque de données expérimentales.

Ces premiers résultats nous permettent de déterminer les applications possibles de ces techniques d'analyse pour la surveillance de la qualité chimique du caloporteur dans les réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium. Le retour d'expérience de Phénix et Superphénix nous permet de connaître les concentrations de certains éléments observés dans le caloporteur pendant le fonctionnement normal du réacteur. Ainsi, les concentrations, mesurées après dissolution totale, des produits de corrosion (fer, chrome, nickel, manganèse...) sont de l'ordre de la ppm massique ou inférieures, la concentration maximale en oxygène admissible dans le caloporteur est de 3 ppm massiques et enfin, afin de pouvoir détecter une rupture de gaine au stade le plus précoce possible, les limites de détection de la technique utilisée doivent être sub-ppb. Il est donc clair que la détection des ruptures de gaine ne pourra pas être réalisée en LIBS ou en LA-LIF. Cependant, ces techniques permettront la détection et la quantification des produits de corrosion dans le caloporteur, ainsi que le suivi d'éventuelles dérives de leurs concentrations.

Par ailleurs, si la LA-LIF est plus sensible que la LIBS, elle est néanmoins moins robuste. En effet, elle nécessite l'utilisation de deux lasers, dont il faut assurer la stabilité de l'alignement. De plus, le réglage du laser accordable (un O.P.O dans notre cas) est très délicat et contraignant. En LIBS, en revanche, un seul laser impulsif non accordable est nécessaire. La technique présente de plus l'avantage d'être multi-élémentaire.

En environnement nucléaire, considérant deux techniques de sensibilité identique, il semble pertinent de choisir d'implanter la plus simple. Dans notre cas, la sensibilité de la LIBS est moins bonne que celle de la LA-LIF, mais il est possible de l'améliorer

en augmentant le nombre d'accumulation des tirs laser (en augmentant la durée de l'acquisition ou en utilisant un laser haute cadence) et en améliorant le contrôle des sources de dérive du signal (pression, pointé des faisceaux laser, énergie des impulsions...) grâce à une instrumentation robuste. L'augmentation de l'éclairement du laser d'ablation est également une piste intéressante, et une étude devra être menée pour déterminer de façon quantitative quels gains pourront être obtenus. La LIBS est donc un choix pertinent.

D'autres travaux doivent être réalisés avant de pouvoir implanter la technique dans un réacteur nucléaire à neutrons rapides et refroidi au sodium. En effet, les produits de corrosion que l'on cherche à détecter ont des limites de solubilité basses dans le sodium liquide (inférieure à la ppm massique à 550 °C, qui est la température du caloporteur dans le réacteur). Or, s'ils ne sont pas dissous dans le caloporteur, leur forme chimique (oxydes, hydrures, carbures ?) et physique (particules en suspension, précipités ?) sont mal connues et devront être étudiées. En effet, les techniques de spectroscopie d'émission optique par ablation laser ne permettent de détecter que les éléments solubles, ou les petites particules en suspension dans l'échantillon, réparties de façon homogène dans le volume de sodium sondé par la mesure. Dans le cas de particules de taille micrométrique, il sera nécessaire de mettre en place une approche différente, par exemple inspirée de l'analyse d'aérosols par LIBS. Par ailleurs, dans cette étude les expériences ont été menées à 150 °C afin d'éviter le problème de la présence de vapeurs opaques de sodium qui se forment au-dessus de l'échantillon lorsque sa température dépasse 250 °C. Ces vapeurs sont rédhibitoires lors d'analyses par spectrométrie optique. Le développement de sondes à immersion est envisagé pour répondre à cette problématique. Un système adapté à l'environnement nucléaire et au milieu sodium devra donc être mis au point et caractérisé.

Il serait également très intéressant d'améliorer la précision des modèles développés dans cette étude pour l'extrapolation des performances d'un élément à un autre en LIBS, et de la LIBS à la LA-LIF pour un même élément. Dans ce dernier cas, cette amélioration passe par le développement d'une méthode pour calculer la température de la vapeur atomique, ainsi que sa densité, au moment où elle est sondée par l'impulsion d'excitation. L'amélioration de la précision sur la mesure de la température du plasma au moment des acquisitions LIBS serait également intéressante. Elle pourrait passer par le tracé de courbes de Boltzmann multi-élémentaires sur une plus grande gamme de valeurs de l'énergie, c'est-à-dire en travaillant avec d'autres analytes. Une autre possibilité est l'utilisation d'une méthode différente, telle que celle du calcul du rapport signal sur fond dont l'application représente un défi en raison de la nécessité d'utiliser certains paramètres qui sont aujourd'hui inconnus.

Bibliographie

- [1] Ronald A. Knief. *Nuclear Enegineering : Theory and Technology of Commercial Nuclear Power*. Hemisphere Publishing Corporation, 1992.
- [2] John Graham. *Nuclear Science and Technology : Fast Reactor Safety*. Academic Press, 1971.
- [3] D.J. Hayes. Instrumentation for liquid sodium in nuclear reactors. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 7 :69–75, 1974.
- [4] Alan E. Waltar and Albert B. Reynolds. *Fast Breeder Reactors*. Pergamon Press, 1981.
- [5] M. Sivaramakrishna, C. Upadhyay, C.P. Nagaraj, and K. Madhusoodanan. Online embedded intregrated scanning system for identifying failed fuel sub-assemblies in fast reactor. *Nuclear Engineering And Design*, 241 :2604 – 2613, 2011.
- [6] P. Autin. Historique des prélèvements et analyses du sodium primaire depuis la mise en exploitation de Phénix. *Note Physique CEA*, PA 100 XG 92570, 2005.
- [7] P. Stchur, K. X. Yang, X. D. Hou, T. Sun, and R. G. Michel. Laser excited atomic fluorescence spectrometry - a review. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 56(9) :1565–1592, September 2001.
- [8] H. Loudyi, K. Rifai, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker, and M. Sabsabi. Improving laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) performance for iron and lead determination in aqueous solutions with laser-induced fluorescence (LIF). *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(10) :1421–1428, 2009.
- [9] Detalle V. St-Onge L. and Sabsabi M. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd : YAG laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 57(1) :121–135, January 2002.
- [10] Christian Goueguel, Stephane Laville, Francois Vidal, Mohamed Chaker, and Mohamad Sabsabi. Resonant laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of lead traces in copper alloys. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12) :2452–2460, 2011.
- [11] C. Goueguel, S. Laville, F. Vidal, M. Sabsabi, and M. Chaker. Investigation of resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of aluminium alloys. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(5) :635–644, 2010.
- [12] S. K. Ho and N. H. Cheung. Minimally destructive and multi-element analysis of aluminium alloys by ArF laser-induced atomic emissions. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(3) :292–297, 2007.
- [13] Andor Technology. *Scientific Digital Camera Solution*. Andor Technology, 2006.

- [14] A. De Giacomo, R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, and A. Santagata. The role of continuum radiation in laser induced plasma spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 65(5) :385–394, May 2010.
- [15] NIST, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/periodictable.htm>, 2008.
- [16] H. H. Telle, D. C. S. Beddows, G. W. Morris, and O. Samek. Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples : the combination of laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 56(6) :947–960, June 2001.
- [17] Kurucs atomic spectra database, <http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>.
- [18] F. Gauche and J. Rouault. French SFR R & D program and Design Activities for SFR Prototype ASTRID. *Energy Procedia*, 7 :314–316, 2011.
- [19] Anthony V. Nero. *A Guidebook To Nuclear Reactors*. University of California Press, 1979.
- [20] G. L. Fiorini and A. Vasile. European Commission-7th Framework Programme The Collaborative Project on European Sodium Fast Reactor (CP ESFR). *Nuclear Engineering And Design*, 241(9) :Czech Presidency European Union, September 2011.
- [21] D. Gorse-Pomonti and V. Russier. Liquid metals for nuclear applications. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 353(32-40) :3600–3614, October 2007.
- [22] A. Camplani and A. Zambelli. Advanced Nuclear-Power Stations - Superphenix And Fast-Breeder Reactors. *Endeavour*, 10(3) :132–138, 1986.
- [23] M. R. Hobdell and C. A. Smith. Electrochemical techniques for monitoring dissolved carbon, hydrogen and oxygen in liquid-sodium. *Journal Of Nuclear Materials*, 110(2-3) :125–139, 1982.
- [24] B. Longson and A. W. Thorley. Solubility of carbon in sodium. *Journal Of Applied Chemistry Of The Ussr*, 20(12) :372–392, 1970.
- [25] W. Thorley and M.R. Hobdell. Carbon in sodium : a review of work in the UK. *United Kingdom Atomic Energy Authority, Northern Division Report*, ND-R-943(R), 1984.
- [26] B. Tormos, P. Gaignebet, J. Bourrel, J. Lambert, and J. Desreumaux. Analyse de deux prélèvements de sodium primaire de SuperPhénix effectués par TASTENA en juillet 1990. *Note Technique CEA*, NT-STML-LEPE-90/197-SPX, 1990.
- [27] H. Yamamoto, M. Murase, I. Sumida, and K. Kotani. Measurement of impurity concentration in sodium by automatic plugging indicator. *Journal Of Nuclear Science And Technology*, 14(6) :452–456, 1977.
- [28] American Nuclear Society. *International conference on liquid metal technology in energy production*. American Nuclear Society, May 1976.
- [29] J-L. Courouau. *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies. (Chapter 4)*, volume NEA/OECD. IAEA, Vienna, Austria, 2007.
- [30] Société Française d'Énergie Nucléaire. *Liquid Metal Engineering*, 1988.

- [31] G. J. Licina, D. R. Springer, and P. Roy. Steam-generator leak detection in liquid-metal fast breeder-reactors by chemical methods. *Nuclear Technology*, 65(1) :92–101, 1984.
- [32] R. G. Taylor and R. Thompson. Testing and performance of electrolytic oxygen meters for use in liquid-sodium. *Journal Of Nuclear Materials*, 115(1) :25–38, 1983.
- [33] *International Working Group on Fast Reactors : Specialists' Meeting on Fast Reactor Cover Gas Purification*. IAEA, Vienna, Austria, September 1987.
- [34] J-P. Jeannot, T. Gnanasekaran, C. Latge, R. Sridharan, L. Martin, R. Ganesan, J.M. Augem, Courouau J.-L., and G. Gobillot. In-sodium hydrogen detection in the Phenix fast reactor steam generator : a comparison between two detection methods (May 2009). *ANNIMA International Conference*, 2009.
- [35] R. Sridharan, K. H. Mahendran, S. Nagaraj, T. Gnanasekaran, and G. Periaswami. An electrochemical hydrogen meter for measuring hydrogen in sodium using a ternary electrolyte mixture. *Journal Of Nuclear Materials*, 312(1) :10–15, January 2003.
- [36] J.M. Dahlke, editor. *Second International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production*. American Nuclear Society, April 1980.
- [37] IAEA. Fission and corrosion product behavior in liquid metal fast breeder reactors (LMFBRs). *IAEA-TECDOC*, 687, 1993.
- [38] Brian R. T. Frost. *Nuclear fuel elements*. Pergamon Press, 1982.
- [39] D. Doizi, A. Pailloux, C. Maury, J.B. Sirven, V. Dauvois, J.L. Roujou, C.D. Rosset, and J.M. Hartmann. Optical on line techniques for nuclear applications. In *Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA), 2011 2nd International Conference on*, pages 1–6, 2011.
- [40] A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, S. Lawson, C. P. Evans, and J. Wright. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 56(6) :821–830, June 2001.
- [41] Jean-Baptiste Sirven, Agnes Pailloux, Yacine M'Baye, Nadine Coulon, Thierry Alpettaz, and Stephane Gosse. Towards the determination of the geographical origin of yellow cake samples by laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(4) :451–459, 2009.
- [42] W. T. Y. Mohamed. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera. *Optics And Laser Technology*, 40(1) :30–38, February 2008.
- [43] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, and E. B. Vadas. Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis*, 36(2) :277–284, October 2004.
- [44] G. Gallou, J. B. Sirven, C. Dutouquet, O. Le Bihan, and E. Frejafon. Aerosols Analysis by LIBS for Monitoring of Air Pollution by Industrial Sources. *Aerosol Science And Technology*, 45(8) :918–926, 2011.
- [45] A.W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2008.

- [46] D. A. Cremers and L. J. Radziemski. *Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Son Ltd (England), 2006.
- [47] G. M. Hale and M. R. Querry. Optical-constants of water in 200-nm to 200-mum wavelength region. *Applied Optics*, 12(3) :555–563, 1973.
- [48] Guillaume Clair and Daniel L’Hermite. 1D modelling of nanosecond laser ablation of copper samples in argon at P=1 atm with a wavelength of 532 nm. *Journal Of Applied Physics*, 110(8) :083307, October 2011.
- [49] J. B. Sirven, P. Mauchien, and B. Salle. Analytical optimization of some parameters of a laser-induced breakdown spectroscopy experiment. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 63(10) :1077–1084, October 2008.
- [50] L. A. Emmert, R. C. Chinni, D. A. Cremers, C. R. Jones, and W. Rudolph. Comparative study of femtosecond and nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy of depleted uranium. *Applied Optics*, 50(3) :313–317, January 2011.
- [51] S. Sreedhar, M. A. Kumar, G. M. Kumar, P. P. Kiran, S. P. Tewari, and S. V. Rao. Laser Induced Breakdown Spectroscopy of RDX and HMX with nanosecond, picosecond, and femtosecond pulses. volume 7665, page 76650T. Spie-Int Soc Optical Engineering, 2010.
- [52] S. V. Rao, S. Sreedhar, M. A. Kumar, P. P. Kiran, S. P. Tewari, and G. M. Kumar. Laser induced breakdown spectroscopy of high energy materials using nanosecond, picosecond, and femtosecond pulses : Challenges and opportunities. volume 8173, page 81731A. Spie-Int Soc Optical Engineering, 2011.
- [53] Ivéa, www.ivea-solution.com.
- [54] Ocean optics, www.oceanoptics.com.
- [55] Anglia intruments ltd, www.angliainst.co.uk.
- [56] Applied spectra, www.appliedspectra.com.
- [57] M. A. Gondal and T. Hussain. Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy. *Talanta*, 71(1) :73–80, January 2007.
- [58] B. Le Drogoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthelemy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal, and Y. von Kaenel. Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 56(6) :987–1002, June 2001.
- [59] L. M. Berman and P. J. Wolf. Laser-induced breakdown spectroscopy of liquids : Aqueous solutions of nickel and chlorinated hydrocarbons. *Applied Spectroscopy*, 52(3) :438–443, March 1998.
- [60] M. Mueller, I. B. Gornushkin, S. Florek, D. Mory, and U. Panne. Approach to detection in laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 79(12) :4419–4426, June 2007.
- [61] G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, and E. Tognoni. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique. *Applied Spectroscopy*, 51(8) :1102–1105, August 1997.
- [62] L. Martinelli, F. Vanneroy, J. C. D. Rosado, D. L’Hermite, and M. Tabarant. Nickel solubility limit in liquid lead-bismuth eutectic. *Journal Of Nuclear Materials*, 400(3) :232–239, May 2010.

- [63] A. K. Rai, F. Y. Yueh, and J. P. Singh. Laser-induced breakdown spectroscopy of, molten aluminum alloy. *Applied Optics*, 42(12) :2078–2084, April 2003.
- [64] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Monch, L. Peter, and V. Sturm. Laser-induced breakdown spectrometry - applications for production control and quality assurance in the steel industry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 56(6) :637–649, June 2001.
- [65] R. M. Measures and H. S. Kwong. Tablaser - trace (element) analyzer based on laser ablation and selectively excited radiation. *Applied Optics*, 18(3) :281–286, 1979.
- [66] I. B. Gornushkin, S. A. Baker, B. W. Smith, and J. D. Winefordner. Determination of lead in metallic reference materials by laser ablation combined with laser excited atomic fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 52(11) :1653–1662, September 1997.
- [67] F. Hilbk-Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H. Falk, and C. Becker. Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 56(6) :933–945, June 2001.
- [68] Y. Godwal, S. L. Lui, M. T. Taschuk, Y. Tsui, and R. Fedosejevs. Determination of lead in water using laser ablation-laser induced fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 62(12) :1443–1447, December 2007.
- [69] S. Laville, C. Goueguel, H. Loudyi, F. Vidal, M. Chaker, and M. Sabsabi. Laser-induced fluorescence detection of lead atoms in a laser-induced plasma : An experimental analytical optimization study. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 64(4) :347–353, April 2009.
- [70] R. E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, G. A. Petrucci, P. Cavalli, and N. Omenetto. On-line and in-situ detection of lead aerosols by plasma-spectroscopy and laser-excited atomic fluorescence spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 346(1) :37–48, June 1997.
- [71] M. Autin. *Caractérisation par spectroscopie d'émission et de fluorescence d'un plasma produit par ablation laser à pression atmosphérique. Application à l'analyse élémentaire dans les solides*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, 1990.
- [72] N. Omenetto. *Analytical Laser Spectroscopy*. Wiley-Interscience, 1979.
- [73] S. L. Lui, Y. Godwal, M. T. Taschuk, Y. Y. Tsui, and R. Fedosejevs. Detection of lead in water using laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence. *Analytical Chemistry*, 80(6) :1995–2000, March 2008.
- [74] X. K. Shen and Y. F. Lu. Detection of uranium in solids by using laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence. *Applied Optics*, 47(11) :1810–1815, April 2008.
- [75] E.H. Piepmeie and H.V. Malmstad. Q-Switched Laser Energy Absorption In Plume Of An Aluminum Alloy. *Analytical Chemistry*, 41(6) :700–707, 1969.
- [76] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J. L. Lacour, D. L'Hermite, and J. Dubessy. Main parameters influencing the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the collinear beam geometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 60(6) :792–804, July 2005.

- [77] V. Piscitelli, M. A. Martinez, A. J. Fernandez, J. J. Gonzalez, X. L. Mao, and R. E. Russo. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy : Experimental study of lead emission intensity dependence on the wavelengths and sample matrix. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 64(2) :147–154, February 2009.
- [78] V. S. Burakov, N. V. Tarasenko, M. I. Nedelko, V. A. Kononov, N. N. Vasilev, and S. N. Isakov. Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 64(2) :141–146, February 2009.
- [79] A. Bogaerts, Z. Chen, and D. Autrique. Double pulse laser ablation and laser induced breakdown spectroscopy : A modeling investigation. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 63(7) :746–754, July 2008.
- [80] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, D. Bruno, R. Gaudiuso, and O. De Pascale. Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 63(7) :805–816, July 2008.
- [81] J. Scaffidi, S. M. Angel, and D. A. Cremers. Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS. *Analytical Chemistry*, 78(1) :24–32, January 2006.
- [82] Sabsabi M. St-Onge L. and Cielo P. Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 53(3) :407–415, March 1998.
- [83] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, and J. Dubessy. Applications of the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in the collinear beam geometry to the elemental analysis of different materials. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 61(2) :210–219, February 2006.
- [84] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J. L. Lacour, D. L’Hermite, and J. Dubessy. Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 59(7) :975–986, July 2004.
- [85] D. N. Stratis, K. L. Eland, and S. M. Angel. Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission. *Applied Spectroscopy*, 54(9) :1270–1274, September 2000.
- [86] D. N. Stratis, K. L. Eland, and S. M. Angel. Effect of pulse delay time on a pre-ablation dual-pulse LIBS plasma. *Applied Spectroscopy*, 55(10) :1297–1303, October 2001.
- [87] J. H. Kwak, C. Lenth, C. Salb, E. J. Ko, K. W. Kim, and K. Park. Quantitative analysis of arsenic in mine tailing soils using double pulse-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 64(10) :1105–1110, October 2009.
- [88] D. Cleveland, P. Stchur, X. D. Hou, K. X. Yang, J. Zhou, and R. G. Michel. Resonant laser ablation of metals detected by atomic emission in a microwave plasma and by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 59(12) :1427–1444, December 2005.
- [89] C. G. Gill, T. M. Allen, J. E. Anderson, T. N. Taylor, P. B. Kelly, and N. S. Nogar. Low-power resonant laser ablation of copper. *Applied Optics*, 35(12) :2069–2082, April 1996.

- [90] D. Cleveland, P. Stchur, and R. G. Michel. Effect of background gas, sample angle and laser polarization on the enhancement effect of resonant laser ablation. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(7) :745–753, 2007.
- [91] D. Cleveland, G. Robert, and R. G. Michel. Quantitative analysis by resonant laser ablation with optical emission detection : resonant laser induced breakdown spectroscopy. *Microchemical Journal*, 2010.
- [92] S. Y. Chan and N. H. Cheung. Analysis of solids by laser ablation and resonance-enhanced laser-induced plasma spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 72(9) :2087–2092, May 2000.
- [93] S. L. Lui and N. H. Cheung. Resonance-enhanced laser-induced plasma spectroscopy for sensitive elemental analysis : Elucidation of enhancement mechanisms. *Applied Physics Letters*, 81(27) :5114–5116, December 2002.
- [94] W. L. Yip and N. H. Cheung. Analysis of aluminum alloys by resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy : How the beam profile of the ablation laser and the energy of the dye laser affect analytical performance. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 64(4) :315–322, April 2009.
- [95] S. K. Ho and N. H. Cheung. Sub-part-per-billion analysis of aqueous lead colloids by ArF laser induced atomic fluorescence. *Analytical Chemistry*, 77(1) :193–199, January 2005.
- [96] S. K. Ho and N. H. Cheung. Sensitive elemental analysis by ArF laser-induced fluorescence of laser ablation plumes : Elucidation of the fluorescence mechanism. *Applied Physics Letters*, 87(26) :264104, December 2005.
- [97] S. K. Lau and N. H. Cheung. Minimally destructive and multi-element analysis of steel alloys by argon fluoride laser-induced plume emissions. *Applied Spectroscopy*, 63(7) :835–838, July 2009.
- [98] C. Geertsen, J. L. Lacour, P. Mauchien, and L. Pierrard. Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminium samples. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 51(11) :1403–1416, September 1996.
- [99] M. Sabsabi and P. Cielo. Quantitative-analysis of aluminum-alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization. *Applied Spectroscopy*, 49(4) :499–507, April 1995.
- [100] B. Le Drogoff, M. Chaker, J. Margot, M. Sabsabi, P. Barthelemy, T. W. Johnston, S. Laville, and F. Vidal. Influence of the laser pulse duration on spectrochemical analysis of solids by laser-induced plasma spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 58(1) :122–129, January 2004.
- [101] L. Paksy, B. Nemet, A. Lengyel, L. Kozma, and J. Czekkel. Production control of metal alloys by laser spectroscopy of the molten metals .1. Preliminary investigations. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 51(2) :279–290, January 1996.
- [102] H. U. Borgstedt and C. K. Mathews. *Applied Chemistry of the Alkali Metals*. Plenum Press, New York, 1987.
- [103] R. G. Joklik and J. W. Daily. Two-line atomic fluorescence temperature measurement in flames : an experimental study. *Applied Optics*, 21 :4158–4162, 1982.

- [104] G. L. Long and J. D. Winefordner. Limit of detection. *Analytical Chemistry*, 55(7) :A712–A724, 1983.
- [105] L. A. Currie. Detection and quantification limits : origins and historical overview. *Analytica Chimica Acta*, 391(2) :127–134, May 1999.
- [106] Jean-Michel Mermet. Limit of quantitation in atomic spectrometry : An unambiguous concept ? *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 63(2) :166–182, February 2008.
- [107] L. H. Keith, W. Crummett, J. Deegan, R. A. Libby, J. K. Taylor, and G. Wentler. Principles of environmental-analysis. *Analytical Chemistry*, 55(14) :2210–2218, 1983.
- [108] J. Poirier. Estimateurs et tests d’hypothèses. *Les Techniques de l’Ingénieur*, R-250, 1992.
- [109] A. Hubaux and G. Vos. Decision and detection limits for linear calibration curves. *Analytical Chemistry*, 42(8) :849–855, 1970.
- [110] S. Yalcin, Y. Y. Tsui, and R. Fedosejevs. Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(10) :1295–1301, 2004.
- [111] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, and A. De Giacomo. Laser-induced plasma expansion : theoretical and experimental aspects. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 59(3) :271–289, March 2004.
- [112] L. Z. Li, Z. Wang, T. B. Yuan, Z. Y. Hou, Z. Li, and W. D. Ni. A simplified spectrum standardization method for laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(11) :2274–2280, 2011.
- [113] Wangbao Yin, Lei Zhang, Lei Dong, WeiGuang Ma, and Suotang Jia. Design of a laser-induced breakdown spectroscopy system for on-line quality analysis of pulverized coal in power plants. *Applied Spectroscopy*, 63(8) :865–72, 2009.
- [114] H. R. Griem. *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1997.
- [115] H. Lochte-Holtgreven. *Plasma Diagnostics*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1968.
- [116] G. J. Bastiaans and R. A. Mangold. The calculation of electron density and temperature in ar spectroscopic plasmas from continuum and line spectra. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 40 :885–892, 1985.
- [117] A. Sola, M. D. Calzada, and A. Gamero. On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron-temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge. *Journal Of Physics D-Applied Physics*, 28(6) :1099–1110, June 1995.
- [118] H. C. Liu, X. L. Mao, J. H. Yoo, and R. E. Russo. Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 54(11) :1607–1624, November 1999.
- [119] P. Yeates. Biberman ‘free-bound’ continuum correction factor approximation for line-to-continuum temperature diagnostic of aluminium laser plasma. *Journal Of Physics B-Atomic Molecular And Optical Physics*, 44(7) :075002, April 2011.

- [120] Norbert S. Schulz. *From dust to stars : studies of the formation and early evolution of stars*. Praxis Publishing Ltd, Chichester, U.K., 2005.
- [121] L. M. Biberman and K. N. Norman, G. E. and Ul'yanov. The photoionisation of excited complex atoms and ions. *Soviet Astronomy*, 6 :77–83, 1962.
- [122] T. Moscicki, J. Hoffman, and Z. Szymanski. Emission coefficients of low temperature thermal iron plasma. *Czechoslovak Journal Of Physics*, 54 :C677–C682, 2004.
- [123] N. S. Nahar. Atomic data for the iron project. *Astronomy and Astrophysics*, 293 :967–977, 1995.
- [124] M. A. Bautista and A. K. F'radhan. Photoionization of neutral iron. *Journal of Physics, Part B. Atomic, Molecular and Optical Physics*, 28 :L173–L179, 1995.
- [125] M. A. Bautista. Atomic data from the IRON Project. 20. Photoionization cross sections and oscillator strengths for Fe I. *Astronomy and Astrophysics, Supplement Series*, 122 :167–176, 1997.
- [126] L. M. Biberman and G. E. Norman. Continuous spectra of atomic gases and plasma. *Soviet Physics Uspekhi-Ussr*, 10(1) :52–90, 1967.
- [127] N. Omenetto, P. Benetti, and G. Rossi. Flame temperature measurements by means of atomic fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, B 27(10) :453–461, 1972.
- [128] G. Zizak, J. D. Bradshaw, and J. D. Winefordner. Thermally assisted fluorescence - a new technique for local flame temperature-measurement. *Applied Spectroscopy*, 35(1) :59–66, 1981.
- [129] J. D. Bradshaw, N. Omenetto, G. Zizak, J. N. Bower, and J. D. Winefordner. Five Laser-Excited Fluorescence Methods For Measuring Spatial Flame Temperatures .1. Theoretical Basis. *Applied Optics*, 19(16) :2709–2716, 1980.
- [130] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy : Basic Concepts and Instrumentation*. Springer, 3rd edition, 2002.
- [131] J. A. Aguilera and C. Aragon. Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 62(4) :378–385, April 2007.
- [132] C. Aragon and J. A. Aguilera. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy : A review of experiments and methods. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 63(9) :893–916, September 2008.
- [133] G. Zizak, J. D. Bradshaw, and J. D. Winefordner. Rate-equation solution for the temporal behavior of a 3-level system. *Applied Optics*, 19(21) :3631–3639, 1980.
- [134] N. Omenetto and G. Rossi. Some observations on direct line fluorescence of thallium indium and gallium. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, B 24(2) :95–102, 1969.
- [135] A. Petit. Constantes des spectres atomiques. *Les Techniques de l'Ingénieur*, K1000 :1–34, 1997.
- [136] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, and D. Hong. Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption. *Journal Of Applied Physics*, 83(2) :691–696, January 1998.
- [137] B. Cagnac and J.-P. Faroux. *Lasers - Interaction lumière-atomes*. 2002.

Résumé

Dans le cadre du projet de réacteur nucléaire à neutrons rapides et caloporteur sodium baptisé ASTRID, le CEA cherche à développer des techniques d'analyse innovantes afin de surveiller la pureté chimique du sodium liquide. L'objectif est de détecter des situations incidentelles telles que les ruptures de gaine, les fuites dans le générateur de vapeur ou dans les pompes du circuit primaire, et la corrosion accélérée, qui entraînent la contamination du caloporteur par certains éléments.

Les techniques d'analyse élémentaire basées sur l'ablation laser et la spectroscopie d'émission sont particulièrement adaptées à cette problématique, car elles permettent de réaliser des mesures directes et à distance de tout type d'échantillons. Parmi elles, la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) et l'ablation laser couplée à la fluorescence induite par laser (LA-LIF) ont été sélectionnées pour cette étude.

L'objectif de cette thèse est la détermination de la sensibilité de ces deux techniques pour la détection d'impuretés dans le sodium liquide. Les limites de détection de la LIBS et de la LA-LIF sont calculées pour des analytes modèles à partir du tracé de droites d'étalonnage. Elles sont respectivement de l'ordre de la ppm massique et de l'ordre de la centaine de ppb massiques. Ces résultats sont ensuite extrapolés théoriquement aux autres analytes d'intérêt.

Les résultats montrent la faisabilité de la détection et du suivi des concentrations des produits de corrosion des aciers dans le sodium liquide. Cependant, la LIBS est plus robuste et plus simple de mise en œuvre et serait par conséquent mieux adaptée à une implantation en centrale nucléaire.

Abstract

In the context of the project of sodium fast reactor ASTRID, CEA is currently developing new analytical techniques to monitor the chemical purity of liquid sodium. Indeed, incidental situations occurring in the reactor, such as fuel clad failures, leakages in the steam generator or in the coolant pumps, and accelerated corrosion, might release several elements in the sodium.

Analytical techniques based on laser ablation and emission spectroscopy are well suited for this application. They do not require any sample preparation, and can perform direct on-line analysis. Amongst them, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and Laser-Ablation coupled to Laser-Induced Fluorescence (LA-LIF) have been selected for this study.

The objective of this work was to characterize the sensitivity of those two techniques for the detection of impurities in liquid sodium. Their limits of detection were calculated for model analytes using calibration lines. Then results were theoretically extrapolated to other analytes of interest.

This study shows the feasibility of the detection of steel corrosion products in liquid sodium. However, the LIBS technique is more robust and easier to implement, and would therefore be more suited to nuclear conditions.