



HAL
open science

Détection des polluants métalliques particulières dans les liquides par la spectroscopie de plasma induit par laser

Cheikh Benoit Faye

► To cite this version:

Cheikh Benoit Faye. Détection des polluants métalliques particulières dans les liquides par la spectroscopie de plasma induit par laser. Chimie analytique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10099 . tel-01073923

HAL Id: tel-01073923

<https://theses.hal.science/tel-01073923v1>

Submitted on 10 Oct 2014

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.

N° d'ordre : 99 - 2014

Année 2014

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE ED 206

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : **Sciences de l'environnement**

Préparée et soutenue publiquement à l'INERIS (Institut National de l'EnviRonnement
industriel et des rISques)

Par

M. Cheikh-Benoit FAYE

**DETECTION DES POLLUANTS METALLIQUES PARTICULAIRES DANS LES LIQUIDES
PAR LA SPECTROSCOPIE DE PLASMA INDUIT PAR LASER**

Directrice de thèse : Mme Nicole DELEPINE-GILON

Encadrant de thèse : M. Christophe DUTOUQUET

Devant le jury composé de :

M. Jörg HERMANN	Directeur de recherche, CNRS	<i>Rapporteur</i>
M. Pascal FICHET	Ingénieur de recherche, CEA	<i>Rapporteur</i>
M. Pierre THOULOAT	Professeur, Université LYON I	<i>Examineur</i>
M. Daniel L'HERMITTE	Ingénieur de recherche, CEA	<i>Examineur</i>
Mme Nicole DELEPINE-GILON	Maître de Conférences, LYON I	<i>Examineur</i>
M. Christophe DUTOUQUET	Ingénieur de recherche, INERIS	<i>Examineur</i>

Ce travail a été financé dans la cadre du programme 190 suivant l'axe de recherche intitulé :
*Métrologie de l'environnement « **nouveaux polluants, nouveaux instruments** »*

Remerciements

Me voilà enfin à l'aboutissement de ce long parcours effectué à l'INERIS dans une ambiance professionnelle et aussi amicale. Je me dois d'être reconnaissant envers toutes les personnes croisées durant ces années de travail.

Tout d'abord, je tiens à apporter ma profonde gratitude à tous les membres du jury pour avoir eu la bienveillance de juger ce travail. Je remercie Mme Delepine-Gilon d'avoir dirigé cette thèse et de m'avoir permis de réaliser cette expérience. Je remercie également M. Hermann, M. Fichet, M. Thouloat et M. L'Hermitte pour leur disponibilité, leur attention et leurs remarques portées à la lecture de ce manuscrit.

Je tiens à remercier M. Olivier Aguerre-Chariol et l'ensemble de l'équipe pour m'avoir accueilli au sein de l'unité inNOVation pour la mesure (NOVA).

Je remercie très chaleureusement M. Christophe Dutouquet pour son encadrement assidu durant tout ce travail. Merci pour le soutien que tu m'as accordé, la confiance, les conseils sur le management du projet de thèse, l'autonomie sur les expériences et la préparation à la valorisation des résultats par des publications et par des communications aux congrès scientifiques.

Je remercie particulièrement M. Tanguy Amodeo pour son assistance scientifique et technique. Merci également de m'avoir fait découvrir une partie des côtes bretonnes et le festival interceltique de la ville de Lorient.

Je remercie vivement M. Emeric Frejafon pour son soutien, ses conseils et son encouragement durant ce travail.

Au cours ce travail, quelques collaborations ont été réalisées avec l'équipe particule de l'unité NOVA via M. Olivier Le-bihan et M. Aurélien Ustache que je tiens à remercier profondément. Merci également aux techniciens Mme Morgane Dalle, M. Laurent Meunier et M. Emmanuel Peyret pour tout le matériel prêté ainsi que les conseils sur les montages de génération de particules.

Toujours dans la continuité des collaborations, je suis très reconnaissant à Messieurs. Patrice Delalain et Nicolas Manier. Monsieur Patrice Delalain m'a donné accès à tous les instruments de mesure optique et granulométrique sur les particules. M. Nicolas Manier écotoxicologue de l'unité EXES m'a fourni des suspensions de titane afin de réaliser une étude de faisabilité de la LIBS dans la détection des polluants particuliers dans les liquides et d'en déduire les performances analytiques de la technique.

Un grand Merci à toutes les personnes que je vais citer car elles ont été très disponibles et réactives pour le prêt de matériel, de produits chimiques sans oublier leur bonne humeur quotidienne. Merci à Mesdames Faustina Fuvel, Cynthia Denize, Claudine Chatellier, Halina Kozdras, Noémie Nuttens, Nathalie Bocquet et Amandine Fievet. Merci à Messieurs Jérôme Beaumont, Hervé Adrien, Didier Granier, Jean-Pierre Blanquet, Sylvain Bailleul, Nicolas Chatellier et Nicolas Karoski.

Mes rayons de soleil dakarois ne m'ont vraiment pas manqué car j'ai retrouvé leurs substituts à travers l'humeur joviale et les sourires de Marie Veillot, de Cécile Levasseur et d'Aline Maréchal. Je vous remercie beaucoup ainsi que, Florence Gournet, Maéva Gagneux et Laurence Clermont.

En plus du cadre professionnel, l'INERIS a été pour moi un espace de partage et de discussions avec des personnes que je ne saurais oublier de remercier.

D'abord les gens du bâtiment 10 et 23, Mesdames Isaline Fraboulet, Eva Leoz, Jessica Queron, Caroline Marchand, Valérie Cauchy et Elise Hallemans ; Messieurs, Marc Durif, Vincent Fuvel, François Gautier, Fabrizio Botta, Sébastien Fable, Bruno Brouard-Foster, Fabrice Godefroy et Patrick Bodu. Merci pour les repas de Noël et autres réjouissances partagées.

Ensuite le club foot INERIS avec Fabio Morara, Robin Aujay, Alexandre Pery, Rémy Beaudouin, Frédéric Tognet, Arnaud Papin, Benjamin Piccini, Benoît Tribouilloy, etc. Je vous dis merci pour tous ces moments de détente sportive.

Puis la Chorale INERIS avec Marie Pierre Strub, Thibault Penelon, etc. Grâce à vous j'ai retrouvé le courage de rechanter et cela m'a fait un très grand plaisir de l'accomplir avec vous.

Enfin, tous les autres membres du personnel de l'INERIS que j'ai côtoyés au passage durant ces années. Merci à la direction scientifique, la direction des ressources humaines, les services généraux et la médecine du travail.

Je ne saurais finir ces remerciements sans témoigner de l'ambiance harmonieuse vécue avec la complicité de mes amis inérisiens. Mention spéciale à Mélanie Villeret, Marion Devilliers, Camille Blondel, Vanessa Monroy, Camille Meline, Damien Baudiffier, Pierre Huguier, Julien Caudeville, Etienne Terrenoire, Matthieu Lonjaret, Maxime Beauchamp, Neeraj Shandilya et Manoj Sonavane.

Je remercie du fond du cœur ma famille et mes amis pour leur affection et leur soutien durant toute la durée de mes études.

Bon courage aux autres doctorants de l'unité NOVA, Ghania Ounoughene, Marie Meyer, Neeraj Shandilya et Mohamed Boudhib. Que la force soit avec vous...

Table des matières

INTRODUCTION.....	17
CHAPITRE I	
Les polluants dans les liquides	19
I.1 Les métaux lourds	19
I.1.1 Définitions.....	19
I.1.2 Sources et exemples d'utilisation.....	21
I.1.2.1 Sources naturelles.....	21
I.1.2.2 Sources anthropiques.....	21
I.1.2.3 Quelques exemples d'utilisation.....	22
I.1.3 Toxicité des métaux lourds	24
I.1.3.1 Effets sur l'homme	24
I.1.3.2 Effets sur l'environnement	24
I.1.4 Rejets des métaux lourds dans l'eau	25
I.1.5 Réglementations et maîtrise des émissions.....	25
I.2 Quelques techniques de caractérisation physico-chimique des particules dans les liquides	27
I.2.1 Techniques de filtration/séparation	27
I.2.1.1 Filtration et ultrafiltration	27
I.2.1.2 Centrifugation et ultracentrifugation	27
I.2.1.4 Chromatographie.....	29
I.2.2 Techniques de mesure de la taille	29
I.2.2.1 Microscopie électronique MEB / MET / AFM.....	30
I.2.2.2 Spectroscopie par corrélation de photons (PCS : Photon Correlation Spectroscopy).....	30
I.2.3 Techniques de mesure de la masse et du nombre	31
I.2.3.1 Concentration en masse.....	31
I.2.3.2 Concentration en nombre	31
I.2.4 Techniques de mesure de la composition chimique par spectroscopie.....	31
I.2.4.1 L'ICP/OES et l'ICP/MS (Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry/Mass Spectrometry).....	31
I.2.4.2 La LIBD (Laser Induced Breakdown Detection) et la LIBS	31
CHAPITRE II	
La spectroscopie de plasma induit par laser.....	34
II.1 Généralités	34
II.1.1 Principe et avantages	34
II.1.2 Création et émission d'un plasma : mécanismes physiques	35
II.1.2.1 L'interaction laser/matière.....	35
a. Energie par impulsion et fréquence du laser.....	35
b. Durée d'impulsion du laser.....	36
c. Longueur d'onde du laser.....	36
d. Gaz ambiant	37
II.1.2.2 Création et émission du plasma.....	37
II.1.3 L'équilibre thermodynamique local.....	39
II.1.3.1 Principe	39
II.1.3.2 Intensité d'une raie d'émission.....	40

II.1.4	Analyse qualitative.....	41
II.1.4.1	Analyse des spectres.....	41
II.1.4.2	Phénomènes d'auto-absorption	42
II.1.5	Analyse quantitative.....	43
II.1.5.1	Droites d'étalonnage.....	44
II.1.5.2	Normalisation du signal	44
II.1.5.3	Effets de matrice.....	44
II.2	La LIBS et l'analyse des polluants métalliques particuliers dans les liquides	45
II.2.1	Modes d'échantillonnages de l'analyte liquide	46
II.2.1.1	Cuvette	46
II.2.1.2	Cuvette surface	46
II.2.1.3	Dépôt sur substrat	47
II.2.1.4	Jet liquide	47
II.2.2	Performances analytiques de l'analyse des particules dans les liquides	51
II.2.2.1	Différentiation fraction particulaire/fraction dissoute	51
II.2.2.2	Evolution linéaire de l'intensité LIBS en fonction des concentrations	51
II.2.2.3	Limites de détection.....	51
II.2.2.4	Limites de détection et de quantification comparées à la réglementation.....	52
II.2.2.5	Eléments caractéristiques des montages LIBS	53
CHAPITRE III		
	Dispositifs expérimentaux.....	56
III.1	Description du matériel utilisé	56
III.1.1	Cellule d'analyse : configuration jet liquide	56
III.1.2	Matériel utilisé pour l'analyse et le contrôle des suspensions	57
III.1.2.1	Le Microscope électronique environnemental à balayage.....	57
III.1.2.2	Le granulomètre par diffraction Laser	59
III.1.2.3	Le granulomètre par diffusion laser.....	61
III.1.3	Matériel utilisé pour la création et l'analyse du plasma	62
III.1.3.1	Sources laser.....	62
III.1.3.2	Eléments de collection du rayonnement du plasma	64
	a. Spectromètre	64
	b. Détecteur.....	65
III.1.4	Matériel utilisé pour la génération et le comptage d'aérosols	67
III.1.4.1	Nébuliseur	67
III.1.4.2	Sécheur (Membrane Nafion).....	68
III.1.4.3	Spectromètre APS.....	68
III.2	Dispositifs expérimentaux.....	70
III.2.1	Analyse des particules par LIBS : configuration jet liquide	70
III.2.1.1	Spectroscopie.....	70
III.2.1.2	Imagerie	72
III.2.2	Analyse des particules par LIBS : configuration aérosolisation	73

CHAPITRE IV

Analyse des particules dans l'eau par spectroscopie ou imagerie de plasma induit par laser	76
IV.1 Eléments d'optimisation du dispositif expérimental	76
IV.1.1 Choix et réglage de la fibre optique pour la collection de l'émission du plasma	76
IV.1.1.2 Optimisation de la collection de l'émission lumineuse du plasma par la fibre optique.....	78
IV.1.2 Influence du gaz de gainage sur l'intensité et la stabilité du plasma	79
IV.2 Détection de particules en suspension dans un jet liquide	85
IV.2.1 Création et contrôle des suspensions	85
IV.2.3.1 Réglages des paramètres d'acquisition temporels.....	91
IV.2.3.2 Fréquence d'échantillonnage des particules : algorithme de sélection des spectres positifs	92
a. Première étape de sélection	92
b. Deuxième étape de sélection.....	95
IV.2.3.3 Evolution du volume d'échantillonnage en fonction de l'énergie laser	96
IV.2.4 Estimation de la surface d'interaction laser/jet liquide	97
IV.2.5 Estimation de la profondeur échantillonnée dans le jet liquide	100
IV.2.6 Comparaison du volume d'échantillonnage avec un volume maximum possible d'échantillonnage.....	101
IV.2.6.1 Evaluation théorique	101
IV.2.6.2 Evaluation par imagerie LIBD	101
IV.3 Etude du signal de particules en suspension dans un jet liquide.....	103
IV.3.1 Evolution du signal avec la taille des particules	103
IV.3.2 Evolution du rapport signal sur bruit en fonction de l'énergie du laser.....	104
IV.4 Effets de la longueur d'onde laser sur l'échantillonnage des particules dans le jet liquide.....	106
IV.4.1 Echantillonnage des particules fonction des fluences laser ultra-violet et visible	106
IV.4.1.1 Contrôle de la surface d'interaction.....	106
IV.4.1.2 Ajustement des paramètres temporels.....	107
IV.4.1.3 Evolution du volume d'échantillonnage	108
IV.4.2 Etude du signal des particules fonction de la fluence pour les longueurs d'onde 266 et 532 nm.....	109
IV.4.2.1 Evolution de l'intensité de la raie du calcium.....	109
IV.4.2.2 Evolution du SNR	111
IV.4.3 Imagerie plasma fonction de la fluence et de la longueur d'onde laser	112
IV.4.3.1 Taille et morphologie du plasma	112
IV.4.3.2 Imagerie spectrale : répartition de la matière vaporisée.....	114
IV.5 Evaluation d'une limite de détection sur le titane	116
IV.5.1 Identification de la raie du titane et optimisation des paramètres temporels.....	117
IV.5.2 Droites d'étalonnage et limites de détection du titane	120

CHAPITRE V

Etude comparative de modes d'échantillonnage des particules dans les liquides.....	124
V.1	Caractérisation et optimisation de la génération d'aérosols 124
V.1.1	Efficacité de séchage de la membrane Nafion 124
V.1.2	Efficacité de génération du nébuliseur PALAS..... 126
V.1.3	Optimisation des paramètres temporels pour l'analyse LIBS des aérosols..... 127
V.2	Echantillonnage des particules en mode jet liquide et en mode aérosol..... 130
V.2.1	Probabilité d'échantillonnage 130
V.2.2	Probabilité d'échantillonner une particule dans le jet liquide et l'aérosol 131
V.2.3	Variation du rapport signal sur bruit 133
V.3	Droites d'étalonnage..... 134
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	136
BIBLIOGRAPHIE.....	140
ANNEXES.....	146

Abréviations

Introduction

CE	: Communauté Européenne
DCE	: Directive Cadre sur l'Eau
NOAA	: Nano-Objects leurs Aggregats et leurs Agglomerats
NOVA	: InNOVAtion pour la mesure
DRC	: Direction des Risques Chroniques
INERIS	: Institut National de l'EnviRonnement industriel et des rISques
CEA	: Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CNRS	: Centre National de la Recherche Scientifique
CILAS	: Compagnie Industriel des LASers
LIBS	: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Chapitre I

ETM	: Eléments de Traces Métalliques
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
MEDDE	: Ministère de l'Environnement, du Développement Durable et de l'Ecologie
WGC	: World Gold Council
UE	: Union Européenne
NQE	: Normes de Qualité Environnementale
FFF	: Field Flow Fractionation
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage
MET	: Microscopie Electronique à Transmission
EDX	: Energy Dispersive X-ray
AFM	: Atomic Force Microscopy
PCS	: Photon Correlation Spectroscopy
ICP/OES	: Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry
ICP/MS	: Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry
LIBD	: Laser-Induced Breakdown Detection
TEM ₀₀	: Fundamental Transverse Electromagnetic Mode

Chapitre II

UV	: Ultraviolet
IR	: Infrarouge
VIS	: Visible
J/cm ²	: Joule par centimètre carré

GW/cm ²	: Gigawatt par centimètre carré
L _{opt}	: Profondeur de pénétration optique
L _{th}	: Profondeur de pénétration thermique
N _e	: Densité électronique
T	: Température plasma
ET	: Equilibre thermodynamique
ETL	: Equilibre thermodynamique locale
IUPAC	: International Union of Pure Applied Chemistry
RSD	: Relative Standard Deviation

Chapitre III

ESEM	: Environmental scanning electron microscopy
EDX	: Energy Dispersive X-ray spectrometry
LASER	: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
CCD	: Charge-Coupled Device
iCCD	: intensified Charge-Coupled Device
MCP	: Microchannel Plate
APS	: Aerodynamic Particle Size Spectrometer

Chapitre IV

Lpm	: Litre par minute
PSR	: Particle Sampling Rate
V _e	: Volume d'échantillonnage
h	: Profondeur de liquide échantillonné dans le jet
L	: Epaisseur du jet liquide
MV _e	: Volume maximum possible d'échantillonnage
V _{LIBD}	: Volume d'échantillonnage en configuration LIBD
SNR	: Signal to Noise Ratio ou rapport signal sur bruit
L _D	: Limite de détection
BET	: Brunauer – Emmet – Teller
NPs	: Nanoparticules

Chapitre IV

HR	: Humidité relative
----	---------------------

Figures

Figure I 1 : Extrait du rapport de Miquel [8] illustrant les métaux lourds dans le tableau de Mendeleïev.....	20
Figure I 2 : Inventaire des principaux rejets d'origine industrielle [9] 1: sidérurgie et métallurgie, 2: chimie, 3: industries minérales, 4: industries extractives.....	22
Figure I 3 : Extrait de M. Schimpf [20] illustrant le principe du fractionnement par couplage flux/force.....	29
Figure I 4 : Extrait de l'article de Bundschuh et al. [22] illustrant les lignes d'irradiance laser dans un plan perpendiculaire à la surface de la lentille de focalisation.....	32
Figure I 5 : Extrait de l'article de Bundschuh et al. [22] représentant différents claquages laser selon les tailles des particules	33
Figure II 1 : Schéma d'un montage expérimental standard LIBS.....	35
Figure II 2 : Emission de différentes espèces du plasma. t_g représente le délai entre l'impulsion laser et l'ouverture de la fenêtre d'acquisition du signal, Δt_g la durée d'acquisition du signal.....	41
Figure II 3 : Spectre LIBS issu de l'analyse d'un échantillon d'eau, tracé pour différents instants (t_d) de vie du plasma [36]	42
Figure II 4 : Spectre LIBS présentant des raies de Ca II 393.366 nm et Ca II 396.847 nm avec une forte auto-absorption.....	43
Figure III 1 : Cellule d'analyse liquide: configuration jet liquide.....	56
Figure III 2 : Pompe péristaltique Watson-Marlow Pumps Group, modèle 120 U et son principe de fonctionnement [53]	57
Figure III 3 : Schéma du microscope électronique environnemental à balayage (FEI Company, modèle Quanta 400)	58
Figure III 4 : Vue éclatée du banc optique du Mastersizer 2000 [54].....	60
Figure III 5 : Principe de fonctionnement du Zetasizer Nano ZS [55]	62
Figure III 6 : Laser Nd:YAG Quantel, modèle Brillant B sous sa configuration en fréquence fondamentale (a), fréquence doublée (b) et quadruplée (c) [56]	63
Figure III 7 : Laser Nd:YAG Quantel, modèle Brio avec son système d'alimentation [56].....	64
Figure III 8 : Spectromètre type Czerny-Turner Horiba Jobin Yvon, modèle iHR320 et schéma optique du monochromateur [57].....	65
Figure III 9 : Caméra iCCD Andor Technology, modèle iStar DH 734-18F-03 [58]	66
Figure III 10 : Nébuliseur PALAS, modèle AGK 200 [59].....	67
Figure III 11 : Structure chimique et principe fluidique de la membrane Nafion Dackweiler modèle BB0667.....	68
Figure III 12 : Principe de mesure granulométrique de l'APS TSI, modèle 3321 [61].....	70
Figure III 13 : Dispositif expérimental de l'analyse des particules dans le jet liquide.....	71
Figure III 14 : Dispositif expérimental de l'imagerie du plasma	73
Figure III 15 : Dispositif expérimental de l'analyse des particules aérosolisées	74
Figure III 16 : Maquette expérimentale dédiée à l'analyse des aérosols	75

Figure IV 1 : Optiques de collection de l'émission du plasma	76
Figure IV 2 : Image de la maille du tamis utilisé pour l'étalonnage de la caméra ICCD	77
Figure IV 3 : Profils transversaux de plasma en fonction du délai d'acquisition des images	78
Figure IV 4 : Evolution de l'intensité de la raie Ca I 422.672 nm en fonction des déplacements de la fibre optique suivant les axes X, Y et Z	79
Figure IV 5 : Images de plasma généré sur jet liquide sous différents environnements gazeux	81
Figure IV 6 : Profils des plasmas générés sur jet liquide sous différents environnements gazeux (air ambiant, Ar, N ₂ et He)	82
Figure IV 7 : Profils moyens des plasmas générés sur jet liquide sous différents environnements gazeux (air ambiant, Ar, N ₂ et He)	84
Figure IV 8 : Fiche technique des particules de borosilicate	85
Figure IV 9 : Distributions de taille des billes de borosilicate obtenues par diffraction laser	86
Figure IV 10 : Images microscopiques des billes de borosilicate de 2, 5, 8 et 10µm	87
Figure IV 11 : Spectres EDX des billes de borosilicate et les pourcentages massiques des éléments atomiques les constituant	88
Figure IV 12 : Spectres bruts du signal de calcium des billes de borosilicate	90
Figure IV 13 : Evolution temporelle du SNR de la raie de Ca I 422.672 nm issu de l'irradiation d'une solution CaSO ₄ avec des variations d'énergies laser de 3 à 60 mJ	92
Figure IV 14 : Exemple de spectre positif sur lequel les pixels de la caméra sont identifiés pour le calcul du critère fonction du bruit, du fond et de l'intensité de la raie d'intérêt	93
Figure IV 15 : Spectres positifs sélectionnés pour les choix de n dans le cas de la raie du Ca I 422.672 nm avec une énergie laser réglée à 15 mJ	94
Figure IV 16 : Distribution des intensités de raie de Ca I 422.672 nm en fonction du pourcentage du nombre total de positifs à 15 mJ. La ligne discontinue verticale représente la valeur de coupure.	95
Figure IV 17 : Evolution du volume d'échantillonnage des particules dans le jet en fonction de l'énergie du laser	96
Figure IV 18 : Effet shielding : morphologie et taille plasma fonction de l'énergie du laser	97
Figure IV 19 : Profil spatial de fluence d'un faisceau gaussien dans le plan de focalisation	98
Figure IV 20 : Evolution de la surface des cratères formés sur une cible en Cu en fonction de l'énergie laser	99
Figure IV 21 : Image de claquage d'une particule et somme des images de particules sondées en LIBD	102
Figure IV 22 : Distributions des particules détectées en LIBD	102
Figure IV 23 : Evolution du rapport signal sur fond du Ca I 422.672 nm fonction de la taille de particule aux énergies de 15 et 60 mJ	103
Figure IV 24 : Evolution du SNR fonction de l'énergie laser, issue des spectres donnant le volume d'échantillonnage des particules dans le jet liquide	105
Figure IV 25 : Evolution de la surface d'interaction laser/jet en fonction de l'énergie laser réglée à 266 nm et à 532 nm	107
Figure IV 26 : Evolution du volume d'échantillonnage en fonction de la fluence laser réglée à 266 nm et à 532 nm	108

Figure IV 27 : Evolution de l'intensité de la raie de Ca I 422.672 nm et du rapport signal sur fond en fonction de la fluence laser à 266 nm et 532 nm	110
Figure IV 28 : Evolution du SNR de la raie de Ca I 422.672 nm en fonction de la fluence laser à 266 nm et 532 nm	111
Figure IV 29 : Images plasma fonction de la fluence laser à 266 nm et 532 nm	113
Figure IV 30 : Images de l'émission du signal de Ca par imagerie spectrale du plasma.....	115
Figure IV 31 : Système de dispersion par sonication (ultrasons).....	117
Figure IV 32 : Granulométrie des particules de Ti P25 mesurée par diffusion et diffraction laser	118
Figure IV 33 : Identification des raies de Ti II 334.903 nm et Ti I 498.173 nm et optimisation des paramètres temporels	119
Figure IV 34 : Droites d'étalonnage de l'analyse directe de suspensions de Ti avec un traitement d'analyse conditionnelle (cas a) et une accumulation de signal (cas b).....	122
Figure V 1 : Dispositif expérimental de la caractérisation de la membrane Nafion.....	125
Figure V 2 : Evolution de l'humidité relative (<i>HR</i>) des aérosols fonction du débit d'air de reflux de la membrane Nafion.....	125
Figure V 3 : Distribution en taille et en nombre des aérosols avant et après passage de la membrane Nafion.....	126
Figure V 4 : Distribution et image MET des billes de borosilicate de 2 μm générés par le <i>Palas</i>	127
Figure V 5 : Evolution du rapport signal sur bruit (<i>SNR</i>) de la raie de Ca I 422.617 nm fonction du délai d'acquisition des spectres à la suite de l'analyse des aérosols issus de la génération de la solution de CaSO_4	127
Figure V 6 : Détermination du rendement (<i>R</i>) d'aérosolisation du générateur <i>Palas</i> par le nombre et la masse des particules aérosolisées	129
Figure V 7 : Evolution du nombre de particules (μ) dans le volume d'échantillonnage liquide et air en fonction de la concentration de la suspension de particules	131
Figure V 8 : Evolution de la probabilité d'échantillonnage d'une particule dans le jet et l'air avec un rendement de 15 % et avec une variation du rendement en fonction de la concentration de la suspension	132
Figure V 9 : Evolution du rapport signal sur bruit (<i>SNR</i>) de la raie de Ca I 422.672 nm avec les deux configurations d'échantillonnage (jet liquide et aérosols) à concentration égale	133
Figure V 10 : Droites d'étalonnage issu de l'analyse conditionnelle des suspensions de billes de borosilicate de 2 μm avec le jet et les aérosols	134

Tableaux

Tableau I 1 : Valeurs maximales de rejets admissibles des ETM fixées par l'arrêté du 02/02/1998	25
Tableau I 2 : Seuils des rejets industriels de métaux selon la Directive Cadre 2008/105/CE	26
Tableau II 1 : Densité des différents gaz ambiant utilisés dans l'interaction laser/matière à une pression de 1 bar et à une température de 293 K	37
Tableau II 2 : Caractéristiques des éléments analysés : modes d'échantillonnage et limites de détection.....	49
Tableau II 3 : Résumé des principaux éléments utilisés par les différents auteurs pour leurs montages LIBS.....	54
Tableau III 1 : Caractéristiques techniques du laser Nd: YAG Brillant B	63
Tableau III 2 : Caractéristiques techniques du laser Nd: YAG Brio	64
Tableau III 3 : Caractéristiques techniques du spectromètre iHR320.....	65
Tableau III 4 : Caractéristiques techniques de la caméra iCCD	66
Tableau III 5 : Données techniques du PALAS AGK 2000	67
Tableau IV 1 : Paramètres temporels des énergies donnant le maximum de SNR de la raie du Ca I 422.672 nm avec l'analyse d'une solution de CaSO4	107
Tableau IV 2 : Caractéristiques de la nanoparticule de titane P25	116
Tableau IV 3 : Fréquences d'échantillonnage (<i>PSR</i>) des particules de Ti selon la nature de la raie et la concentration de la suspension analysée	120
Tableau V 1 : Bilan des paramètres (<i>Eq. V 2</i>) mesurés en vue de la détermination du rendement (<i>R</i>) d'aérosolisation du générateur <i>Palas</i>	129

INTRODUCTION

La pollution des eaux est une préoccupation majeure et sociétale, relayée par la Communauté Européenne (CE) qui s'est dotée d'une Directive Cadre sur l'Eau (DCE) veillant d'ici 2015 à la non-dégradation et au maintien d'un « bon état » écologique, chimique et des eaux [1]. Bien que les particules ne soient pas spécifiquement visées par la DCE, ces dernières sont connues pour jouer un rôle important dans le transport des polluants. De plus, la problématique de la pollution par les particules, pourrait encore s'accroître avec l'émergence de produits nanostructurés tels les nano-objets leurs agrégats et leurs agglomérats : Nano-Objets leurs Aggrégats et leurs Agglomérats (NOAA) et leur possible relargage dans les eaux résiduaires. Ces NOAA constituent un cas particulier de polluants du fait de leur nature physique particulière et de la diversité de leurs propriétés chimiques et physicochimiques. La surveillance et le contrôle de tels polluants, par exemple dans les eaux de rejet d'industries impliquées dans la fabrication de nanoparticules, nécessite le développement d'instruments de mesure aptes à répondre à cette problématique de contrôle environnemental. Ces appareils de mesure devront être capables de déterminer la nature chimique et la concentration en masse des polluants dans les liquides in-situ et en temps réel.

Dans ce contexte, sont engagées au sein de l'unité InNOVation pour la mesure (NOVA) de la Direction des Risques Chroniques (DRC) de l'INERIS, des actions de recherche basées sur la métrologie de l'environnement. Fort de son expérience sur la spectroscopie de plasma depuis 2005 et de sa vocation au développement d'instruments de terrain, l'équipe NOVA, participe à la conception d'outils permettant de répondre aux problématiques industrielles et environnementales. Des travaux réalisés en collaboration avec plusieurs partenaires (CEA, CNRS, CILAS,...), ont permis de démontrer la pertinence de la spectroscopie de plasma comme moyen de surveillance des ambiances de travail via notamment un dépôt de brevet et plusieurs publications dans le cadre des projets NANOSAFE 2 et EMILIBS.

Dans les thématiques de recherche (surveillance et contrôle des polluants, métrologie et modélisation des transferts dans les milieux), abordées au sein de l'unité NOVA, la technique de spectroscopie de plasma induit par laser ou technique Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) a été retenue pour l'analyse élémentaire des polluants métalliques sous forme particulaire dans les liquides. Des études ont été réalisées en amont sur des nanoparticules en matrice gazeuse avec la technique LIBS au sein de l'unité NOVA. Elles seront poursuivies pour des suspensions de particules en matrice liquide supposées être par exemple des rejets de particules dans des eaux résiduaires.

La technique LIBS consiste à focaliser un faisceau laser impulsif sur un échantillon à analyser (solide, liquide, gaz, aérosol). Il se forme un plasma dont le rayonnement émis contient la signature de tous les éléments chimiques présents dans le matériau sondé. La méthode ne nécessite pas de préparation de l'échantillon. Elle apparaît donc très prometteuse et présente un fort potentiel d'applicabilité sur le terrain pour réaliser des analyses en temps réel. Son utilisation permet l'identification chimique et élémentaire des polluants sous forme particulaire dans la matrice liquide et la détermination de leurs concentrations in-situ et en temps réel.

L'objectif de l'INERIS via ce travail de thèse consiste à développer un analyseur LIBS dédié à l'analyse des particules métalliques dans les liquides et la conception de cet outil passe par :

1. Le choix du dispositif d'échantillonnage des particules dans les liquides
2. La détermination des paramètres optimaux (*longueur d'onde, énergie et fluence laser, réglages temporels*) du couplage LIBS avec cette configuration d'échantillonnage pour de meilleures performances analytiques

Ce manuscrit, faisant la synthèse des travaux réalisés au courant de cette thèse, s'articule sur cinq chapitres décrits comme suit :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur la surveillance, la métrologie et la modélisation des transferts des polluants métalliques dans les milieux. Une définition détaillée de la notion de « métaux lourds » sera donnée et la phase particulaire sera plus particulièrement étudiée. Les sources de rejets, les effets toxiques ainsi que les techniques de caractérisation des particules métalliques dans les liquides seront décrits.

Le deuxième chapitre fait la synthèse sur la description théorique de la technique LIBS. Il résumera également l'étude faite sur de nombreux articles présentant l'application de la technique LIBS à la détection de particules micrométriques et submicrométriques dans les liquides. La configuration d'échantillonnage des particules dans les liquides que nous adopterons, sera retenue au terme de ce chapitre.

Le troisième chapitre présente les instruments et méthodes utilisés au cours de ce travail. Les instruments utilisés tels la cellule d'analyse des particules dans les liquides et les appareils optiques (laser, détecteurs, etc.) seront présentés. Les différents dispositifs expérimentaux seront décrits dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre porte l'attention sur l'échantillonnage des particules en suspension dans l'eau par des impulsions laser nanosecondes. Le volume d'échantillonnage de particules micrométriques simulant des agrégats ou agglomérats de nanoparticules en suspension dans l'eau sera estimé et le signal LIBS des particules sera évalué. Ces études se feront en fonction des paramètres expérimentaux tels que l'énergie laser ou la fluence laser en passant par une optimisation des paramètres temporels.

Le cinquième chapitre est une analyse comparative entre le mode d'échantillonnage adopté et un mode alternatif afin de voir parmi ces configurations, laquelle permet un échantillonnage d'une grande quantité de particules au sein des suspensions et favorise un meilleur signal analytique à l'issue du couplage avec la technique LIBS.

Enfin, une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats et présentera les perspectives.

CHAPITRE I

Les polluants dans les liquides

I.1 Les métaux lourds

I.1.1 Définitions

L'expression « métaux lourds » est un vocable de plus en plus utilisé pour désigner tous les métaux qui posent actuellement problème aux toxicologues. La première définition qui nous vient à l'esprit est celle qui repose sur ce qualificatif de « lourds » qui évoque une notion de poids spécifique, donc de densité [2]. Dès 1964, « l'Encyclopédia of chemical science » définissait les métaux lourds comme ayant une densité supérieure à 4 g/cm^3 [3]. En 1974 Lapedes [4] réservait ce terme à ceux dont la densité est approximativement égale à 5 g/cm^3 ou plus et dans la même année, Burrell [5] enfermait les métaux lourds à l'intérieur d'un rectangle, délimité dans le tableau de classification des éléments de Mendeleïev, par le titane (Ti) et l'hafnium (Hf) d'une part et l'arsenic (As) et le bismuth (Bi) d'autre part. Ce rectangle regroupe des métaux dont la densité va de $4,5 \text{ g/cm}^3$ pour le titane à $22,5 \text{ g/cm}^3$ pour l'osmium (Os). Un autre travail de découpage effectué sur le tableau de Mendeleïev, est proposé par Domange [6]. Il fait apparaître un bloc de 36 cases qui sont essentiellement occupées par des métaux, à deux exceptions près, celles de l'arsenic et de l'antimoine (Sb). Il faut d'ailleurs remarquer que la classification de Mendeleïev laisse apparaître dans son ensemble un nombre prépondérant de métaux par rapport à celui des métalloïdes.

Avec le développement des études de toxicologie, de nombreux auteurs ont pris l'habitude de désigner sous le nom de « métaux lourds » tous les métaux ayant une connotation toxique. C'est alors qu'apparaît l'incompatibilité entre ces deux types de définition puisque le béryllium (Be), dont la toxicité est fort connue, est un des métaux les plus légers, avec une densité de $1,85 \text{ g/cm}^3$. En outre faudrait-il préciser le mot « toxique » en ayant à l'esprit la célèbre phrase de Paracelse : « *Sola dosis facit venenum (Tout est poison, rien n'est poison, seule la dose fait le poison)* ».

En septembre 1983, une définition incluant ces deux notions a été proposée lors du congrès de Heidelberg sur les métaux lourds dans l'environnement. Elle associe les « métaux lourds » dans une classification en trois groupes basés sur l'activité et la toxicité biologique des éléments ainsi que sur leur chimie [7]. La première classe rassemble les métaux lourds qui ont une affinité avec l'oxygène, la seconde classe regroupe ceux présentant une affinité avec le soufre et enfin une classe intermédiaire pour ceux ayant une double affinité. La toxicité est croissante de la première classe à la seconde classe.

Ainsi, le terme « métaux lourds et éléments de traces métalliques (ETM) » désigne les métaux et métalloïdes toxiques indépendamment de leur densité. La figure I-1 donne le tableau de Mendeleïev [8] dans lequel figurent sur fond gris, les éléments de densité supérieure à 5 g/cm^3 , définition donnée en 1983 au congrès de Heidelberg sur les métaux lourds et le cercle rouge indique les éléments cités comme toxiques pour l'homme et l'environnement dans divers documents (arrêtés, directives européennes, conventions internationales, OMS).

I.1.2 Sources et exemples d'utilisation

I.1.2.1 Sources naturelles

Les métaux lourds et les ETM sont naturellement, présents dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau et les sols. Ils sont sous forme minérale autrement dit présents dans les roches. En climat tempéré, les oxydes et silicates métalliques sont peu altérables et sont diffusés avec l'érosion vers les sols et sédiments. Les sulfures et les carbonates, très altérables, sont attaqués chimiquement. Une partie sera dissoute dans les eaux et une autre partie sous forme particulière, sera piégée dans les argiles et les sédiments. Ces métaux lourds et ces ETM deviennent des contaminants potentiels sous l'effet d'une exploitation ou d'une utilisation minière, d'un prélèvement d'eau dans la nappe phréatique et des éruptions volcaniques. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, de 800 à 1400 tonnes de cadmium (Cd), 18800 à 27000 tonnes de cuivre (Cu), 3200 à 4200 tonnes de plomb (Pb), et 1000 tonnes de mercure (Hg) dans l'atmosphère [8].

I.1.2.2 Sources anthropiques

L'activité industrielle représente la quasi-totalité des rejets des métaux dans l'environnement. La figure I-2 représente la répartition des flux par secteurs industriels. Elle fait un inventaire des principaux rejets dans l'eau d'origine industrielle selon une enquête nationale [9]. La France a connu des activités métallurgiques et minières durant des siècles avant leurs apogées en 1975. L'exploitation et l'exploration minières ont généré une grande quantité de déchets dont certains présentent des risques pour l'environnement. On estime à 130 millions de tonnes, la quantité de résidus générés par les mines métalliques en France et le plomb reste l'un des principaux contaminants [8]. A cela s'ajoute la quantité importante de métaux déversée dans les eaux résiduaires par les industriels impliqués dans la fabrication et l'utilisation de nanoparticules (nanotubes de carbone, nanoparticules de titane, etc.). Des rejets métalliques beaucoup moins importants sont éventuellement notés dans les canalisations. En guise d'exemple, nous pouvons citer le mercure dans les canalisations en sortie de sites d'utilisation tels que les hôpitaux, les cabinets dentaires, etc.

D'autres rejets sont liés au stockage des produits en fin de vie comme par exemple les batteries chargées en métaux. Il en est de même, avec l'utilisation de combustibles fossiles (charbon, gaz, pétrole) et aussi à la prolifération des produits chimiques utilisés dans l'agriculture. L'activité humaine ne contribue ni à la création, ni à la suppression des métaux lourds. Elle modifie leurs répartitions, leurs formes chimiques (ou spéciations) et leurs concentrations par des modes de dispersion tels que les fumées, les égouts, les voitures, etc. La majeure partie des métaux est émise dans l'atmosphère avant d'aller dans les sols et les eaux.

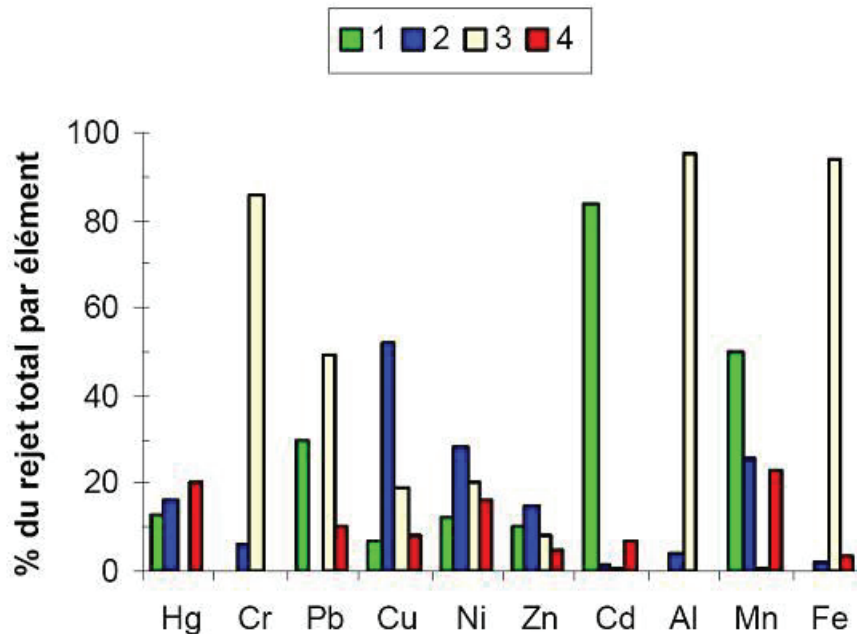


Figure I 2 : Inventaire des principaux rejets d'origine industrielle [9] 1: sidérurgie et métallurgie, 2: chimie, 3: industries minérales, 4: industries extractives

I.1.2.3 Quelques exemples d'utilisation

Les principales utilisations de métaux lourds et d'ETM ciblés dans la pollution de l'environnement se présentent comme suit :

- *Le plomb (Pb)* : La révolution industrielle a entraîné l'utilisation massive et une augmentation exponentielle du plomb. Ce dernier s'utilise dans les batteries accumulateurs pour les automobiles, l'imprimerie, les tuyauteries, les soudures, les peintures anticorrosion et les munitions. Selon le Ministère de l'Environnement, du Développement Durable et de l'Écologie (MEDDE), les grenailles de plomb des munitions de chasse et de ball-trap, perdues dans l'environnement, représentaient environ 8000 tonnes de Pb par an rien que pour la France vers l'an 2000. Par ailleurs, l'utilisation dominante du Pb était liée aux carburants automobiles ; le plomb étant ajouté à l'essence comme antidétonant. Cette utilisation est aujourd'hui prohibée.

- *Le fer (Fe)* : Principalement travaillé dans l'industrie de la sidérurgie, c'est l'élément qui entre dans la composition des alliages, des aciers et des aciers inoxydables. Le fer métallique et ses oxydes sont utilisés depuis des années dans l'industrie du numérique pour fixer des informations analogiques ou numériques sur des supports appropriés (cassettes audio et vidéo, bandes magnétiques et disquettes). On le retrouve également dans la préparation de médicaments.

- *Le mercure (Hg)* : Le mercure est rare dans le milieu naturel mais se trouve cependant en traces, dans certaines roches. Le mercure est aujourd'hui utilisé pour ses propriétés physico-chimiques. Il est extrêmement volatile, réagit à la chaleur, et est un excellent conducteur électrique et thermique. Il est présent dans de nombreux usages dont les amalgames dentaires, la production du chlore, des piles électriques et des thermomètres. La production annuelle mondiale de mercure est de l'ordre de 3.000 tonnes [8].

- *Le cadmium (Cd)* : Le cadmium est utilisé entre autres pour les accumulateurs électriques (piles rechargeables Ni-Cd) et dans des utilisations diffuses pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage) dans l'aéronautique.

- *L'uranium (U)* : L'usage principal de l'uranium exploite ses propriétés nucléaires. Après enrichissement, l'uranium est utilisé dans les centrales nucléaires ainsi que dans la fabrication des armes nucléaires. L'uranium est une matière nucléaire dont la détention est réglementée [10]. Par ailleurs, on le retrouve dans des quilles de certains bateaux et dans certaines munitions anti-blindage après son appauvrissement.

- *L'or (Au)* : Une grande majorité d'or est employée dans la bijouterie et les objets précieux. L'or sert dans différents domaines industriels comme la dentisterie, et l'électronique. Dans ce dernier secteur, grâce à ses capacités d'inaltérabilité et de bonne conductivité électrique, l'or est utilisé pour réaliser des contacts électriques inoxydables, notamment dans les microprocesseurs. Selon le World Gold Council (WGC), environ 60 % des quelques kilotonnes d'or utilisées annuellement (moyenne sur la période 2004-2008), viennent de la production des mines.

- *L'argent (Ag)* : Il est utilisé dans la bijouterie et l'argenterie comme métal précieux. L'argent est présent dans de nombreux usages industriels en particulier électrique et électronique grâce à sa conductivité électrique même en étant oxydé. On le retrouve dans d'autres domaines d'utilisation tels que les monnaies, les médailles, les miroirs et la photographie argentique. En 2008, la production de nano-argent sous forme d'ions, de particules ou de colloïdes a été estimée d'environ 500 t/an [11]. Malheureusement, il n'existe pas de données sur le relarguage de nano-argent (particules ou ions) dans l'environnement.

- *Le cuivre (Cu)* : Ce métal est une ressource très répandue dans l'industrie de l'électronique et des télécommunications avec la confection de réseaux câblés, des microprocesseurs et des batteries. On le retrouve en abondance dans le domaine de l'électricité grâce à ses propriétés de haute conductibilité électrique et thermique. Il est aussi présent dans les canalisations (tuyauterie d'eau, couverture), dans les composants électromécaniques des transports, dans les produits d'équipement au niveau des plateformes pétrolières et dans les produits de consommation tels que les ustensiles de cuisine, des pièces de monnaie comme l'euro [12] mais aussi comme fongicide lors du traitement des vignes.

- *Le chrome (Cr)* : Le chrome est souvent rajouté aux matériaux afin d'améliorer leur résistance à la corrosion. Il est constituant dans certains alliages comme l'acier inoxydable. Il est apprécié comme pigment rouge pour le chromage des pièces. Le chrome est utilisé dans le tannage des peaux. En médecine, il peut être utilisé contre le diabète, mais son usage est controversé.

- *Le zinc (Zn)* : Le zinc s'utilise dans la galvanisation (dépôt de couche mince) de l'acier. Ses alliages sont utilisés pour des pièces moulées dans l'industrie automobile. On l'emploie pour la couverture des immeubles, des gouttières et les descentes d'eaux pluviales. En agriculture, il est aussi utilisé, comme apport d'oligo-élément. En industrie pharmaceutique, grâce à ses propriétés cicatrisantes et anti-inflammatoires, il peut être utilisé dans certains médicaments pour le traitement des dermatoses.

- *Le nickel (Ni)* : Il est présent dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques en dehors des aciers inoxydables. Le nickel est utilisé principalement en raison de son faible coût d'extraction et de traitement. Souvent associé au fer, l'alliage Fe-Ni est présent dans les cuves des navires méthaniers grâce à ses propriétés cryogéniques. Des sels de nickel (hydroxycarbonate, chlorure, sulfate, hypophosphite,...) sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, la catalyse, la galvanoplastie.

- *Le titane (Ti)* : Il est de plus en plus utilisé dans plusieurs secteurs industriels. Son coût d'installation et d'exploitation est de deux fois plus bas que celui de l'acier. Sa résistance à la corrosion et aux agents biologiques, permet le traitement des eaux. Sa résistance spécifique permet d'éviter des opérations de revêtement et facilite la réalisation de structures ultralégères. L'aéronautique et l'aérospatiale constituent les premiers domaines d'utilisation du titane en raison de sa faible soumission au magnétisme. En raison de son inertie, le titane est employé dans la construction des réacteurs chimiques. On le retrouve également dans le secteur biomédical avec la confection de prothèses et aussi dans l'industrie cosmétique.

I.1.3 Toxicité des métaux lourds

I.1.3.1 Effets sur l'homme

La toxicité des métaux et des ETM, dépend de leur spéciation, c'est-à-dire la forme chimique inorganique ou organique sous laquelle ils sont présents. Les métaux ne sont pas totalement éliminés par le corps humain. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, les reins, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes et seraient responsables de déclenchement de plusieurs maladies graves telles que l'Alzheimer et le Parkinson. Quelques effets néfastes ont été répertoriés. C'est le cas de la baie de Minamata au sud du Japon dans les années 50 où des intoxications chroniques ont été causées par l'ingestion de méthyle mercure. Ce dernier était issu des poissons et des coquillages. La toxicité du mercure est connue depuis des décennies. Le mercure est un métal très réactif (sensibilité à la température et à la composition chimique). Dans l'organisme, il se lie aux acides nucléiques et aux protéines modifiant leur structure ou inhibant leurs activités biologiques. Autre élément pouvant atteindre l'organisme humain est le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal. Le saturnisme désigne l'ensemble de manifestations liées à son intoxication. Le cadmium et beaucoup de ses dérivés sont classés cancérigènes de catégorie 2. Les composés de chrome hexavalent représentent aussi un risque majeur de cancer. L'aluminium, utilisé comme composant alimentaire, cosmétique, et comme adjuvant dans certains vaccins, est considéré comme neurotoxique.

I.1.3.2 Effets sur l'environnement

La pollution métallique posant problème à l'environnement est liée à la présence d'éléments de nature particulaire (nano, micro,...) ou dissoute dans l'air, les sols, les sédiments, l'eau interstitielle, les organismes et les écosystèmes. Les composés métalliques ne sont pas biodégradables, ni dégradables. Les métaux et les ETM se concentrent dans les organismes vivants et le long de la chaîne alimentaire humaine. Dans les milieux (sols, eau), certains organismes vivants peuvent fixer les métaux grâce des molécules appelés métalloprotéines. Ils les secrètent à travers leurs mucus et les métaux deviennent à nouveau biodisponibles et bioaccumulés par des plantes ou d'autres espèces. Le plomb, le mercure et le cadmium sont biologiquement incompatibles avec les organismes vivants. Les autres éléments supposés être biocompatibles peuvent néanmoins avoir un caractère toxique sous certaines formes chimiques.

I.1.4 Rejets des métaux lourds dans l'eau

L'eau a toujours eu son importance dans l'environnement naturel et industriel. En industrie, elle est utilisée dans le transport des matières premières et aussi dans les systèmes de refroidissement. Elle sert également d'exutoire pour les déchets industriels. Les fleuves, les rivières, les canaux et la mer, ont supporté durant plusieurs années l'évacuation de déchets liquides provenant de l'extraction, la transformation, la production des matières premières et de toute autre forme d'activité industrielle [13]. Les entreprises s'équipent de plus en plus en stations d'épuration pour le traitement des eaux mais malheureusement l'essentiel des rejets sont directs et appelés parfois « rejets naturels ». L'industrie est responsable de la quasi totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. Cependant, l'érosion et le ruissellement sur les surfaces des sols et des chaussées favorisent la présence des métaux lourds et des ETM dans l'eau. Ces sources naturelles liées à l'érosion s'ajoutent aux sources anthropiques en entraînant dans l'eau, des réactions chimiques à cause de l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation du milieu. L'eau est un élément important pour les polluants et est très sensible aux ETM par la coexistence de la bioaccumulation et de la biomagnification. Les métaux lourds sont parfois des micropolluants qui se concentrent au fur et à mesure et leur toxicité se développe par bioaccumulation.

I.1.5 Réglementations et maîtrise des émissions

Les valeurs maximales admissibles dans les arrêtés préfectoraux, fixées par l'arrêté du 02/02/1998 [14] de la commission européenne sont listées dans le tableau I-1. Ces valeurs sont indiquées pour les rejets dans le milieu naturel et pour des rejets raccordés à une station d'épuration. Ces valeurs fixées pour des métaux lourds dissouts peuvent aussi bien être appliqués pour des métaux particuliers en suspension dans les eaux.

<i>Chrome (VI)</i>	0,1 mg.L ⁻¹
<i>Plomb, Cuivre</i>	0,5 mg.L ⁻¹
<i>Nickel, Chrome total</i>	0,5 mg.L ⁻¹
<i>Zinc</i>	2 mg.L ⁻¹
<i>Manganèse</i>	1 mg.L ⁻¹
<i>Etain</i>	2 mg.L ⁻¹
<i>Fer, Aluminium (Fe+Al)</i>	5 mg.L ⁻¹
<i>Mercuré</i>	0,05 mg.L ⁻¹
<i>Cadmium</i>	0,2 mg.L ⁻¹

Tableau I 1 : Valeurs maximales de rejets admissibles des ETM fixées par l'arrêté du 02/02/1998

La réglementation des métaux lourds et des ETM devenant de plus en plus stricte, les valeurs limites ont été revues à la baisse à cause de la bioaccumulation des métaux. A cause de la diversité des contenus dans les rejets industriels, les normes sont très variables et sont fixées par l'Union Européenne (UE) sous forme de moyenne annuelle comparée aux valeurs maximales admissibles. Le tableau I-2 représente les valeurs seuils retenues pour les Normes de Qualité Environnementale (NQE) des métaux dans les rejets industriels selon la Directive Cadre/2008/105/CE [15]. Les méthodes d'analyse et de mesure dans l'eau sont fixées par les directives. Il existe plusieurs gammes de technologie d'analyse des métaux dans les eaux en passant par la plus simple à la plus complexe donnant plusieurs gammes de limites de détection. Les principales méthodes, techniques d'appareillage, spécificités et normalisations, recommandées par l'UE pour la mesure du polluant dans les eaux sont les suivantes :

- la spectroscopie d'absorption atomique en four graphite (NF EN ISO 15586)
- la spectroscopie d'absorption atomique dans la flamme (FD T 90-112)
- la spectroscopie d'émission atomique (NF EN ISO 11885)
- la spectrométrie de masse (NF EN ISO 17294-2)

La maîtrise des émissions peut être assurée par la gestion du circuit des eaux en réduisant les fuites de composés métalliques avec un système de rinçage ou par la mise en œuvre de dispositif rejet zéro.

<i>Dénomination</i>	<i>Valeurs moyennes annuelles ($\mu\text{g.L}^{-1}$)</i>	<i>Concentrations maximales admissibles ($\mu\text{g.L}^{-1}$)</i>
Cadmium et ses composés (suivant les classes* de dureté de l'eau) <i>*Pour le cadmium et ses composés, les valeurs retenues pour les NQE varient en fonction de la dureté de l'eau telle que définie suivant les cinq classes suivantes: classe 1: < 40 mg CaCO₃/L, classe 2: 40 à < 50 mg CaCO₃/L, classe 3: 50 à < 100 mg CaCO₃/L, classe 4: 100 à < 200 mg CaCO₃/L et classe 5: ≥ 200 mg CaCO₃/L.</i>	0,2	$\leq 0,45$ (classe 1)
		0,45 (classe 2)
		0,6 (classe 3)
		0,9 (classe 4)
		1,5 (classe 5)
Plomb et ses composés	7,2	sans objet
Mercure et ses composés	0,05	0,07
Nickel et ses composés	20	sans objet

Tableau I 2 : Seuils des rejets industriels de métaux selon la Directive Cadre 2008/105/CE

I.2 Quelques techniques de caractérisation physico-chimique des particules dans les liquides

Les techniques existantes utilisées pour la caractérisation physico-chimique des particules dans les liquides, sont brièvement présentées ci-dessous. La liste n'est pas exhaustive, mais les techniques présentées sont couramment citées dans plusieurs références [16] [17] [18]. Leur connaissance peut s'avérer intéressante car celles-ci peuvent être utilisées comme mesure de référence ou d'aide à l'étalonnage dans le cadre du développement d'une nouvelle technique.

I.2.1 Techniques de filtration/séparation

Les techniques de filtration/séparation sont souvent le prélude à la réalisation d'analyses diverses, notamment les mesures de taille, de masse et de composition chimique.

I.2.1.1 Filtration et ultrafiltration

La technique de filtration permet de séparer la phase liquide de la phase particulaire. Le plus souvent, il s'agit de filtres avec un diamètre de pore de 0.45 μm [19]. Mais de tels filtres sont perméables aux particules de plus petites tailles. La technique d'ultrafiltration permet une ségrégation en taille beaucoup plus serrée. Elle utilise un filtre à membrane cylindrique. Le flux liquide est filtré au travers de la membrane où les particules sont déposées. Finalement, la combinaison des techniques de filtration et d'ultrafiltration permet d'isoler les fractions micrométriques et nanométriques. Ainsi les particules de tailles supérieures à 1 μm peuvent être séparées de la fraction contenant des particules de tailles s'échelonnant de 1 à 1000 nm.

I.2.1.2 Centrifugation et ultracentrifugation

La granulométrie centrifuge permet de séparer en classe de tailles des particules dont les tailles s'échelonnent de 10 nm à 50 μm (mais la technique est essentiellement utilisée pour le submicronique). Elle permet d'effectuer une séparation et des mesures de tailles pour des diamètres de particules inférieurs à 100 nm. En revanche, le temps nécessaire à l'analyse peut être long comparé à d'autres techniques. Pour extraire les plus petites particules, dans des gammes de tailles inférieures à 20 nm, il faut alors recourir à l'ultracentrifugation avec un ordre de grandeur du temps requis de plusieurs heures. Cependant, il est à noter que l'ultracentrifugation est une technique de séparation ne permettant pas d'analyse granulométrique.

I.2.1.3 Fractionnement par couplage flux/force

La technique de fractionnement par couplage flux/force ou Field Flow Fractionation (FFF) est utilisée pour séparer des particules dans une gamme de tailles s'échelonnant de 1 nm à 100 μm . La séparation par cette technique, illustrée sur la figure I-3 fonctionne comme suit [20] :

Un tel dispositif est constitué d'un canal, en matière plastique ou métallique, d'environ 50 cm de long, d'une largeur de 1 à 2 centimètres et d'une hauteur d'environ 200 μm . Le liquide contenant les particules à analyser est injecté à l'une des extrémités de ce canal. Un ruban liquide s'écoule ainsi dans le canal. Le profil de l'écoulement est parabolique et sa vitesse est nulle sur les parois et est maximum au centre du ruban. Un champ extérieur est appliqué perpendiculairement à l'écoulement. La nature de ce champ dépend de la séparation à effectuer :

- Sédimentation : Le canal est alors, enroulé autour d'un arceau, mis en rotation par une force centrifuge et permet de séparer en masse, en taille et en densité. C'est la méthode la plus communément rencontrée.
- Flux hydrodynamique : Injecté perpendiculairement au canal, il permet la séparation par taille hydrodynamique.
- Champ électrique : Appliqué perpendiculairement au flux, il permet une séparation par charge.
- Champ thermique : Le canal est placé entre deux plaques avec un gradient de température, les particules sont séparées selon leurs caractéristiques thermodynamiques.

Ainsi dans le cas de l'analyse par sédimentation, les particules seront séparées selon leurs masses, les plus légères diffusant plus facilement au centre du ruban où la vitesse est plus importante et donc atteignant plus rapidement l'extrémité de sortie du canal. Au contraire, les particules plus lourdes, plaquées contre les parois, atteignent plus difficilement la sortie du canal. En sortie, l'analyte peut être analysé par différents types de détecteurs (spectroscopie, détection par diffusion pour analyse en taille etc.). Cette technique est plus adaptée à la séparation de particules que la chromatographie.

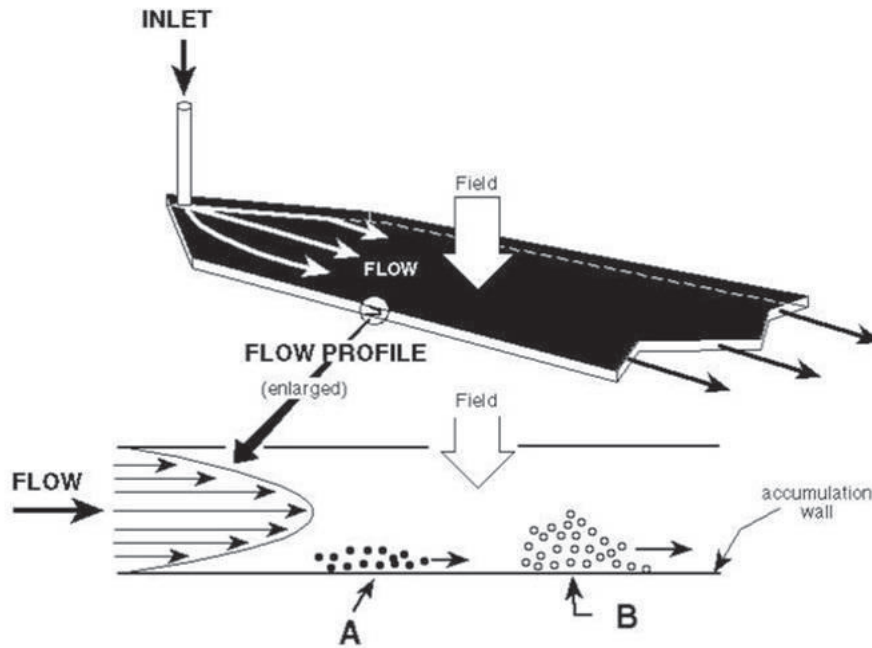


Figure I 3 : Extrait de M. Schimpf [20] illustrant le principe du fractionnement par couplage flux/force

I.2.1.4 Chromatographie

La chromatographie permet de séparer les constituants chimiques d'un liquide ou d'un gaz. Parmi toutes les méthodes de chromatographie, la chromatographie d'exclusion permet de séparer des grosses molécules et des particules selon leurs tailles. Ce type de chromatographie repose sur la séparation de composés entraînés par un liquide (phase mobile) à travers un solide poreux (phase stationnaire, en général un polymère) qui est soit placé dans un tube (colonne chromatographique), soit fixé sur une surface inerte. Les diamètres des pores sont choisis selon les tailles des éléments à séparer. La séparation s'opère suivant les interactions chimiques ou physiques de l'analyte avec la phase mobile ainsi qu'avec la phase stationnaire. Le solide poreux agit comme un tamis permettant de sélectionner les particules selon leurs tailles. Ainsi des particules peuvent être séparées dans une gamme de taille s'échelonnant de 30 nm à environ 1.5 μm . Tout comme la technique FFF, elle permet l'analyse en ligne des fractions séparées avec tous types de détecteurs.

I.2.2 Techniques de mesure de la taille

Après prélèvement et séparation, les particules peuvent être transférées vers un support permettant leur analyse par microscopie donnant des informations sur leurs morphologies, tailles, et également leurs compositions chimiques élémentaires. D'autres techniques, basées sur la diffusion de la lumière, permettent de déterminer les tailles de particules et leurs charges surfaciques (potentiel zêta) directement dans un échantillon liquide.

I.2.2.1 Microscopie électronique MEB / MET / AFM

La taille des particules peut être déterminée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Microscopie Electronique à Transmission (MET) après un prélèvement. Dans les deux cas, l'analyse est effectuée par bombardement avec un faisceau d'électrons. La différence majeure entre le MEB et le MET [18], réside dans la formation de l'image. Avec le MET, l'image est formée par détection directe du faisceau d'électrons ayant traversé une grille MET contenant les particules à analyser. La grille MET est en cuivre recouvert de carbone d'une épaisseur de quelques dizaines de nm. Dans le cas du MEB, l'image est formée par détection d'électrons secondaires issus de la particule. Le MET dispose d'une meilleure résolution que le MEB, environ 0,3 nm pour le MET contre 5-10 nm pour le MEB. Ces deux instruments permettent également de réaliser une analyse chimique élémentaire des particules lorsqu'ils sont couplés avec la technique Energy Dispersive X-ray (EDX) basée sur l'analyse de transitions dans le domaine de longueur d'onde des rayons X. Le MEB et le MET peuvent être équipés d'un logiciel d'analyse d'images permettant de remonter à la distribution granulométrique des particules. Mais cette analyse reste longue et pas toujours possible.

La microscopie à force atomique ou Atomic Force Microscopy (AFM) peut être utilisée pour caractériser la topographie de la surface des particules nanométriques prélevées. Cette forme de microscopie est essentiellement basée sur l'analyse d'un objet point par point grâce à une sonde locale assimilable à une pointe effilée, balayant la surface de l'objet.

I.2.2.2 Spectroscopie par corrélation de photons (PCS : Photon Correlation Spectroscopy)

Il s'agit d'une technique basée sur la diffusion de la lumière. Elle permet d'évaluer les gammes de taille de particules directement dans un échantillon liquide, même si celui-ci est turbide. Elle est plus rapide que l'analyse par microscopie ou centrifugation, mais ce sont des diamètres hydrodynamiques qui sont mesurés. Elle est opérationnelle dans une gamme de taille s'échelonnant de 5 à 5000 nm. L'évaluation du diamètre est basée sur l'étude du mouvement Brownien. Très brièvement, une fine couche de liquide est irradiée par un faisceau laser continu. A l'aide d'un détecteur optique, plusieurs enregistrements de la lumière diffusée sont réalisés. A partir de ces enregistrements de l'évolution temporelle de l'intensité diffusée, le coefficient de diffusion des particules, calculé à partir de la théorie du mouvement Brownien, permet de remonter aux diamètres hydrodynamiques. Ces détecteurs permettent de mesurer les tailles de particules pourvu qu'il n'y ait qu'un nombre limité de classes de taille. Ils ne permettent pas de remonter à la granulométrie d'une distribution fortement polydispersée.

I.2.3 Techniques de mesure de la masse et du nombre

I.2.3.1 Concentration en masse

La concentration en masse peut être déterminée par gravimétrie à la suite d'un prélèvement sur filtre.

I.2.3.2 Concentration en nombre

Il existe des compteurs permettant de déterminer la concentration en nombre des particules dans les liquides. Ce comptage peut s'effectuer sur une gamme de taille s'échelonnant environ de 50 à 5000 nm, pour des concentrations de l'ordre de ou inférieures à 10^4 particules/mL. Le principe de fonctionnement de ces compteurs, repose sur la diffusion de la lumière par une source laser et la détection du signal par un système de photodiodes. Ce type d'instrument peut être utilisé en ligne 24 heures/24 et 7 jours/7 avec un débit de 100 mL/min.

I.2.4 Techniques de mesure de la composition chimique par spectroscopie

I.2.4.1 L'ICP/OES et l'ICP/MS (Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry/Mass Spectrometry)

L'analyse multi-élémentaire de la composition chimique des particules peut être réalisée avec des méthodes de spectroscopie d'émission. Dans ces techniques, les éléments à analyser sont préparés à l'état liquide puis vaporisés à l'aide d'un nébuliseur et injectés dans un plasma où les éléments à analyser sont excités et ionisés. L'analyse ICP/OES est réalisée par spectroscopie d'émission. Elle permet essentiellement l'analyse des éléments majeurs avec une concentration de quelques $\mu\text{g/L}$. Dans l'ICP/MS, les éléments ionisés sont analysés par spectrométrie de masse. L'ICP/MS permet l'analyse de traces ou d'ultra-traces jusqu'à environ 0.01 ng/L. La composition chimique par classe de taille peut être déterminée pourvu qu'une méthode de séparation comme celles présentées ci-dessus, le FFF ou la chromatographie, ait été utilisée en amont.

I.2.4.2 La LIBD (Laser Induced Breakdown Detection) et la LIBS

Les techniques présentées ci-dessus sont en majorité des techniques de laboratoire. Elles ne permettent pas de faire des mesures in-situ et en temps réel sur site.

Une autre méthode d'analyse laser dite LIBD, dont le principe est très proche de la technique LIBS, est souvent présentée en complément des analyses LIBS appliquées à la détection de particules dans les liquides. Tout comme en LIBS, la LIBD consiste à focaliser un faisceau laser dans le liquide où les particules sont en suspension. L'énergie laser est réglée de telle sorte qu'il n'y ait pas de claquage plasma dans ou sur le liquide. Comme les seuils de claquage pour les solides sont inférieurs à ceux des liquides, une particule interagissant avec le faisceau laser génère un plasma. L'imagerie de ce plasma permet de remonter à la taille des particules dans des gammes s'échelonnant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Il est également possible de remonter à la concentration en nombre.

La technique LIBD mériterait une étude bibliographique à elle seule. Néanmoins, il est possible de se faire une idée de ses performances étant donné qu'elle a été associée à plusieurs études LIBS sur les particules dans les liquides [21] [22]. Cette technique permet de déterminer la taille de la particule qui est proportionnelle à l'image 2D du plasma généré dans le liquide et recueillie à l'aide d'une caméra CCD. La détermination des tailles des particules est établie comme suit.

Pour un faisceau gaussien en mode transverse électromagnétique fondamentale (TEM_{00}), les contours d'irradiance peuvent être calculés et prennent la forme indiquée sur la figure I-4 présentée dans l'article de Bundschuh *et al.* [22]. L'allumage d'un plasma dans le champ du faisceau laser dépend de la taille de la particule mais aussi de l'irradiance laser. Ainsi, le claquage des particules les plus petites se produira préférentiellement au centre du volume focal où l'irradiance est plus élevée alors que pour les plus grosses, la probabilité de claquage augmente plus loin du centre du volume focal où l'irradiance diminue. Ainsi en utilisant un logiciel d'analyse d'image, Bundschuh *et al.* ont montré qu'il est possible de différencier correctement des tailles de particules telles que 19, 32, 41, 50, 73, 155, 304, 698 et 1072 nm. Le logiciel permet aussi de différencier les claquages simples ou multiples pour une impulsion laser. Des exemples de claquages laser pour différentes tailles de particules sont présentés sur la figure I-5.

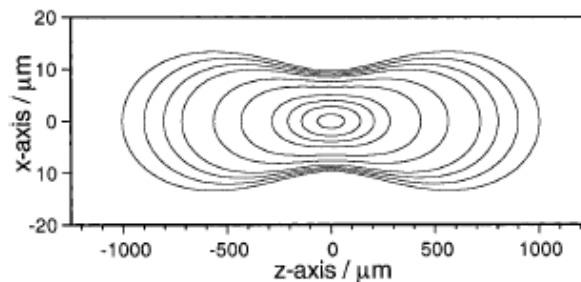


Fig. 4. Isolines of maximum irradiance of a laser pulse with TEM_{00} profile in the focus range; calculated according to Eq. (1) ($t = 0$, $\lambda = 532$ nm, $\tau_e = 11.5$ ns, $re(z = 0) = 6$ μ m); irradiance decreases with increasing $|x|$ - and $|z|$ -values.

Figure I 4 : Extrait de l'article de Bundschuh *et al.* [22] illustrant les lignes d'irradiance laser dans un plan perpendiculaire à la surface de la lentille de focalisation

Dans un autre article dédié à l'utilisation conjointe de la LIBS et LIBD, Bundschuh *et al.* [21] présente des résultats obtenus avec la LIBD sur des particules d'euprémium (Eu). D'après les auteurs, cette technique permet de détecter des particules avec une taille limite de 2 nm pour des gammes de concentrations s'échelonnant du ng/L au mg/L. La technique LIBD disposerait d'une plus grande sensibilité que la technique PCS et plus spécialement pour les particules de tailles inférieures à 100 nm. De plus Bundschuh *et al.* soulignent que la formation de bulles n'affecte pas le diagnostic.

Comparé à toutes les autres techniques de mesure de tailles de particules, la LIBD est bien adaptée à la problématique de l'analyse in-situ des particules dans les liquides car moins encline à modifier leur état que la plupart des autres techniques, notamment celles nécessitant un prélèvement. La LIBD peut également permettre de calculer la concentration en nombre des particules selon le principe et les équations présentées dans les articles de Bundschuh *et al.* et Wagner *et al.* [23] [24] non présentées dans ce travail.

Cependant, la technique LIBD ne permet pas à elle seule la détermination de la nature chimique d'une particule.

La technique LIBS est adaptée à ce type d'application. Elle consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel sur l'échantillon solide, liquide, gaz, ou aérosol. Il se forme alors un plasma dont le rayonnement émis contient la signature de tous les éléments chimiques présents dans le matériau sondé. Elle n'est pas intrusive et il n'y a pas de préparation de l'échantillon. Un système basé sur cette technique appliqué à l'analyse des particules dans les liquides, permettrait de déterminer la nature chimique élémentaire des polluants, notamment les métaux lourds (mais pas les composés organiques) et les concentrations massiques des éléments visés.

Ainsi, il apparaît que le couplage LIBS/LIBD permettrait d'accéder à la composition chimique, aux concentrations en masse, en nombre et aux tailles des particules sondées dans le liquide, à la fois in-situ et en temps réel. Ces deux techniques présentent donc un fort intérêt pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques des particules dans les liquides.

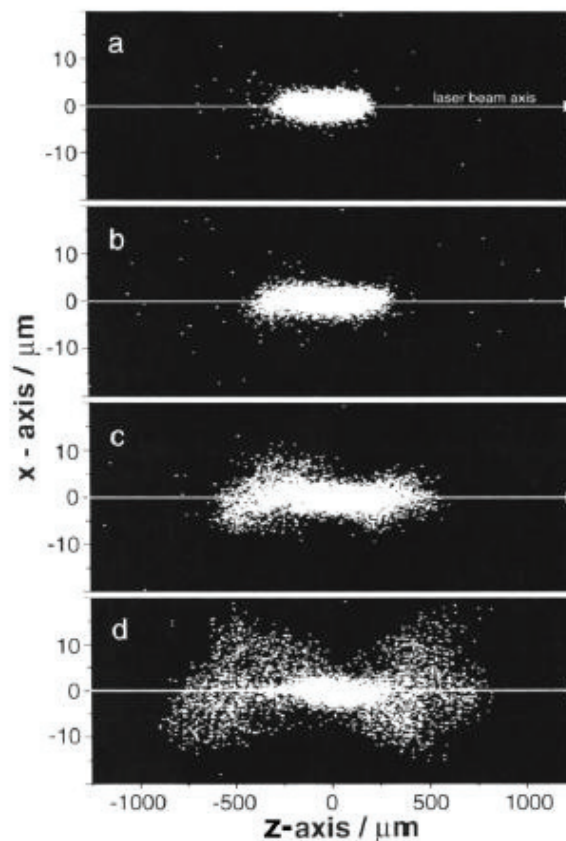


Fig. 5. Mean x , z -plasma co-ordinates induced by breakdown events on polystyrene reference colloids; particle diameter, (a) 19 nm; (b) 73 nm; (c) 304 nm and (d) 1072 nm.

Figure I 5 : Extrait de l'article de Bundschuh et al. [22] représentant différents claquages laser selon les tailles des particules

CHAPITRE II

La spectroscopie de plasma induit par laser

II.1 Généralités

II.1.1 Principe et avantages

La spectroscopie de plasma induit par laser appartient à la famille des techniques de spectroscopie d'émission atomique. Cette technique permet de faire une analyse qualitative et quantitative de la composition chimique d'un échantillon (solide, liquide, gaz et aérosols). Elle peut se résumer en trois étapes [25]:

- *Ablation laser* : vaporisation d'une fraction de matière à analyser et transformation de celle-ci à l'état plasma.
- *Emission optique du plasma* : désexcitation des atomes et des ions excités présents dans le plasma par émission spontanée de radiations.
- *Analyse spectroscopique du signal d'émission du plasma* : elle est réalisée au cours de l'émission plasma à l'aide d'un spectromètre équipé d'un détecteur.

La focalisation d'un laser à impulsions brèves (nanoseconde par exemple), permet de réaliser la vaporisation et la désexcitation en une seule et même étape, c'est la base de la technique LIBS [26].

L'ablation laser consiste à focaliser une impulsion laser énergétique sur un échantillon. L'énergie des photons du rayonnement laser qui arrivent sur la surface de l'échantillon, provoque un échauffement brutal de la matière. Il en résulte une élévation très localisée de la température du matériau. Lorsque la fluence ou l'irradiance (densité d'énergie par unité de surface) du laser dépasse le seuil d'ablation du matériau, celui-ci est vaporisé localement au niveau du point focal du laser.

La vaporisation entraîne la formation d'un plasma. La température initiale du plasma peut atteindre plusieurs milliers de degrés. Une partie du rayonnement émis par le plasma est ensuite collectée grâce à une fibre optique reliée à un spectromètre couplé avec un détecteur. Cette chaîne de collection de photons permet d'enregistrer des spectres de raies dans une gamme de longueurs d'onde s'échelonnant du proche ultraviolet (UV) jusqu'au proche infrarouge (IR) et incluant la gamme du visible (VIS). Chaque raie renseigne alors sur la présence et éventuellement avec un étalonnage préalable, sur la concentration d'une espèce atomique présente dans l'échantillon. La figure II-1 représente le schéma d'un montage standard LIBS.

La technique LIBS présente des avantages de grand intérêt pour des applications industrielles. Tous les éléments atomiques peuvent être détectés. En effet, l'échantillon à analyser n'a pas besoin d'une préparation préliminaire. Cette technique d'analyse élémentaire permet une détection simultanée de tous les éléments contenus dans un échantillon donné. Elle permet des mesures in-situ. La LIBS est potentiellement rapide et est adaptée à l'analyse à temps réel. Cette rapidité est fonction du nombre d'impulsions laser pour obtenir des résultats justes et exacts. L'analyse à distance ou de près reste encore possible selon les besoins [27].

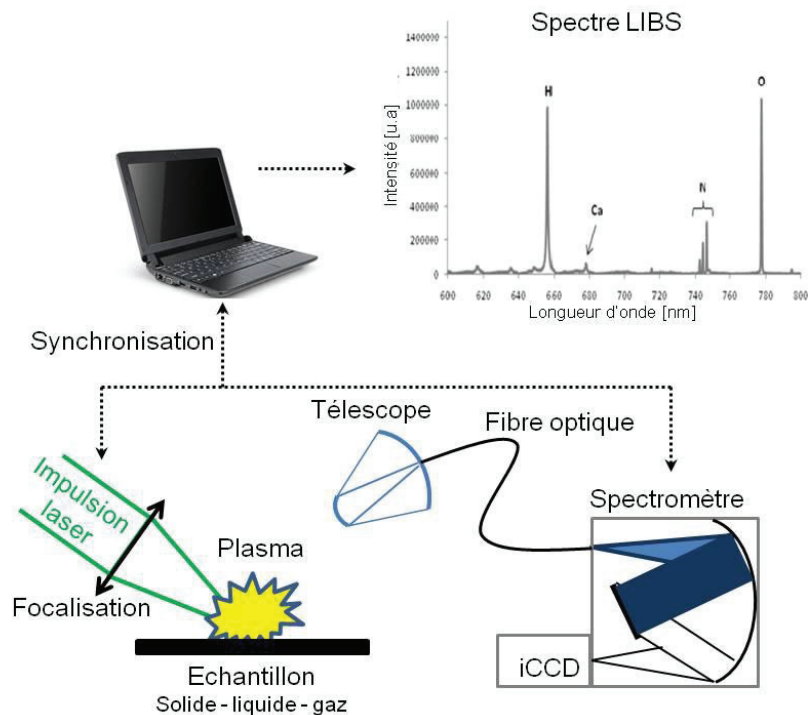


Figure II 1 : Schéma d'un montage expérimental standard LIBS

II.1.2 Création et émission d'un plasma : mécanismes physiques

II.1.2.1 L'interaction laser/matière

L'interaction laser-matière conduit à une ablation de cette matière. Lorsque la densité d'énergie (J/cm^2 ou GW/cm^2) est supérieure au seuil d'ablation de la matière, celle-ci est alors vaporisée localement au point focal. L'énergie, la fréquence, la durée, la longueur d'onde de l'impulsion et le milieu ambiant sont des paramètres clés dans le processus d'ablation.

a. Energie par impulsion et fréquence du laser

L'énergie par impulsion doit être suffisante pour la vaporisation de la matière, la formation du plasma et la génération de l'émission spontanée. Les énergies par impulsion laser utilisées en LIBS varient entre 1 et 1000 mJ selon la nature du milieu analysé et les exigences spécifiques des dispositifs expérimentaux. En règle générale, les énergies inférieures à 50 mJ sont utilisées dans le cas de petites distances focales (< 100 mm), de grande résolution spatiale et latérale (< 20 μm), de fréquences élevées (> 100 Hz) ou si l'impulsion laser est transmise via une fibre optique. Les énergies plus grandes que 50 mJ sont utilisées pour des distances focales allant de 200 mm à quelques mètres avec une faible résolution (> 200 μm) et des fréquences entre 10 et 100 Hz [28].

La fréquence des impulsions laser définit le nombre maximum de mesures en analyse LIBS. Elle impose une limite temporelle d'acquisition des spectres LIBS. Cette dernière dépend de la réponse du détecteur utilisé [28].

Il existe plusieurs gammes de fréquences suivant les caractéristiques des lasers (lasers pulsés Nd : YAG, 10 à 100 Hz ; laser solide continu ≥ 10 KHz ; diode laser ≥ 2 KHz).

b. Durée d'impulsion du laser

La durée d'impulsion est la caractéristique temporelle de l'impulsion laser. Selon sa nature (nanoseconde, picoseconde, femtoseconde), la durée de vie du plasma obtenu, peut varier. Par exemple, pour des impulsions nanosecondes, le plasma est généré tant que l'irradiation persiste. A la suite de l'interaction laser-matière, il peut exister une interaction additionnelle entre le faisceau laser et le plasma. En effet, le plasma peut être chauffé par le laser. Cependant, pour les impulsions femtosecondes, l'énergie est utilisée uniquement au travers de l'interaction laser-matière pendant une courte durée et avant la formation du plasma. L'interaction laser-plasma n'existe pas dans ce cas. Dans ces régimes d'impulsions subnanosecondes c'est-à-dire picoseconde et femtoseconde, la transition rapide de l'état de vaporisation à la formation du plasma, est dominante et l'émission du plasma est courte et faible [29]. La durée d'impulsion laser influence également l'interaction laser-matière avec la nature de l'échantillon. Effectivement, dans le cas des solides, les diamètres de cratères obtenus, se réduisent pour des durées d'impulsions courtes.

c. Longueur d'onde du laser

Les propriétés d'absorption d'un matériau dépendent de la longueur d'onde du rayonnement incident. L'absorption détermine la profondeur de pénétration de l'énergie d'impulsion laser mise en jeu dans le processus d'ablation et de vaporisation de la matière. Elle est influencée par l'interaction du laser avec la matière vaporisée, le plasma, les particules et les propriétés de la surface de l'échantillon. En guise d'exemple, dans le cas de surfaces réfléchissantes (métalliques), l'absorption diminue de 0.64 à 0.36 pour des longueurs d'ondes respectives de 200 nm à 1 μm [30]; le volume de pénétration d'une impulsion UV est par conséquent plus faible que pour une impulsion IR. Deux paramètres fonction de l'absorption sont généralement considérés :

- la profondeur de pénétration optique (L_{opt}) qui est inversement proportionnelle au coefficient d'absorption optique γ (cm^{-1}) du matériau. Elle est décrite comme étant la distance après laquelle l'irradiance du laser incident baisse de 37 % de sa valeur initiale dans le cas d'une ablation solide [31]. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Eq II.1} \quad L_{opt} = \frac{1}{\gamma}$$

- la profondeur de pénétration thermique (L_{th}) qui constitue la longueur de propagation de l'énergie thermique à travers l'échantillon après le début de l'irradiation laser. L'évolution temporelle et spatiale de la température dans l'échantillon dépend de la structure temporelle et de la géométrie de l'impulsion laser. La profondeur de pénétration thermique peut être estimée en fonction de la durée d'impulsion du laser suivant l'équation :

$$\text{Eq II.2} \quad L_{th} = 2(\sqrt{\chi\tau})$$

où χ (cm^2/s) représente la diffusivité thermique de l'échantillon et τ (s) la durée d'impulsion laser.

d. Gaz ambiant

L'atmosphère ambiante influence les propriétés et la dynamique du plasma induit par laser aussi bien que la transmission de radiation générée jusqu'au spectromètre. Les gaz utilisés dans l'analyse LIBS des substances solides et liquides sont en général l'argon, l'oxygène, l'azote, l'hélium et l'air. Ils sont aussi connus sous le terme de gaz de gainage. Le tableau II-1 montre les données physiques de ces gaz. Des études portant sur l'efficacité d'ablation par impulsion laser, montrent que la masse ablatée, augmente avec la densité du gaz ambiant [32]. Dans le cas d'un effet de plasma shielding négligeable, l'interaction entre le plasma et l'échantillon est meilleure sous un environnement de gaz ambiant avec une forte densité (par exemple l'argon). En effet, l'expansion du plasma est limitée par la densité massive environnante du gaz qui aboutit à une haute densité et température du plasma au voisinage de la surface de l'échantillon améliorant ainsi l'ablation du matériau. La profondeur d'ablation dans l'air augmente en réduisant la pression ambiante. Une baisse de pression de 1 bar à 0.1 mbar fait monter cette profondeur d'un facteur 5 [33]. Ce comportement s'explique par la baisse du plasma shielding pour de faible pression ambiante et la réduction des phénomènes de recondensation de la matière ablatée dans la région d'interaction, due à une augmentation du volume de plasma dont le centre s'éloigne de la surface cible.

<i>Gaz</i>	<i>Masse Molaire (g)</i>	<i>Densité (Kg/m³)</i>	<i>Energie d'ionisation (eV)</i>	<i>Conductivité thermique (W/mK)</i>	<i>Viscosité dynamique (10⁻³ Ns/m²)</i>
Argon (Ar)	39,95	1,784	15,76	0,0178	0,022
Oxygène (O ₂)	32,00	1,429	12,06	0,0266	0,019
Azote (N ₂)	28,00	1,250	15,58	0,0260	0,018
Hélium (He)	4,00	0,179	24,59	0,1500	0,022

Tableau II 1 : Densité des différents gaz ambiant utilisés dans l'interaction laser/matière à une pression de 1 bar et à une température de 293 K

II.1.2.2 Création et émission du plasma

L'interaction d'une impulsion laser suffisamment intense sur un échantillon, crée au point focal un échauffement jusqu'à la vaporisation de la matière. Dans le cas d'une impulsion nanoseconde, l'ablation débute bien avant la fin de l'impulsion laser entraînant ainsi une interaction entre la vapeur atomique en formation et le laser, induisant la formation d'un gaz ionisé appelé plasma. Ce dernier, globalement neutre, est caractérisé par un accroissement d'électrons selon plusieurs processus physiques : l'ionisation multiphonique, l'effet thermoionique et l'ionisation par collisions inélastiques ou effet de Bremsstrahlung inverse.

- *L'ionisation multiphonique* : Elle est obtenue par l'absorption simultanée de plusieurs photons suffisamment énergétiques par un atome neutre qui est ionisé par la suite. Ce processus est favorisé par les courtes longueurs d'onde car les photons sont plus énergétiques. Elle est décrite par l'équation :



où M représente l'atome éjecté de l'échantillon et vaporisé

λ , la longueur d'onde du laser

m , le nombre de photons absorbés

e^- , l'électron libre

h , la constante de Planck

M^+ , l'atome ionisé

- *L'effet thermoionique* : Il est provoqué par les vibrations des atomes dues à l'énergie thermique lorsque ceux-ci parviennent à surmonter les forces électrostatiques. L'effet croît de manière importante avec l'augmentation de la température, mais est toujours présent pour les températures au-dessus du zéro absolu.

- *L'ionisation par effet de Bremsstrahlung inverse ou rayonnement de freinage* : Elle correspond à l'absorption de photons par les électrons libres au cours des collisions inélastiques avec les atomes neutres et ceux ionisés. Lorsque l'énergie cinétique des électrons est suffisante, alors ces électrons peuvent à leur tour ioniser les atomes par le biais de processus collisionnels suivant la réaction ci-dessous :



Dans ce processus, les nouveaux électrons créés, augmentent de manière exponentielle et leur densité est proportionnelle au coefficient d'absorption du laser. Ainsi, plus l'effet Bremsstrahlung inverse est important, plus la densité électronique augmente. L'ionisation de la vapeur devient alors très rapide et conduit à une avalanche électronique et à la création du plasma constitué d'atomes, d'électrons et d'ions à l'état excité. L'ionisation par effet de Bremsstrahlung Inverse varie en λ^3 lorsque l'électron est situé au voisinage d'un ion et en λ^2 au voisinage des neutres. Il est donc beaucoup moins important aux courtes longueurs d'onde [34]. Au delà d'une certaine densité d'électrons, le plasma, peut devenir partiellement ou totalement opaque au faisceau laser. L'impulsion laser alors est écrantée par le plasma. L'échantillon reçoit moins d'énergie laser et donc sa vaporisation ralentit jusqu'à la fin de l'impulsion laser. Cette densité limite étant proportionnelle à $1/\lambda^2$, l'écrantage de la cible par le plasma est par conséquent moins pénalisant aux courtes longueurs d'onde.

Au cours d'une expérience LIBS, le plasma généré s'étend de manière transitoire dès la fin de l'impulsion laser. Ensuite, il se refroidit, se dilate et ses éléments (atomes, électrons, ions) vont se recombiner. Sa durée de vie dépend des paramètres expérimentaux tels que la longueur d'onde laser, la durée d'impulsion laser, l'éclairement, la nature de l'échantillon. L'émission du plasma dure plusieurs centaines de nanosecondes à plusieurs dizaines de microsecondes. Le plasma perd son énergie de façon radiative et thermique à cause des échanges et des collisions avec le milieu ambiant. Ses paramètres physiques caractéristiques tels que sa densité électronique N_e et sa température T baissent au cours du temps.

Au cours de son émission, les processus de recombinaisons radiatives permettent l'émission des photons dont la fréquence de rayonnement est caractéristique des ions, des atomes neutres et des molécules formées.

II.1.3 L'équilibre thermodynamique local

II.1.3.1 Principe

Le plasma est un milieu dont les espèces qui le constituent, échangent de l'énergie par le biais de processus collisionnels et radiatifs. Afin de le décrire, la notion d'équilibre thermodynamique (*ET*) peut être introduite. Les lois physiques qui décrivent le comportement du plasma sont alors les suivantes :

- *Loi de Maxwell* pour la distribution de la vitesse des électrons dans le plasma
- *Loi de Boltzmann* pour la distribution des populations des niveaux excités
- *Loi de Saha* pour la distribution des espèces en fonction de leur degré d'ionisation
- *Loi de Planck* pour la distribution spectrale du rayonnement

L'*ET* est atteint si ces lois sont définies à une même température. Dans le cas des plasmas induit par laser, la loi de Planck ne s'applique pas car le plasma émet un spectre de raies atomiques et non un rayonnement de type corps noir. Lorsque le nombre d'électrons au sein du plasma est suffisamment important, les phénomènes de collisions l'emportent sur les processus radiatifs. Le plasma peut alors être décrit par un équilibre thermodynamique local (*ETL*) établi en chaque point du plasma. Les distributions de Maxwell, Boltzmann et Saha restent valables dans cette condition et à une température dite locale. Cette hypothèse impose d'obtenir une densité électronique suffisamment grande pour considérer les taux collisionnels prépondérant aux processus de population et de dépopulation des niveaux d'énergie. Une valeur limite de densité électronique est définie par le critère de Mc Whirter [35] :

$$\text{Eq II.5} \quad N_e \geq 1,6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3$$

où N_e est la densité électronique

T est la température du plasma

ΔE est la plus grande énergie de transition pour laquelle la condition est valable

En applications LIBS usuelles, l'*ETL* est obtenu dès que N_e dépasse 10^{17} électrons/cm³. Ce critère est une condition nécessaire mais pas suffisante. De la même manière que pour N_e , un critère seuil sur la température est nécessaire pour décrire de manière rigoureuse un plasma à l'*ETL*. La température du plasma à l'*ETL* est de l'ordre de 10.000 K. Elle est calculée à partir de modèles de plasma en accord avec les équations de Boltzmann et Saha. La densité électronique quant à elle, est obtenue indépendamment des hypothèses considérées sur l'*ETL*. Elle est déterminée en fonction de l'élargissement de la raie d'intérêt étudiée. Cet élargissement appelé élargissement Stark dépend des interactions entre les atomes et le champ électrique généré par les électrons et les ions au sein du plasma. En supposant dans le cas d'un plasma induit par laser que l'élargissement induit par les ions est faible devant celui des électrons, alors la densité électronique est calculé en fonction de l'élargissement Stark mesuré et une valeur de densité électronique de référence disponible dans la littérature [26].

II.1.3.2 Intensité d'une raie d'émission

La spectroscopie d'émission optique repose sur l'analyse des raies spectrales émises par les espèces neutres, ionisées et parfois par les molécules au sein du plasma. A l'ETL, la distribution des populations des niveaux excités, suit la loi de Boltzmann. Lorsqu'un atome excité, effectue une transition électronique d'un état supérieur de niveau i vers un état inférieur j , l'intensité de la raie I_{ij} émise dans une direction de l'espace s'écrit :

$$\text{Eq II.6} \quad I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{ij}} \frac{NCg_i A_{ij}}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right)$$

où h est la constante de Planck

c est la vitesse de la lumière

λ_{ij} est la longueur d'onde de la raie considérée

N représente la densité d'atomes dans le plasma

C est la concentration de l'élément dans l'état d'ionisation considéré

g_i est le poids statistique du niveau d'énergie supérieur de la transition

A_{ij} est la probabilité de transition de la raie considérée

$Z(T)$ représente la fonction de partition de l'atome

E_i est l'énergie du niveau excité supérieur

T est la température du plasma

La résolution de cette équation implique le calcul de la température T du plasma, de la densité électronique N_e ou la réponse spectrale de l'appareil utilisé. En supposant que l'échantillon analysé est de nature physico-chimique homogène et constant alors les paramètres T et N_e peuvent être supposés constants au sein du plasma. Dans ce cas, l'intensité des raies d'émission d'un élément considéré évolue linéairement avec sa concentration selon l'équation (Eq II.6).

II.1.4 Analyse qualitative

II.1.4.1 Analyse des spectres

Les plasmas induits par impulsion laser sont naturellement transitoires. La figure II-2 schématise la cinétique du rayonnement d'un plasma induit par laser impulsionnel. Durant les instants de vie du plasma, son évolution peut être divisée en deux phases.

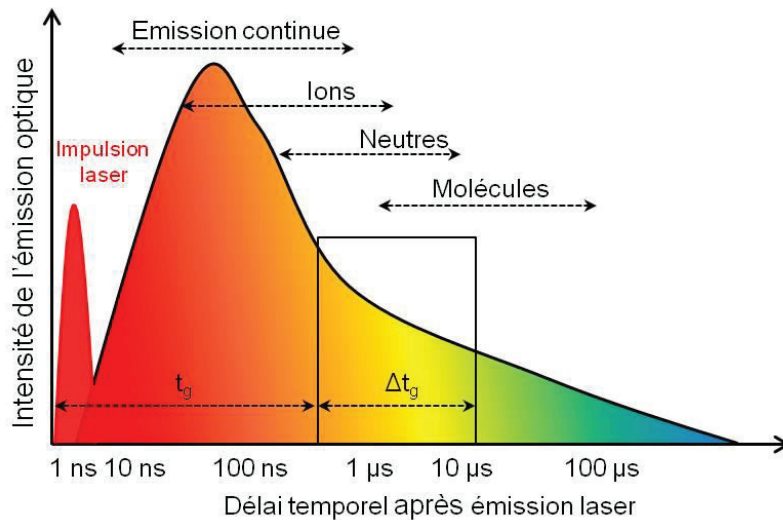


Figure II 2 : Emission de différentes espèces du plasma. t_g représente le délai entre l'impulsion laser et l'ouverture de la fenêtre d'acquisition du signal, Δt_g la durée d'acquisition du signal

La première phase est constituée principalement d'un rayonnement continu. Les électrons libres dans le plasma, libèrent une quantité importante de photons de manière continue. Deux processus contribuent à l'intensité de ce rayonnement continu. D'abord, il s'agit en grande partie du Bremsstrahlung qui est dû à la perte d'énergie des électrons sous forme de photon à la rencontre d'un atome neutre ou d'un ion. Ensuite dans une moindre mesure, viennent les émissions de recombinaison par capture d'électrons sur un niveau d'énergie atomique. Durant cette phase, les longueurs d'onde émises, ne correspondent pas à une transition électronique atomique particulière. L'intensité du rayonnement continu, décroît au cours du temps avec la baisse de la température et de la densité électronique du plasma.

La deuxième phase est constituée des émissions provenant majoritairement de la désexcitation des espèces ionisées et neutres. L'intensité du rayonnement continu a fortement baissé et laisse apparaître les raies d'émissions atomique et ionique. La figure II-3 montre une décroissance relativement rapide du fond continu en fonction du temps, permettant peu à peu une meilleure détection des raies discrètes issues des différentes espèces présentes dans le plasma.

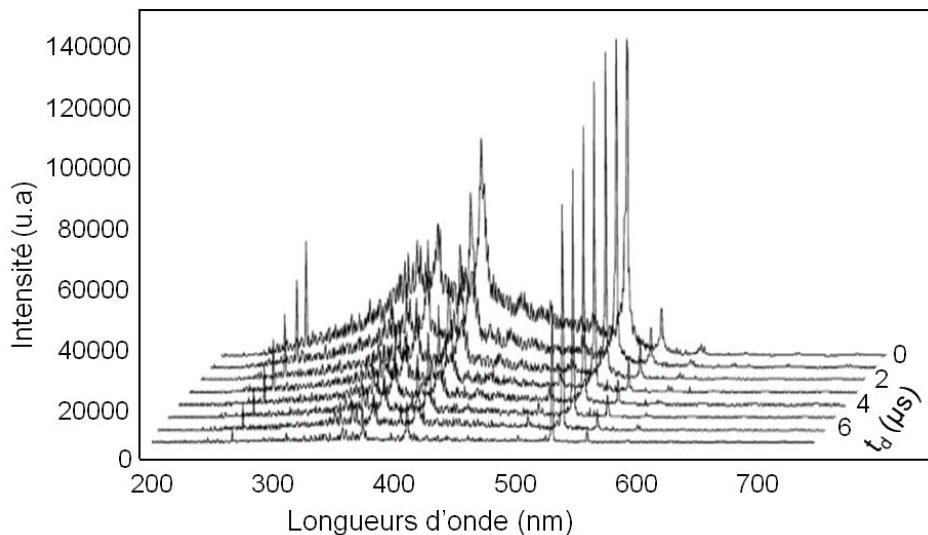


Figure II 3 : Spectre LIBS issu de l'analyse d'un échantillon d'eau, tracé pour différents instants (t_d) de vie du plasma [36]

Deux paramètres temporels, doivent être systématiquement optimisés dans le but de maximiser le signal LIBS. Ces paramètres sont décrits ci-dessous :

- *Le délai temporel (t_d)* : Temps au bout duquel l'enregistrement des spectres débute après diminution du rayonnement continu
- *La durée d'acquisition (Δt_g)* : Durée d'acquisition (figure II-2) des spectres d'émission de raies atomiques et ioniques.

Une dernière phase est souvent observée quand la température du plasma est en dessous de la température de dissociation des molécules. Il se produit alors des recombinaisons moléculaires laissant apparaître sur le spectre des raies provenant de molécules diatomiques.

II.1.4.2 Phénomènes d'auto-absorption

Lorsque le plasma devient optiquement épais avec une inhomogénéité spatiale, certains rayonnements émis par les atomes ou les ions peuvent être réabsorbés dans le plasma. C'est le phénomène d'auto-absorption. Il se manifeste par une saturation de l'intensité de la raie et un élargissement de cette dernière qui peut aller jusqu'au creusement d'un trou au centre de la raie d'émission comme illustré sur la figure II-4. Physiquement, ce phénomène est une conséquence de l'effet de gradient de température et de densité électronique dans le plasma. Le cœur du plasma étant plus chaud que sa périphérie, les densités d'atomes dans leurs états excités sont plus importantes dans le centre du plasma que celles des atomes situés sur la périphérie. Dès qu'un atome central libère un photon, ce dernier est susceptible d'être réabsorbé par un atome périphérique et son énergie sera égale à l'énergie de transition exacte des atomes désexcités. Dans ce cas, la recherche de maximum d'intensité ne pourra pas donner de résultat satisfaisant car l'intensité de la raie d'émission mesurée est plus faible que celle émise réellement par le plasma. Cela constitue une limite pour l'analyse quantitative. En présence d'auto-absorption, l'effet peut augmenter avec la concentration de l'espèce atomique considéré.

Afin d'éviter cet effet indésirable, un choix judicieux de la raie d'émission est requis en liaison avec sa concentration dans l'échantillon à analyser.

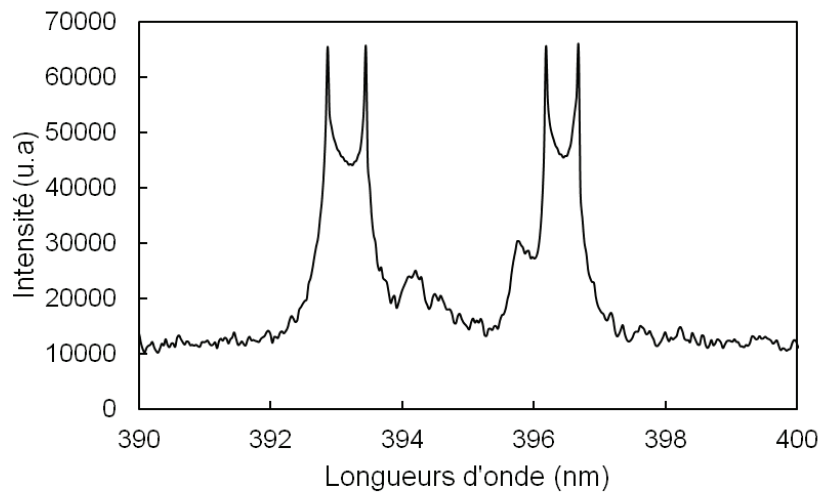


Figure II 4 : Spectre LIBS présentant des raies de Ca II 393.366 nm et Ca II 396.847 nm avec une forte auto-absorption

II.1.5 Analyse quantitative

La mesure quantitative vient compléter l'analyse qualitative obtenue par identification des raies atomiques sur le spectre d'émission du plasma. L'intensité de la raie considérée, permet de connaître la concentration de l'espèce atomique dans la matrice analysée. Il existe plusieurs approches pour l'analyse quantitative LIBS. Une première approche dite méthode de droite d'étalonnage est simple à mettre en œuvre si des étalons de même propriétés chimiques que l'échantillon sont disponibles. Elle présente une bonne justesse de mesure. La courbe d'étalonnage relie l'intensité de la raie de façon linéaire avec la concentration de l'élément analysé (Eq II.6).

Une autre approche quantitative appelée calibration free [37], permet la détermination directe des concentrations. Elle permet également le calcul de température T et de densité électronique N_e . Cette méthode s'affranchit de l'utilisation d'étalons. Elle est moins utilisée par rapport à la méthode par droite d'étalonnage. Sa mise en œuvre requiert des modèles qui peuvent avoir des domaines de validité limitée. Une dernière approche de type chimométrique est également utilisée pour des échantillons de type organique [38].

Parmi ces trois méthodes citées, l'analyse quantitative sera toujours influencée par des effets d'auto-absorption ou de matrice. S'agissant de l'auto-absorption, une des possibilités d'y remédier, consiste à corriger les pertes d'intensité et les déformations de profil de raie. Il est suggéré d'utiliser des raies dont le niveau d'énergie inférieur de la transition ne correspond pas au niveau d'énergie fondamental. En général ces raies sont moins sensibles à l'auto-absorption. Concernant les effets de matrice, il est possible de vérifier la réponse linéaire d'une variation de concentration d'un élément d'intérêt.

II.1.5.1 Droites d'étalonnage

Dans un état d'ionisation du plasma, l'intensité de la raie de transition électronique, varie en fonction de la concentration de l'espèce considérée. Elle augmente de façon linéaire avec la concentration. En considérant un étalon de même nature physico-chimique que l'échantillon, il est possible de considérer les densités atomiques, électroniques, et la température du plasma, constantes dans les mêmes conditions expérimentales. En reportant l'intensité de la raie de l'élément considéré, sur de la courbe d'intensité fonction de la concentration obtenue avec l'étalon de composition connue, cette intensité correspond à une concentration qui sera celle de l'élément dans l'échantillon analysée. Cependant certains effets non souhaitables peuvent faire fluctuer l'intensité de la raie d'émission. Ils peuvent être dus à l'inhomogénéité de l'échantillon ou à des variations d'énergie laser. Il est alors parfois conseillé de moyenniser l'acquisition des spectres sur un nombre important d'impulsions laser ou de normaliser l'intensité de la raie afin de s'affranchir de ses variabilités.

II.1.5.2 Normalisation du signal

Il existe plusieurs techniques de normalisation de l'intensité de la raie d'émission pour la mesure quantitative LIBS. Dans le cadre de l'analyse des solides, une des techniques utilisées est la normalisation par quantité de matière vaporisée en évaluant la masse ablatée à la surface du cratère. Cette masse correspond à la quantité de matière vaporisée. Cette technique est complexe et ne permet pas d'analyse directe.

Une autre technique est celle dite normalisation à 100 %. Cette méthode implique l'identification de toutes les espèces atomiques composant l'échantillon et la possession des droites d'étalonnage pour chacune d'elles. Elle consiste à considérer que la somme des concentrations de tous les éléments, est égale au rapport de la densité d'atomes dans l'échantillon sur celle dans l'étalon. Ce dernier doit être parfaitement connu afin d'identifier les effets de matrices dans l'interprétation des données analytiques.

II.1.5.3 Effets de matrice

Les effets de matrice sont à l'origine d'un changement d'environnement physico-chimique d'un élément atomique donné. L'interaction laser-matière ne s'effectue pas de la même manière pour l'analyse d'une espèce atomique par rapport à d'autres. Elle dépend de la nature de la matrice dans laquelle se trouve cet élément et varie en fonction des propriétés optiques, thermodynamiques et chimiques du matériau. Cette variation affecte directement l'intensité du signal d'émission du plasma et également de l'intensité de la raie considérée. Ainsi, en considérant le même élément dans deux matrices différentes et à la même concentration, les pentes des courbes d'étalonnage seront différentes pour chacune de ces matrices. Ce qui constitue une limite pour une méthode de quantification par droite d'étalonnage. Ces effets de matrice sont malheureusement observés dans la plupart des analyses par la technique de spectroscopie de plasma induit par laser.

II.2 La LIBS et l'analyse des polluants métalliques particulaires dans les liquides

La problématique de l'analyse des particules dans les liquides est de plus en plus étudiée. Dans la plupart des publications LIBS, ce problème est abordé sous l'angle des colloïdes. D'après Haisch *et al.* [39], les colloïdes dans les eaux naturelles ont été identifiés comme une phase supplémentaire dans l'aquifère pouvant influencer la migration de composés chimiques. D'après Bundschuh *et al.* [21], les colloïdes peuvent être décrits comme des particules en suspension avec une distribution en taille s'échelonnant de 1 nm à 1 µm. Selon Haisch *et al.* [39], cette distribution en taille se réduit à une gamme s'échelonnant de 100 nm à 1 µm. D'après leurs estimations (simulations, travaux précédents), les particules de tailles inférieures à 100 nm auraient une forte tendance à s'agglomérer alors que les particules de tailles supérieures à 1 µm seraient enclines à s'adsorber et sédimenter. Dans le milieu naturel, ces particules peuvent être de compositions diverses qui sont souvent des minéraux, des fragments de roches mais aussi des composés organiques. De manière générale, il existe un manque de connaissance sur le comportement des particules en suspension [40]. Cependant, d'après les différents auteurs [21] [39], les colloïdes peuvent grandement influencer le transport des contaminants, comme par exemple les métaux lourds. Selon les cas, pour un composé donné fonction des caractéristiques du milieu liquide, les colloïdes peuvent tout autant augmenter le coefficient de transport que le réduire (coagulation, sédimentation). Ainsi, le transport des métaux lourds qui sont des éléments de basse solubilité, peut potentiellement être facilité par la présence des colloïdes. Mais l'influence de ces derniers reste difficile à cerner car leurs caractéristiques sont mal connues en termes de composition chimique, tailles de particules et affinité avec les différents contaminants [39] [40].

D'après la littérature, l'analyse des colloïdes par les techniques classiques, est peu satisfaisante pour les raisons suivantes. Les techniques analytiques conventionnelles [39] [40] [41] sont gourmandes en temps (microscopie pour taille, composition chimique élémentaire de particule par exemple). De plus, elles impliquent le plus souvent un prélèvement pouvant induire les problèmes tels que le changement en taille et en composition chimique des particules dû à leur aggrégation mais aussi aux variations des paramètres thermodynamiques et hydrologiques [39]. Ainsi, certains paramètres varient très rapidement après prélèvement tels que la température, la conductivité, le potentiel hydrogène (pH) et les gaz dissous. La stabilité des colloïdes, c'est-à-dire la résistance à la dissolution, l'aggrégation, l'adsorption, est grandement influencée par les interactions chimiques avec la matrice liquide et les autres éléments la composant mais aussi les paramètres hydrogéologiques. Leurs caractéristiques physico-chimiques peuvent donc être altérées suite à un prélèvement. L'analyse des caractéristiques physico-chimiques des colloïdes dans leur milieu naturel, in-situ et en temps réel a donc motivé le développement de la technique LIBS et la transposition à l'étude de particules polluantes paraît donc parfaitement appropriée. Il existe peu d'articles dans la littérature concernant l'analyse de particules dans les liquides à l'aide de la technique LIBS. Une synthèse des principaux articles dont les dates de parution s'échelonnent de 1995 à 2012 sont présentés dans le tableau II-2. Les modes d'échantillonnage de l'analyte liquide, les montages LIBS, les performances analytiques sont décrites et commentés.

II.2.1 Modes d'échantillonnages de l'analyte liquide

L'analyse LIBS de particules dans les liquides requiert la mise en œuvre d'un dispositif d'échantillonnage. Dans la littérature, trois modes d'échantillonnage ont été souvent mis en œuvre pour l'analyse des particules dans les liquides. Ces configurations sont les suivantes :

- *La cuvette*
- *L'analyse sur substrat (filtre)*
- *Le jet liquide*

II.2.1.1 Cuvette

L'analyse des liquides contenus dans une cuvette peut être surfacique ou en volume selon les besoins de l'opérateur. Concernant les analyses dans la masse ou en volume du liquide, deux points limitant les performances analytiques ressortent:

- la faible durée de vie du plasma
- le faible rapport signal sur bruit des raies des spectres des éléments sondés.

Ces deux points sont inhérents à l'analyse dans le liquide et ont bien été explicités par Haisch *et al.* ainsi que par Bundschuh *et al.* [21] [39]. Les deux auteurs ont constatés que l'émission du plasma cessait en quelques centaines de nanosecondes. La faible durée de vie du plasma et sa faible émission sont imputées selon eux au fort taux de désexcitation non radiative induit par la densité du liquide. En effet, l'eau est environ trois ordres de grandeur plus dense que l'air à pression atmosphérique. Ainsi, beaucoup d'atomes dans l'état excité sont désexcités sans émission radiative par collision avec l'environnement liquide. Le plasma, plus confiné, favorise l'émission du fond continu au détriment du signal LIBS. Il est à noter que cette approche n'est pas adéquate dans le cas de l'analyse d'une eau ou d'un liquide à forte turbidité. Autre part, Ito *et al.* [42] rapportent d'autres défauts inhérents à l'utilisation d'une cuvette en quartz. Dans leurs conditions expérimentales, des bulles seraient formées dans le liquide et interféreraient avec les impulsions lasers gênant ainsi l'analyse. De plus, la face de la cuvette traversée par l'impulsion laser serait rapidement polluée dans le cas d'un liquide turbide. Enfin, Knopp *et al.* [43] rapportent que la cuvette peut potentiellement être endommagée par les ondes de choc générées dans le liquide par le plasma. Il est à noter que Yamaguchi *et al.* [40] utilisent un agitateur magnétique afin d'empêcher les particules de sédimenter.

II.2.1.2 Cuvette surface

Afin de palier aux problèmes mentionnés ci-dessus, l'analyse du liquide peut être réalisée sur sa surface. Mais dans ce cas, l'interaction de l'impulsion laser avec la surface du liquide produit des éclaboussures. Des gouttes de liquide recouvrent alors les optiques de focalisation et compromettent l'application de cette technique dans des conditions optimales. Cependant, selon Zhang *et al.* [44], l'analyse de surface permet d'éviter l'un des effets mentionnés ci-dessus, tel le confinement. Cette approche n'est pas utilisée pour l'analyse des particules mais seulement pour les mesures sur les éléments dissous.

II.2.1.3 Dépôt sur substrat

Une autre possibilité consiste à déposer les particules sur un substrat pour une analyse LIBS différée. Que ce soit pour la fraction dissoute ou la fraction particulaire, beaucoup de travaux mettent en évidence une amélioration des limites de détection d'un à deux ordres de grandeur lorsque l'analyse est faite sur substrat. Les travaux de Haisch *et al.* [39] mettent en évidence une nette amélioration des limites de détection lorsque les particules sont déposées sur un substrat. L'analyse est réalisée sur site, mais perd son caractère « en ligne ». Toujours selon Haisch *et al.*, les résultats obtenus avec l'analyse en cuvette et avec jet liquide ne satisfaisaient pas la demande en termes de performance de limites de détection pour des applications environnementales concernant l'analyse des colloïdes. Cependant, les auteurs ne font pas mention de la réglementation à laquelle ils se réfèrent. Les limites de détection trouvées (600 µg/L) sur l'analyse de particules de fer avec un jet liquide sont pourtant inférieures aux valeurs indiquées par l'arrêté du 2 février 2008 (voir tableau II-2). Ils ont alors utilisé la technique d'ultrafiltration pour séparer fraction liquide de la fraction particulaire et réaliser une analyse sur filtre de la fraction particulaire. Des filtres à membrane polycarbonate ont été utilisés. En revanche, le temps au bout duquel l'analyse peut être réalisée est considérablement rallongé, avec un débit de filtration de 1 mL/min. Ainsi, l'analyse d'un échantillon de 120 mL ne peut être réalisée qu'au bout de deux heures alors que l'échantillonnage par jet liquide permet de travailler avec débit de 150 mL/min.

II.2.1.4 Jet liquide

Une alternative aux trois approches citées ci-dessus consiste à travailler avec un jet liquide. D'après Singh *et al.* [45], l'utilisation du jet liquide présente plusieurs avantages. Tout d'abord, le volume évaporé par le faisceau laser est bien défini et égal à la taille du spot multiplié par l'épaisseur du jet. Il a peu d'interaction avec le liquide et les éclaboussures sont ainsi réduites vu que la quasi-totalité du liquide interagissant avec le faisceau est vaporisée. L'interaction entre le plasma et les molécules d'eau est ainsi réduite. De plus, un étalon interne peut être ajouté dans le jet afin de pouvoir normaliser la réponse et améliorer la courbe d'étalonnage.

Dans beaucoup d'études [46], les limites de détection obtenues sur la fraction dissoute se sont avérées meilleures avec le jet liquide qu'avec l'analyse dans la masse ou en volume du liquide. Cette approche a été utilisée par Haisch *et al.* et Ito *et al.* [39] [42] pour la détection de particules dans l'eau. Haisch *et al.* ont montré que les limites de détection obtenues avec le jet liquide étaient meilleures pour la détection de particules. Le jet liquide utilisé dans leurs travaux permettait d'obtenir un débit d'environ 160 mL/min. Dans l'étude menée par Haisch *et al.*, un flux d'azote de gainage a été utilisé pour améliorer le confinement du jet. Dans leurs travaux, Ito *et al.* montrent qu'ils obtiennent un meilleur rapport signal sur fond pour la détection de raies de fer en utilisant de l'hélium comme gaz de gainage. C'est également ce gaz qui est utilisé dans les expériences de Nakamura *et al.* [47].

L'utilisation de ce mode d'échantillonnage n'est pas sans problèmes. L'intensité du fond continu reste importante, limitant le rapport signal sur fond. De plus, selon les particules en suspension dans le liquide, il y a risque d'obstruction de la buse lorsque la charge en particules est importante. A cet égard, Nakamura *et al.* indiquent dans leurs travaux que le système de jet liquide fonctionne en circuit fermé. L'analyte est donc placé dans un bain à ultrasons pour prévenir les effets d'agglomération de particules afin d'éviter que la buse permettant la sortie du jet ne soit obstruée.

Les analytes liquides sont également traités au bain à ultrasons mais seulement avant les mesures LIBS dans les travaux de Haisch *et al.*. Enfin, il est à noter que le liquide analysé par Nakamura *et al.* présentent une turbidité non négligeable. Le jet liquide permet donc des analyses dans ce cas. La configuration jet liquide apparait comme la méthode la plus efficace, particulièrement en termes de sensibilité et de répétabilité.

Durant ces deux dernières années, deux publications [48] [49] ont fait état de la nature discrète des particules détectées dans des suspensions analysées par LIBS. Le jet liquide est utilisé comme mode d'échantillonnage des particules dans leurs travaux même si les approches expérimentales sont différentes. Snyder *et al.* [48] insiste sur l'ajustement délicat de la position du jet liquide dans le plan de focalisation du laser pour un signal LIBS tout à fait stable et répétable. Rosado *et al.* [49] ont utilisé un système LIBS commercial et ont discuté sur l'effet de la taille des particules sur les droites d'étalonnage.

Par rapport à ces modes d'échantillonnage de l'analyte décrits dans la littérature, d'autres modes pourraient être envisagés. L'analyte pourrait être transformé en gouttelettes [50] ou en aérosol [51] puis analysé ensuite directement par laser. La seconde solution consistant à analyser un nuage d'aérosols serait alors assez proche de travaux précédemment engagé à l'INERIS dans le cadre de la thèse de T. Amodeo [26].

Particules	Echantillonnage	Tailles	Eléments	Longueur d'onde (nm)	L _D	Réglementation	Références
FeO(OH)	Jet liquide Gainage He		Fer (Fe I)	260, 261, 268, 299, 301	0.6 ppm soit 600 µg/L	Fe+Al 5 mg/L	[42]
ErBa ₂ Cu ₃ O _x	Cuvette	200 nm	Erbium (Er I)	400.8	qq µg/L	Er Non répertorié	[43]
			Barium (Ba II)	455.4	6.6 µg/L	Ba Non répertorié	
			Cuivre (Cu I)	324.8, 327.4	qq µg/L	0.5 mg/L	
FeO(OH)	Jet liquide Gainage He		Fer (Fe I)	259.96 260, 261, 268, 299, 301	16 ppb Soit 16 µg/L	Fe+Al 5 mg/L	[47]
SiO ₂	Cuvette	250+/-29nm	Silicium (Si I)	288	0.1 g/L	Si Non répertorié	[39]
Fe	Jet liquide Gainage N ₂	180+/-32 nm	Fer (Fe I)	Multiplet entre 258.45 et 264.40	600 µg/L	Fe+Al 5 mg/L	
SiO ₂	Sur filtre	250+/-29nm	Silicium (Si I)	Multiplet 243.515 à 263.128 (7raies)	183 ng Soit ~ 1.5 µg/L	Si Non répertorié	
Zn/Cd	Sur filtre	318+/-34 nm	Zinc (Zn I)	326.106 à 334.594	Zn 98 ng Soit ~ 1 µg/L	Zn 2 mg/L	
Zn/Cd	Sur filtre	318+/-34 nm	Cadmium (Cd I)	340.365 à 361.445	Cd 670 ng Soit ~ 7.4 µg/L	Cd 0.2 mg/L	

Tableau II 2 : Caractéristiques des éléments analysés : modes d'échantillonnage et limites de détection

Particules	Echantillonnage	Tailles	Eléments	Longueur d'onde (nm)	L _D	Réglementation	Références
Eu ₂ O ₃	Cuvette	150 à 200 nm	Europium (Eu I) (Eu II)	459.4, 462.7, 466.1 372.4 à 452.2	2.10 ⁻⁷ mol/L Soit 30 µg/L	Eu Non répertorié	[52]
Eu ₂ O ₃	cuvette	150-200 nm	Eu (Eu I)	459.4, 462.7, 466.1	30 µg/L	Eu Non répertorié	[21]
Al ₂ O ₃	Cuvette	2.31 µm	Aluminium (Al I)	394.4, 396.2	Non communiquée	Fe+Al 5 mg/L	[41]
MgO	Cuvette	33.1 µm	Magnésium (Mg I)	383.8	Non communiquée	Mg Non répertorié	
CaCO ₃	Cuvette	13.4 µm	Calcium (Ca I)	422.7, 428.3 à 435.5 (7 raies)	Non communiquée	Ca Non répertorié	
	Cuvette		Calcium (Ca II)	393.4, 396.8	Non communiquée	Ca Non répertorié	
Al (OH) ₃ (Gibbsite)	Cuvette	0.39 et 3.8 µm	Aluminium (Al)	394 et 396	Non communiquée	Fe+Al 5 mg/L	[40]
Al ₂ O ₃	Cuvette	1.3, 2, 4, 8, 14, 30, 57 µm	Aluminium (Al)	394 et 396	Non communiquée	Fe+Al 5 mg/L	
Pd particule (PEM full cells water)	Jet liquide	400-500 nm	Palladium (Pd I)	340.46	Non communiquée	Pd Non répertorié	[48]
Al ₂ O ₃	Jet liquide	2-90 µm	Aluminium (Al II)	396.1	Non communiquée	Fe+Al 5 mg/L	[49]

Tableau II-2 (suite) : Caractéristiques des éléments analysés : modes d'échantillonnage et limites de détection

II.2.2 Performances analytiques de l'analyse des particules dans les liquides

II.2.2.1 Différentiation fraction particulaire/fraction dissoute

Du fait des seuils de claquage différents entre solide, liquide, gaz, le claquage du faisceau laser est plus probable sur une particule dans le liquide que sur le liquide seul. Il est ainsi possible de différencier la fraction dissoute de la fraction particulaire. Ainsi, Yun *et al.* [52] ont appliqué l'analyse LIBS à la surveillance de la formation d'un colloïde d'euporium $\text{Eu}(\text{OH})_3$ alors que le pH de la solution varie. Yamaguchi *et al.* [40] ont mis à profit cette différence de claquage entre le liquide seul et le liquide avec particules en suspension pour différencier la fraction particulaire de la fraction dissoute. Dans cette approche, les auteurs règlent l'énergie du faisceau laser à 20 mJ dans une solution aqueuse d'aluminium, de telle sorte qu'il n'y ait pas de claquage et donc pas de détection d'aluminium correspondant à la fraction dissoute. Ensuite, une solution avec des particules en suspension d'aluminium de $0.39 \mu\text{m}$ est sondée avec la même énergie laser. L'aluminium est alors détecté. Cette détection est donc imputable aux particules d'aluminium. Ainsi, la fraction particulaire peut être séparée de la fraction liquide en ajustant l'énergie. Cependant, une baisse trop importante de l'énergie peut aboutir à une chute de la limite de détection.

II.2.2.2 Evolution linéaire de l'intensité LIBS en fonction des concentrations

Plusieurs auteurs ont mis en évidence la relation linéaire reliant l'intensité des raies du plasma avec la concentration des particules. Ainsi, Yun *et al.* [52] mettent en évidence ce résultat important sur une plage de concentration en particules dans le liquide s'échelonnant de 10^{-1} à 10^2 mg/L. Dans leur article, Hotokezaka *et al.* [41] ne donnent pas de limites de détection. Cependant, ils montrent que les courbes d'étalonnage sont linéaires sur environ deux ordres de grandeurs avec des concentrations en particules s'échelonnant 10^{-5} à 10^{-3} mol/L pour l'aluminium, 10^{-4} à 2×10^{-3} mol/L pour le calcium et de 4×10^{-4} à 2×10^{-3} mol/L pour le magnésium.

II.2.2.3 Limites de détection

Plusieurs auteurs ont mis en évidence des différences de limites de détection entre les fractions dissoutes et les fractions particulaires. Les limites de détections obtenues en sondant les fractions particulaires sont supérieures à celles obtenues en sondant la phase dissoute. Ainsi, Knopp *et al.* [43] ont effectué des mesures sur des particules d' $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Les limites de détection des éléments constituant ces particules se sont avérées d'un facteur environ 1000 fois inférieures à celles obtenues pour ces mêmes éléments dans la fraction dissoute. Ainsi la limite de détection sur le baryum (Ba) particulaire est de $6.6 \mu\text{g/L}$ contre 6.8 mg/L pour le Ba dissous. De même, dans l'étude de Yun *et al.* [52], les auteurs comparent les limites de détection obtenues entre la fraction dissoute et la fraction particulaire. La sensibilité du LIBS dépend de l'état physico-chimique de l'Euporium (Eu). L'émission spectrale due aux particules en suspension est plus élevée que l'émission due aux ions.

Tout comme les résultats mis en avant par Knopp *et al.* [43], les limites de détection obtenues sur les fractions particulaires sont bien meilleures que celles obtenues sur la fraction dissoute. Il y a deux ordres de grandeur entre les deux. A titre d'exemple, les limites de détection obtenues pour les ions aqueux Eu^{3+} et les particules Eu_2O_3 sont 3.3×10^{-5} mg/L et 2×10^{-7} mg/L respectivement. Cette tendance se confirme dans les travaux de Bundschuh *et al.* [21]. Les limites de détection respectives des ions Eu^{3+} et des particules de Eu_2O_3 sont 5 et 0.03 mg/L soit, encore une fois, deux ordres de grandeur. Cette limite de détection est calculée selon la formule classique de l'Union International de Chimie Pure Appliquée (IUPAC) :

$$\text{Eq II.7} \quad L_D = \frac{3\sigma}{S}$$

où le facteur multiplicatif 3 correspond à un risque d'erreur de 0.13 % de ne pas trouver la substance recherchée

σ est la Relative Standard Deviation (RSD) ou l'écart type des échantillons au voisinage de la raie étudiée

S est la pente de la courbe d'étalonnage.

Haisch *et al.* [39] ne font pas de comparaison entre l'état dissout et l'état particulaire. Cependant, ils établissent une hiérarchie des limites de détection selon le mode d'échantillonnage utilisé. Ainsi, la meilleure limite de détection est obtenue par analyse sur filtres soit après préconcentration avec des valeurs d'environ 1 à 1.5 $\mu\text{g/L}$ pour la détection du silicium (Si) et du zinc (Zn). Les limites de détection trouvées, se sont avérées meilleures avec le jet liquide plutôt qu'avec l'analyse en cuvette. Nakamura *et al.* [47] ont utilisé une double impulsion laser. Cette configuration a permis de faire passer les limites de détection de 0.6 ppm (600 $\mu\text{g/L}$) dans leur étude précédente à 16 ppb (16 $\mu\text{g/L}$) dans cette nouvelle étude.

Finalement, le tableau II-2 montre que les meilleures limites de détection, soient 1 $\mu\text{g/L}$, sont obtenues par Haisch *et al.* [39] avec une analyse sur substrat mais en différé après deux heures de filtration. Pour une analyse en ligne, les résultats obtenus par Knopp *et al.* [43] (6 $\mu\text{g/L}$) avec le mode d'échantillonnage cuvette sont très satisfaisants. Néanmoins, ils sont en contradiction avec ceux (0.1 g/L) de Haisch *et al.* [39] obtenus avec le même mode d'analyse. Vu les arguments avancés par ces derniers, il n'est pas si évident de généraliser l'obtention d'aussi bons résultats en utilisant le mode cuvette. Enfin, l'analyse en mode jet liquide par double impulsion avec gainage d'hélium fournit également de bons résultats [47].

II.2.2.4 Limites de détection et de quantification comparées à la réglementation

La pollution due aux métaux lourds n'était pas la préoccupation majeure des auteurs dont les travaux sont synthétisés dans ce chapitre. Il y a donc peu de limites de détection obtenues qui puissent être comparées avec des valeurs issues d'une réglementation. Les valeurs limites fixées pour le rejet dans les eaux naturelles sont aussi reportées dans le tableau II-2. Elles sont extraites de l'arrêté du 2 février 2008. Seules les limites de détection des éléments Ca, Fe et Zn détectés par LIBS à l'état particulaire dans l'eau peuvent être comparées aux valeurs limites de rejet. Quelque soit le mode d'échantillonnage, toutes les valeurs de limites de détection LIBS sont inférieures aux valeurs fixées par l'arrêté.

Cependant, dans la pratique, ce sont les limites de quantification qui sont comparées à la réglementation. Elles incluent une incertitude sur la reproductibilité de la mesure. En admettant que les limites de quantification ont une valeur numérique environ trois fois plus élevée que les limites de détection. Elles peuvent alors être obtenues à partir des tableaux de limites de détection LIBS. Ainsi, alors que la valeur limite de détection pour les rejets en Fe équivaut à 2.5 mg/L, la limite de quantification LIBS est de $3 \times 600 = 1\ 800 \mu\text{g/L}$ en utilisant un jet liquide [39] [42] et cette valeur tombe à environ $3 \times 16 = 48 \mu\text{g/L}$ avec un jet liquide sondé par une double impulsion laser. Les résultats sont très bons en analyse différée après deux heures de filtration puisque les limites de quantification sont alors de 3 et 22.2 $\mu\text{g/L}$ pour le Zn et le Cd respectivement alors que les valeurs limites de rejet valent 2 et 0.2 mg/L pour ces mêmes éléments respectivement.

II.2.2.5 Eléments caractéristiques des montages LIBS

Les éléments caractéristiques les plus importants des montages LIBS dédiés à l'analyse des particules dans les liquides de différents auteurs sont rassemblés dans le tableau II-3. Dans la majorité des articles étudiés et présentés dans ce document, les lasers retenus, délivrent tous des impulsions nanosecondes et que toutes ces études ont été quasiment réalisées avec une longueur d'onde de 532 nm. L'énergie laser est toujours optimisée selon les montages mis en œuvre. Elle peut varier de la dizaine de millijoules à une centaine de millijoules. Elle peut être réglée de telle sorte qu'il n'y ait pas de claquage dans le liquide mais que sur les particules pour différencier la phase particulaire de la phase dissoute ; c'est le cas de la LIBD. Il n'y a pas de remarques particulières sur les montages de focalisation et la collection du signal dans les travaux présentés dans ces articles. Dans les publications utilisant la cuvette, on remarque que les délais et les durées d'acquisition du signal sont courts. C'est la conséquence du confinement du plasma dans le volume du liquide. Les délais et temps d'acquisition restent également courts dans la configuration jet liquide

Laser	λ laser (nm)	Energie (mJ)	Focalisation (mm)	Echantillonnage	Nb accu	Délai	Intégration	Références
Nd Yag 10 Hz/ns	1064	100 à 400	50	Jet liquide	50 à 1000 impulsions	400 ns	3000 ns	[42]
Laser colorant + excimer	500	22+/-2	2 x 20	Cuvette	10 à 25 impulsions	40 ns	1 μ s	[43]
Nd YAG 20 Hz 8ns	532	150	200	Jet liquide	50 à 2000 impulsions	Délai sur 2 nd pulse	---	[47]
NdYAG 20 Hz/6ns	532	150	200	Jet liquide	idem	1600 ns	3000 ns	
Nd YAG 10 Hz/ns	532 532 532	50 200 70	--- --- ---	Cuvette Jet liquide Filtre	--- --- ---	68-118 ns 750 ns 750 ns	50 ns 500 ns 300 ns	[39]
Nd YAG 20 Hz/12 ns	532	5 +/- 0.2	20	Cuvette	1000 impulsions	100 ns	1000 ns	[52]
Nd YAG 20Hz	532	5	20	Cuvette	1000 impulsions	100 ns	1000 ns	[21]
Nd YAG 20 Hz ns	532	15	50	Cuvette	10000 impulsions	---	1 μ s	[41]
Nd YAG 20 Hz/ns	532	20 à 45	100	Cuvette	1000 impulsions	---	1 μ s	[40]
Nd YAG 5 Hz/8 ns	1064	300	90	Jet liquide	10000 impulsions	3 μ s	10 μ s	[48]
Nd YAG 20 Hz/4 ns	266	15	télescope	Jet liquide	120 impulsions	600 ns	4 μ s	[49]

Tableau II 3 : Résumé des principaux éléments utilisés par les différents auteurs pour leurs montages LIBS

CHAPITRE III

Dispositifs expérimentaux

III.1 Description du matériel utilisé

III.1.1 Cellule d'analyse : configuration jet liquide

La cellule d'analyse liquide (figure III-1) utilisée lors des expériences, a été confectionnée par la société *IVEA solution*. Cette dernière est une entreprise française qui développe des systèmes et appareillages dédiés à l'analyse de matériaux par la technique LIBS. La cellule permet l'analyse des liquides sous forme de jet liquide. Son principe de fonctionnement se définit comme suit. Le liquide circule à travers des tuyaux flexibles grâce à deux pompes péristaltiques permettant d'avoir un cycle fermé d'écoulement. L'une des pompes assure l'arrivée du liquide au niveau de la cellule et l'autre permet le retour dans la suspension. Ces pompes péristaltiques (figure III-2) sont étanches et le seul élément en contact avec le fluide est le tuyau flexible. Les risques de fuite sont ainsi limités et le volume de liquide déplacé est proportionnel à la vitesse de rotation de la pompe ; ce qui offre une grande précision.

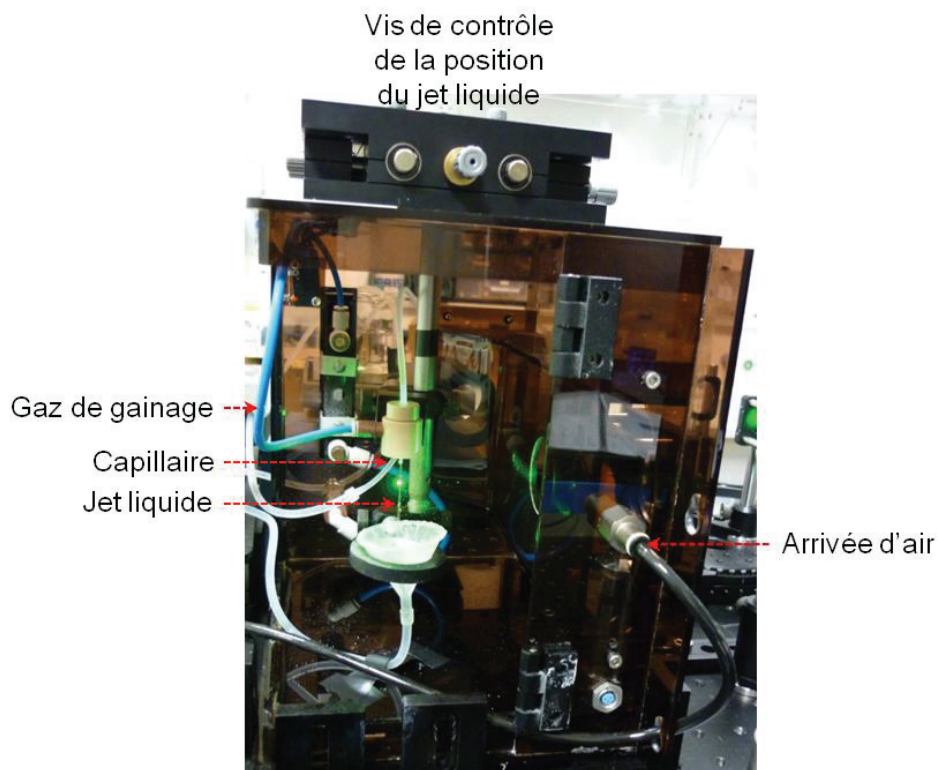


Figure III 1 : Cellule d'analyse liquide: configuration jet liquide

Le tuyau utilisé dans le transport de l'analyte jusqu'à la cellule est connecté à un capillaire permettant la formation d'un jet uniforme. Le diamètre du capillaire est de 1 mm et le débit du jet est de 150 mL/min. Ce débit est réglable au niveau de la pompe. Une arrivée de gaz de gainage, combinée avec le capillaire dans un embout, permet d'assurer un écoulement laminaire régulier de la suspension liquide. Une deuxième arrivée de gaz, cette fois-ci d'air comprimé, permet la réduction des éclaboussures (splashing) sur les optiques. Un système de contrôle avec des pas de vis micrométriques, assure le déplacement fin du jet dans le plan de focalisation du laser. Une ouverture est réalisée sur l'une des faces de la cellule permettant ainsi au faisceau laser d'arriver jusqu'au jet liquide sans contact intermédiaire autre que les optiques utilisées. La cellule forme un bloc fermé, réduisant les diffusions du laser et du plasma au cours des expériences.

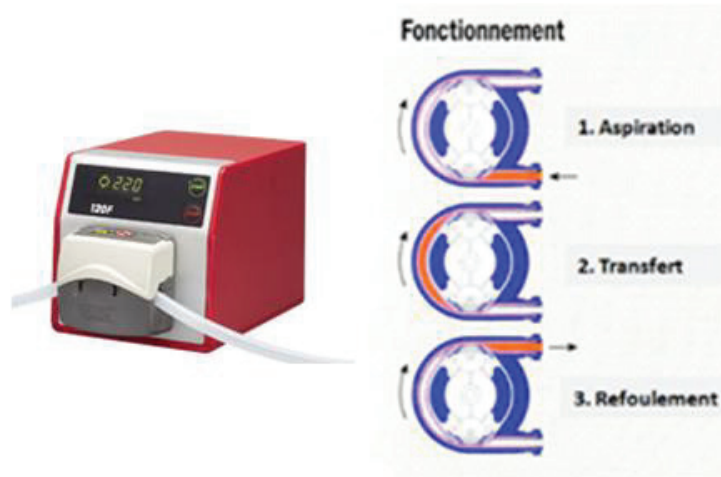


Figure III 2 : Pompe péristaltique Watson-Marlow Pumps Group, modèle 120 U et son principe de fonctionnement [53]

III.1.2 Matériel utilisé pour l'analyse et le contrôle des suspensions

III.1.2.1 Le Microscope électronique environnemental à balayage

Afin de caractériser les particules utilisées dans l'analyse des suspensions liquides, l'étude de leur morphologie et de leur composition chimique a été réalisée en microscopie électronique environnementale à balayage ou environmental scanning electron microscopy (ESEM). L'intérêt du microscope électronique environnemental est focalisé sur l'analyse d'un échantillon biologique ou d'un matériau hydraté. La figure III-3 illustre le microscope environnemental utilisé dans ces travaux.

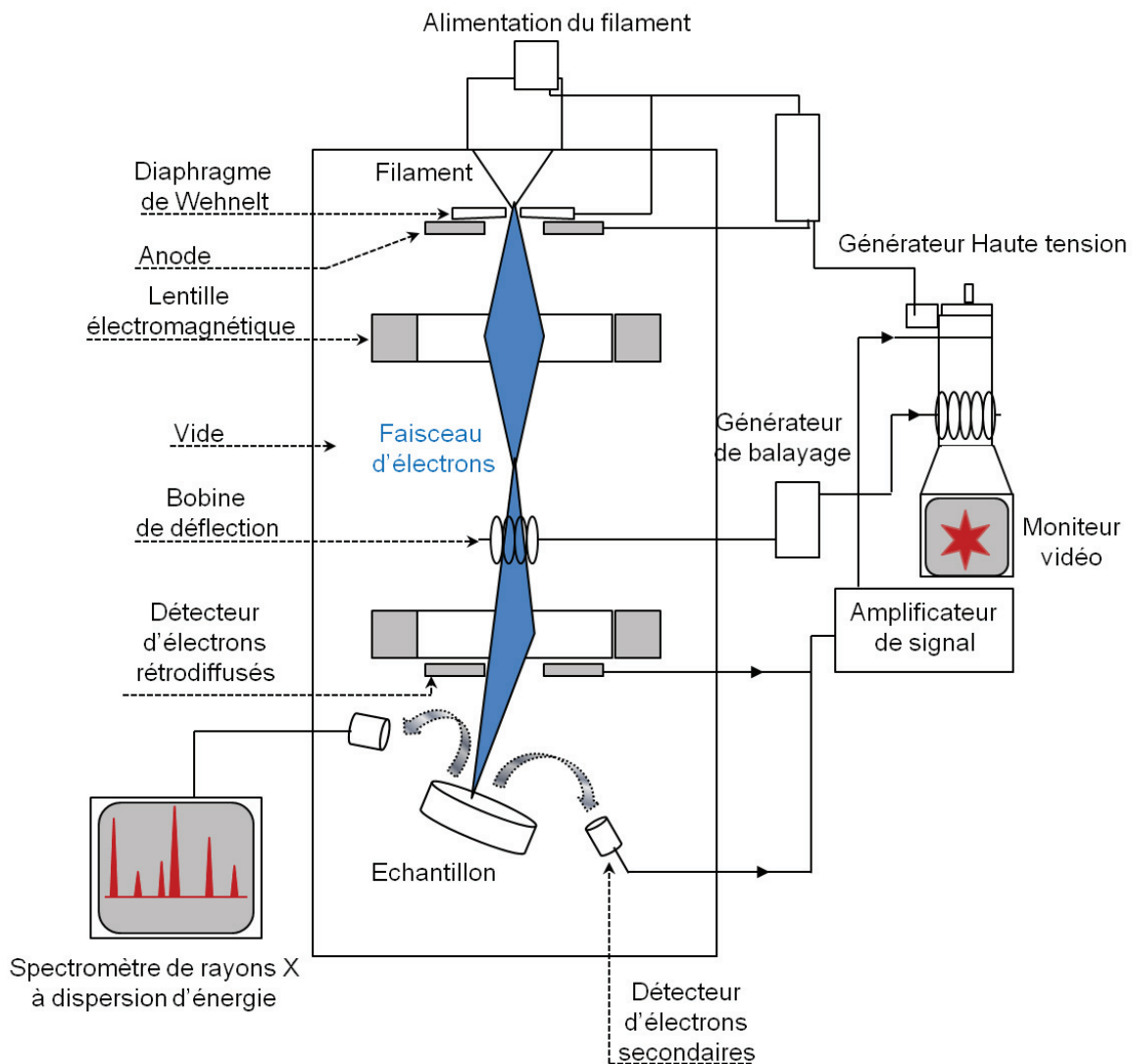


Figure III 3 : Schéma du microscope électronique environnemental à balayage (FEI Company, modèle Quanta 400)

En microscopie électronique à balayage « classique », l'échantillon est métallisé à l'or ou au carbone afin de le rendre le plus conducteur possible et d'éviter ainsi les artéfacts d'imagerie par effets de charges électroniques de surface, puis examiné dans la chambre du microscope sous un vide de 10^{-5} à 10^{-7} mbar. Dans ces conditions, un matériau hydraté n'est pas observable directement car il serait détruit très rapidement. Le concept de l'ESEM est né de cette constatation, l'idée est de pouvoir examiner directement un échantillon totalement ou partiellement hydraté sous un faible vide et dans une atmosphère de vapeur d'eau. En effet, sous une pression de 10 mbar et à une température d'échantillon inférieure à 15°C , l'hygrométrie relative dans la chambre du microscope est d'environ 8 %, ce qui permet d'observer tel quel n'importe quel échantillon biologique ou matériau hydraté. L'avantage avec ce microscope environnemental est de rendre inutile la métallisation à l'or ou au carbone car l'ionisation du gaz (vapeur d'eau) génère des ions positifs qui vont neutraliser les charges électroniques de surface.

Le fonctionnement du microscope à l'analyse des images s'opère comme suit. Lorsque les électrons primaires provenant du canon à électrons du microscope percutent la surface de l'échantillon avec une grande énergie cinétique, il se crée un volume d'interaction appelé « poire de diffusion ». Différentes émissions photoniques ou électroniques sont générées lors de cet impact mais les principaux signaux détectés couramment utilisés sont :

- *Les électrons secondaires* : issus de la surface de l'échantillon, de quelques nm à une dizaine de nm, ils sont utilisés pour créer quelques images électroniques de surface, c'est le contraste topographique.

- *Les électrons rétrodiffusés* : issus des zones plus profondes, de 0.1 à 0.5 μm , ils sont utilisés pour créer des images chimiques, c'est le contraste de numéro atomique Z.

- *Les photons X* : issus des zones encore plus profondes, jusqu'à 1 à 2 μm , ils permettent d'analyser qualitativement et quantitativement les éléments chimiques allant du bore (B) à l'uranium (U), c'est la microanalyse chimique élémentaire par dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

Les images obtenues et le spectre des photons X donnent les informations sur la morphologie, la composition chimique et la taille des particules dédiées à l'analyse LIBS. Ce contrôle est utile car il peut permettre la comparaison des pourcentages massiques des éléments identifiés en LIBS avec ceux obtenus en microscopie. Par ailleurs, une autre comparaison peut aussi être effectuée entre le résultat donné par une expérience LIBD et la taille des particules en microscopie.

III.1.2.2 Le granulomètre par diffraction Laser

La réactivité chimique, la solidité, l'opacité, la stabilité des matériaux sont influencées par la taille et par les caractéristiques des particules qu'ils contiennent. Le *Mastersizer 2000* est conçu et commercialisé par la société *Malvern Instruments*, pour mesurer la taille de ces particules ou plus précisément, la distribution des différentes tailles de particules dans un échantillon. Son principe de fonctionnement repose sur deux théories utilisées pour décrire le comportement des particules lorsqu'elles diffusent ou absorbent de la lumière. Ces deux théories sont celles de Fraunhofer et de Mie.

Le modèle de Fraunhofer est capable de prévoir l'image de diffraction qui est créée quand un disque solide et opaque, de taille connue, traverse un faisceau laser. Cependant, ce modèle convient pour certaines particules ; toutefois, il ne décrit pas exactement la diffraction. En effet, très peu de particules sont en forme de disque et la plupart sont transparentes. La théorie reconnue pour décrire avec précision le comportement de tous les matériaux en ce qui concerne la diffraction lumineuse en toute condition, est celle de Mie. Elle permet de prévoir comment la lumière sera diffusée par les particules sphériques et tient compte de la manière dont la lumière traverse la particule ou est absorbée par celle-ci. Ce modèle est plus précis, mais il suppose de posséder certaines informations sur la particule telles que son indice de réfraction et son absorption. L'essentiel de ces théories est que si la taille de la particule est connue et d'autres informations sur sa structure alors la manière dont la particule diffusera la lumière sera connue avec une parfaite précision. Chaque taille de particule possédera sa propre image de diffraction caractéristique, différente de celle de toute autre taille de particule.

Le *Mastersizer 2000* agit en sens inverse de ces théories évoquées, en se servant du banc optique pour saisir l'image de diffraction réelle à partir d'un champ de particules. Il utilise ensuite les théories ci-dessous pour calculer la taille des particules qui ont créé cette image. La mesure de l'échantillon est suivant trois opérations distinctes.

- Premièrement, l'échantillon doit être préparé et dispersé jusqu'à l'obtention de la concentration requise, avant d'être introduite dans le banc optique. Cette préparation est exécutée par l'opérateur. C'est le stade le plus important de l'exécution d'une mesure. Si l'échantillon est mal préparé (non représentatif ou mal dispersé) alors les données de bases seront erronées et ne donneront pas de résultats satisfaisants.

- Deuxièmement, l'image de diffraction est saisie à partir de l'échantillon préparé ; c'est la « mesure ». Cette opération est exécutée sur le banc optique schématisé dans la figure III-4. L'ensemble des détecteurs du banc optique se compose de détecteurs individuels. Chaque détecteur capte un instant appelé « instantané » de l'image de diffraction lumineuse à partir d'une certaine plage d'angles. Chaque instantané dure 1 ms. Bien entendu, l'instantané saisira uniquement l'image de diffraction des particules qui traversent le faisceau laser Hélium-Néon (He-Ne) à ce moment précis. Afin de palier à ce problème, le *Mastersizer* prend de nombreux instantanés désignés sous le nom de balayage et calcule la moyenne des résultats. Il y a plus de 2000 instantanés par mesure.

- Enfin, dès que la « mesure » est finie, le logiciel du *Mastersizer* piloté par ordinateur peut analyser les données brutes de cette mesure en fonction des théories citées précédemment. Ce logiciel contrôle également le système durant la mesure. Une distribution granulométrique des particules est obtenue après traitement des données de mesure.

Le *Mastersizer* permet ainsi d'obtenir la granulométrie des particules souvent de tailles microscopiques voir macroscopiques. Cependant, lorsque la taille des particules, devient de plus en plus petite (nanoparticules), d'autres mesures en plus de leurs granulométries, sont considérées car leurs propriétés physico-chimiques diffèrent de leurs homologues macroscopiques.

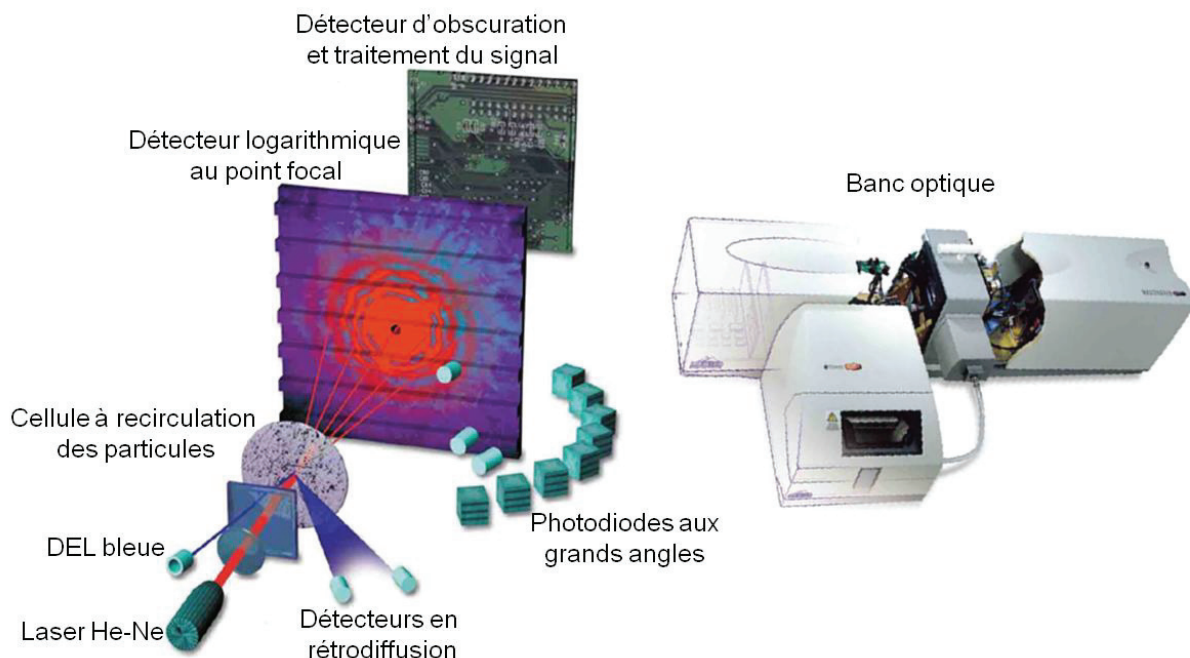


Figure III 4 : Vue éclatée du banc optique du Mastersizer 2000 [54]

III.1.2.3 Le granulomètre par diffusion laser

Les nanoparticules ont des propriétés physico-chimiques et des réactivités spécifiques dues à leur taille et leur caractéristique de surface. Ces propriétés leur confèrent plusieurs utilisations dans de nombreuses applications telles que l'électronique, l'optique, la cosmétique, etc. Une fois dans l'eau, les nanoparticules se dispersent et la nature de la suspension peut être décrite par les paramètres suivants :

- *Distribution granulométrique donnant la taille et la forme des particules*
- *Charge de surface appelée potentiel Zeta*
- *Surface spécifique*

Le *Zetasizer nano ZS* conçu également par *Malvern Instruments*, permet de mesurer une combinaison de trois paramètres : la granulométrie, le potentiel zêta et la masse moléculaire des particules en suspension dans le liquide. Il est équipé d'un autotitrateur permettant une automatisation des mesures de taille et de potentiel zêta en fonction du pH ou de la concentration de la suspension. Dans nos expériences, seule la granulométrie des particules a fait l'objet de l'utilisation de cet appareil. Son principe de mesure granulométrique (figure III-5) repose sur la diffusion quasi-élastique de la lumière ou diffusion dynamique de la lumière fonction du mouvement brownien des particules. En effet, l'intensité diffusée par des particules dont la taille est inférieure au dixième de la longueur d'onde, est constante suivant l'angle de détection. Un laser He-Ne avec une longueur d'onde de 632,8 nm interagit avec les particules dispersées dans la suspension. Ces dernières diffusent alors la lumière dans toutes les directions de façon isotrope. Un détecteur composé d'une photodiode mesure l'intensité de la lumière diffusée au cours du temps suivant un angle constant à 173°. Un traitement mathématique du signal mesuré permet de déterminer la distribution en taille des particules en intensité, en volume ou en nombre par le biais d'un logiciel guidé sous ordinateur. Ce traitement mathématique se fonde sur la création d'une fonction d'auto-corrélation donnant le degré de similitude de l'intensité diffusée entre un temps t et un temps $t + \delta t$. Sur un temps court, les deux intensités sont fortement corrélées et plus l'intervalle de temps est important, la fonction d'auto-corrélation sera décroissante de façon exponentielle au cours du temps et est dépendante de la taille des particules.

Cette fonction est ensuite approximée par des algorithmes avec des fonctions exponentielles dont les coefficients sont proportionnels aux coefficients de diffusion des particules. Le coefficient de diffusion est relié au diamètre hydrodynamique de la particule grâce à la relation de Stokes-Einstein ci-dessous :

$$\text{Eq III.1} \quad d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

où $d(H)$ est le diamètre hydrodynamique (m)

k la constante de Boltzmann

T la température (K)

D le coefficient de diffusion (m^2/s)

η la viscosité du milieu (Pa.s). Cette dernière dépendant de la température oblige l'échantillon à être thermostaté à une température de 25°C fixe au cours de la mesure.

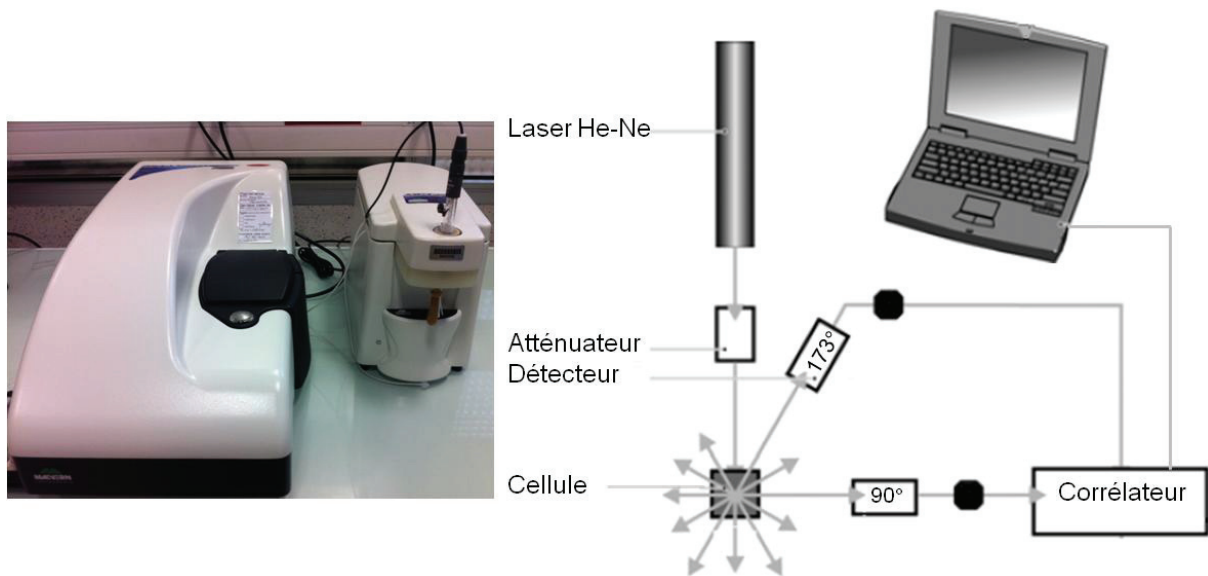


Figure III 5 : Principe de fonctionnement du Zetasizer Nano ZS [55]

Cette mesure de taille connaît cependant quelques limites car une dispersion contenant quelques grosses particules ou des impuretés peuvent saturer le signal ou le rendre illisible. En effet, en présence de grosses particules, le signal des petites peut être masqué par ces dernières. En effet, d'après la diffusion de Rayleigh, la section efficace de diffusion varie en r^6 , r étant le rayon de la particule.

III.1.3 Matériel utilisé pour la création et l'analyse du plasma

III.1.3.1 Sources laser

Le mot LASER est l'acronyme de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation ou Lumière Amplifiée par Stimulation d'Émission de Rayonnement. La théorie mathématique et physique de l'émission spontanée a été évoquée pour la première fois en 1917 par Albert Einstein. L'émission de photons dans une structure atomique de la matière consiste à réaliser des transitions électroniques entre les différentes couches et sous couches des atomes, grâce à l'apport d'une énergie d'excitation externe. Le noyau atomique restant toujours stable. L'émission spontanée de lumière s'opère lorsqu'un électron à l'état fondamental, absorbe de l'énergie externe et la restitue par l'émission d'un photon après passage d'un niveau supérieur puis retourne à son état fondamental. Le photon libéré peut à son tour, stimuler l'émission d'un deuxième photon identique par un électron se trouvant sur un niveau excité d'un atome voisin. C'est l'effet laser ou émission stimulée de lumière. Cet effet peut ainsi donc être amplifié en maintenant une excitation (système de pompage) sur un matériau mis dans une cavité résonnante constituée de miroirs dont une semi réfléchissante pour laisser passer le faisceau laser. Une source laser est composée principalement de trois éléments que sont :

- le milieu amplificateur ou milieu actif
- la cavité résonnante composée de deux miroirs
- le système de pompage ou d'excitation

Le rayonnement laser est caractérisé par sa longueur d'onde, sa divergence en général faible et sa cohérence spatiale et temporelle. Le rayonnement est monochromatique et le rayonnement du laser est appelée lumière cohérente.

La source laser utilisée lors des expériences (analyse du jet liquide), est un laser dont le milieu amplificateur est un cristal dopé (neodymium-doped yttrium aluminium garnet ou grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme, Nd : YAG, $Y_3Al_5O_{12}$ dopé Nd^{3+}). Elle est fabriquée par la société Quantel. Le laser délivre des impulsions nanosecondes de longueur d'onde égale à 1064 nm. Il peut être doublé et quadruplé en fréquence si couplé avec des modules de fréquence 2ω et 4ω pour délivrer respectivement des longueurs d'ondes de 532 nm et 266 nm. Une photographie du laser nanoseconde est montrée dans la figure III-6. Les caractéristiques du laser en fonction de la longueur d'onde délivrée, sont résumées dans le tableau III-1.

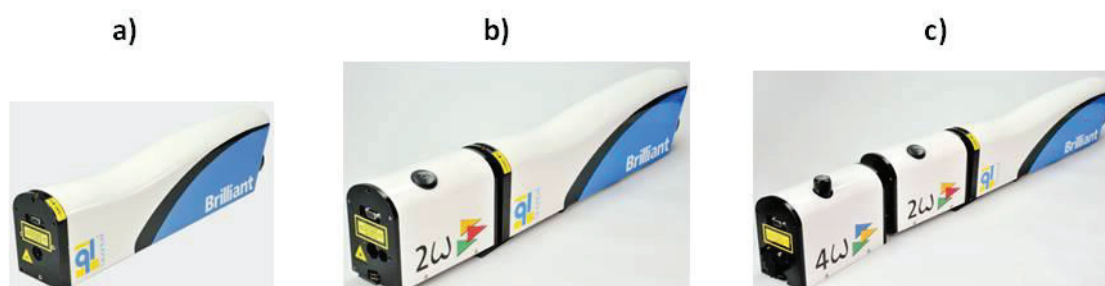


Figure III 6 : Laser Nd:YAG Quantel, modèle Brillant B sous sa configuration en fréquence fondamentale (a), fréquence doublée (b) et quadruplée (c) [56]

Laser Nd:YAG (Brillant B)			
Longueur d'onde (nm)	1064	532	266
Energie maximum par impulsion (mJ)	400	200	40
Durée impulsion (ns)	5	4	4
Fréquence de tir (Hz)	20	20	20
Diamètre de la section (nm)	6	6	6
Polarisation	linéaire	linéaire	linéaire

Tableau III 1 : Caractéristiques techniques du laser Nd: YAG Brillant B

Une autre source laser Nd : YAG a également été utilisée dans le cadre de l'analyse des particules en suspension dans le liquide sous une configuration d'aérosolisation de la suspension. Ce laser, représenté sur la figure III-7, fait partie d'une maquette expérimentale, développée et optimisée dans le cadre de l'analyse des aérosols. Ses caractéristiques techniques sont reportées dans le tableau III-2.



Figure III 7 : Laser Nd:YAG Quantel, modèle Brio avec son système d'alimentation [56]

<i>Laser Nd:YAG (Brio)</i>	
Longueur d'onde (nm)	1064
Energie maximum par impulsion (mJ)	100
Durée impulsion (ns)	4.5
Diamètre du faisceau (mm)	4.5
Fréquence de tir (Hz)	20

Tableau III 2 : Caractéristiques techniques du laser Nd: YAG Brio

III.1.3.2 Eléments de collection du rayonnement du plasma

a. Spectromètre

Le plasma créé par l'interaction des impulsions laser avec le jet liquide, émet un rayonnement dans toutes les directions. Ainsi le nombre de photons émis par unité d'angle solide, est par conséquent relativement faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un système optique capable de collecter le maximum de photons. Ceci justifie l'utilisation du spectromètre de type Czerny-Turner iHR320 présenté sur la figure III-8. Ce spectromètre est commercialisé par la société Horiba Jobin Yvon. Le principe du monochromateur est le suivant. Le rayonnement issu du plasma arrive sur la fente d'entrée du spectromètre. Cette fente se situe au point focal d'un collimateur qui est un miroir incurvé se trouvant à l'intérieur du monochromateur. Tous les rayons lumineux arrivant de la fente d'entrée sont ensuite réfléchis par le collimateur et ils sont tous parallèles. Le faisceau parallèle polychromatique est alors diffracté par le réseau et ensuite il est collecté par un autre miroir qui le focalise sur la fente de sortie du monochromateur. Le choix de la gamme spectrale analysée peut être assuré grâce à la rotation du réseau. Le tableau III-3 recense quelques unes des caractéristiques techniques du spectromètre.

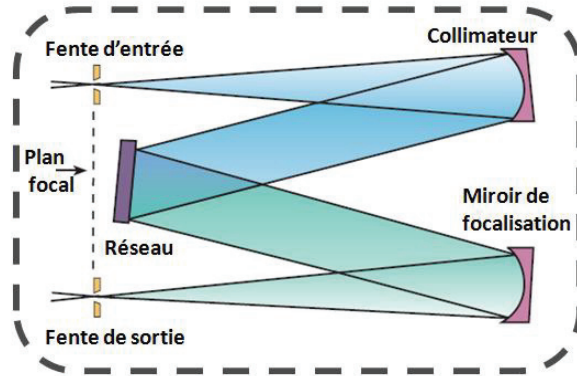


Figure III 8 : Spectromètre type Czerny-Turner Horiba Jobin Yvon, modèle iHR320 et schéma optique du monochromateur [57]

<i>iHR 320</i>	
Gamme de longueur d'onde (nm)	150 - 1500
Longueur focale (mm)	320
Ouverture	f/4.1
Résolution spectrale (nm)	0.04
Réseau échelle (lignes/mm)	1200
Dispersion (nm/mm)	2.35

Tableau III 3 : Caractéristiques techniques du spectromètre iHR320

b. Détecteur

Le spectromètre est couplé avec une caméra CCD (Charge-Coupled Device) renfermant une matrice à deux dimensions capable de fournir une large bande spectrale. La caméra utilisée dans ce travail est une CCD intensifiée (iCCD) développée par la société *Andor Technology*. Cette dernière est représentée sur la figure III-9. Elle est formée d'une matrice carrée de 1024 x 1024 pixels et d'un module qui amplifie le signal et permet le réglage des temps d'acquisition ultracourts du signal du plasma. Le module est composé d'une photocathode qui convertit les photons sortants du spectromètre en électrons par effet photoélectrique.

En effet, lorsqu'un photon issu du rayonnement du plasma, arrive sur la photocathode de la caméra, un électron est libéré. Ce photoélectron est ensuite accéléré sous l'effet d'un champ électrique. Il entre en collision avec une plaque de micro-canaux (MCP) qui joue également un rôle d'obturateur ultrarapide via l'application d'une haute tension.

Le MCP est quasi analogue aux photomultiplicateurs et fonctionne sur le même principe d'amplification par émission d'électrons secondaires. Les électrons ainsi multipliés par collisions répétées sur les parois de la photocathode, vont conduire à un gain électronique important. Enfin les électrons issus du MCP sont collectés sur un écran phosphorescent afin de créer des photons qui seront ensuite détectés par le capteur CCD. Le gain et le temps d'intégration de la caméra sont fonction de la valeur et du temps d'application de la haute tension. Les caractéristiques techniques de la caméra sont reportées dans le tableau III-4.

Une deuxième caméra iCCD, présentant les mêmes caractéristiques que celle couplée au spectromètre, est utilisée pour photographier les images du plasma dans l'interaction laser/jet liquide/particules.

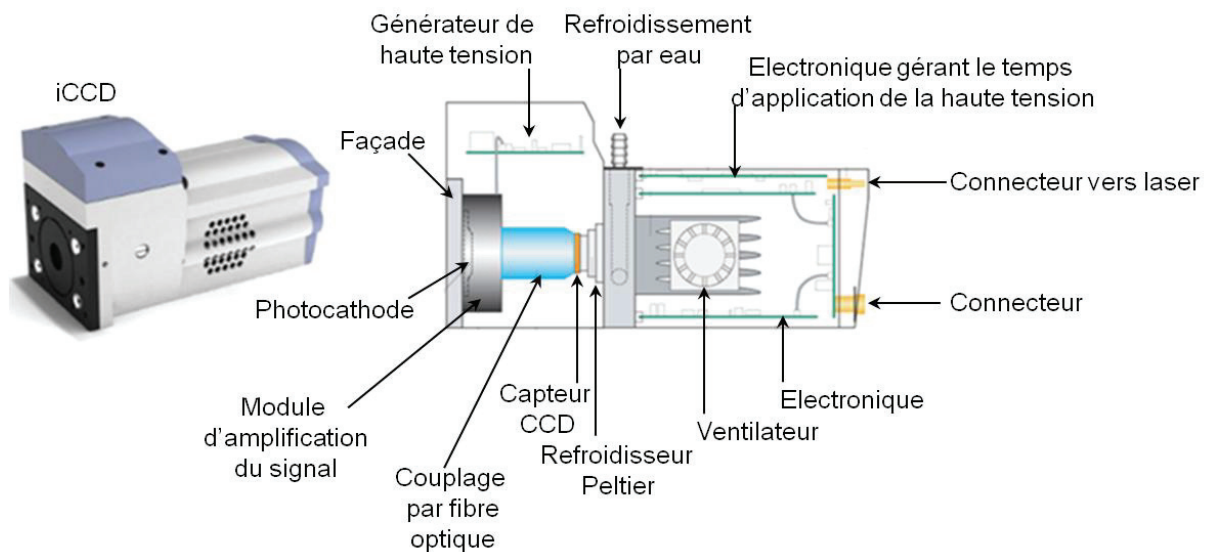


Figure III 9 : Caméra iCCD Andor Technology, modèle iStar DH 734-18F-03 [58]

Andor iStar (DH 734-18 F-03)	
Pixels	1024 x 1024
Taille des pixels (µm)	13
Temps d'intégration	$5 \text{ ns} < t_{\text{exp}} < 1 \text{ s}$
Générateur de délais	$25 \text{ ns} < t_{\text{délai}} < 1 \text{ s}$
Gamme spectrale de l'amplificateur (nm)	180 – 850
Gain maximum (A/D)	1250

Tableau III 4 : Caractéristiques techniques de la caméra iCCD

III.1.4 Matériel utilisé pour la génération et le comptage d'aérosols

III.1.4.1 Nébuliseur

L'analyse de particules en suspension dans un liquide sous une configuration d'aérosols, nécessite l'utilisation d'un générateur d'aérosols. Le nébuliseur qui a permis cette génération d'aérosols dans ces travaux, est développé par la société *PALAS*. Sa principale caractéristique réside dans sa buse binaire permettant d'éviter que celle-ci ne se bouche lorsqu'on nébulise des solutions salines ou des suspensions. Afin de séparer les grosses gouttelettes, l'aérosol généré passe directement au travers d'un cyclone montré sur la figure III-10. En accord avec les séparateurs inertiels, cyclones ou plateau d'impaction, la concentration en particules ainsi que la variation de taille de celles-ci, dépendent du débit et par conséquent de la vitesse des particules. Ainsi la distribution en taille dépend de la concentration initiale de la solution ou suspension aussi bien que de la viscosité du liquide. Cette distribution peut être caractérisée sans ambiguïté par un granulomètre. Le tableau III-5 représente les données caractéristiques du nébuliseur.

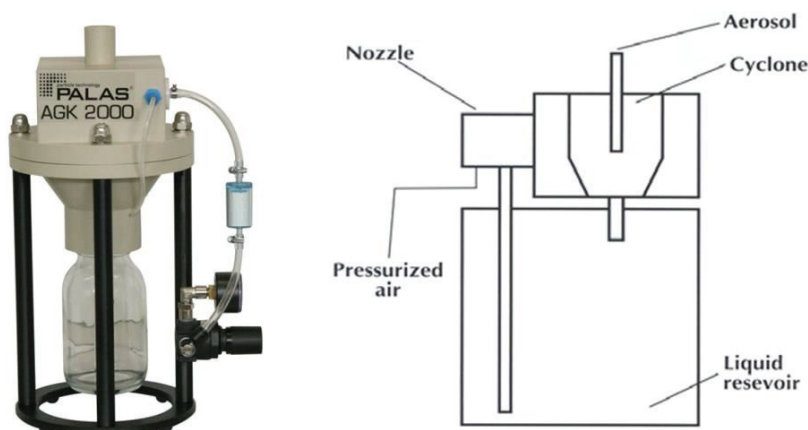


Figure III 10 : Nébuliseur PALAS, modèle AGK 200 [59]

PALAS AGK - 2000	
Gamme de taille générée suivant la solution (μm)	Jusqu'à 15
Concentration en particules (particules/ cm^3)	Environ 107
Produits nébulisés	Liquides pures, solutions salines, suspensions
Temps de génération (h)	> 8
Débit (L/min)	Environ 1 à 4
Poids (Kg)	3

Tableau III 5 : Données techniques du PALAS AGK 2000

III.1.4.2 Sécheur (Membrane Nafion)

La Nafion est une résine en Téflon échangeuse d'ions totalement fluorée, formée d'une colonne vertébrale ne contenant que des groupes Carbone-Fluor (CF_n) sur lesquels sont branchés des groupements d'acide sulfonique. L'unique combinaison de ses diverses propriétés, telles que la forte acidité, la stabilité chimique et thermique, conduit à un produit exceptionnel à beaucoup d'égards. Il est en effet utilisé comme catalyseur acide, membrane en électrosynthèse, séparateur dans les piles à combustible et dans les systèmes de séchage de gaz. Dans ce travail, la membrane Nafion fournie par la société Dockweiler, est utilisée comme sécheur pour réduire le taux d'humidité des particules nébulisées dans l'air, par l'abaissement du point de rosée, c'est-à-dire la température à laquelle les condensats commencent à se former. La forte affinité spécifique du groupement acide sulfonique avec l'eau permet de sécher les particules nébulisées par migration des molécules d'eau vers les groupes acides de la membrane. Le processus n'est pas la perméation mais est régi par la pression partielle en vapeur d'eau de part et d'autre de la membrane. La figure III-11 représente une structure chimique de la membrane avec un schéma illustrant son principe fluïdique. Le fonctionnement de la membrane est très simple. Un flux d'aérosols (particules) humides se propage le long de la membrane suivant un orifice d'entrée et de sortie. Un flux d'air sec passe autour de la membrane à contre courant du flux d'aérosols créant ainsi un gradient d'humidité ; l'échantillon humide sort de la membrane avec une humidité abaissée.

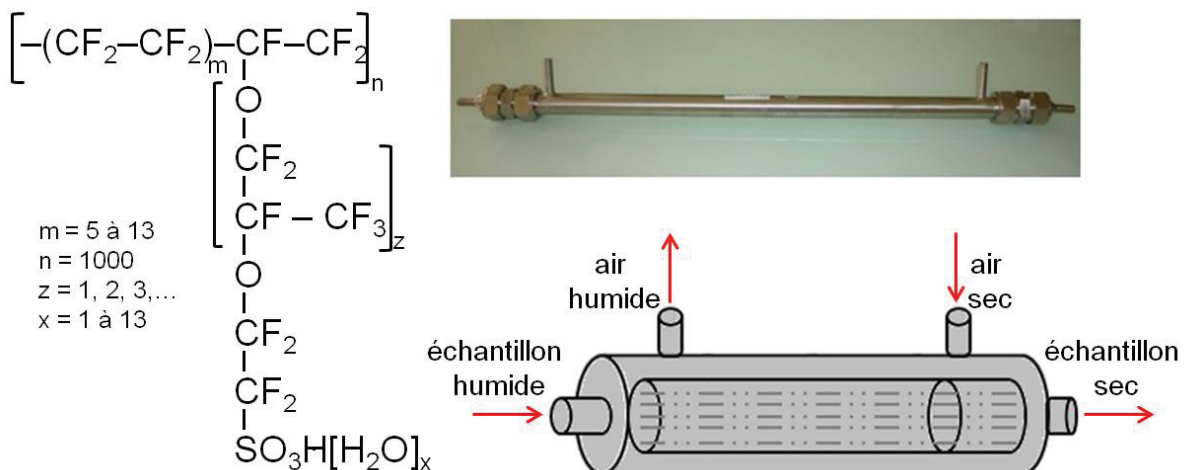


Figure III 11 : Structure chimique et principe fluïdique de la membrane Nafion Dockweiler *modèle BB0667*

III.1.4.3 Spectromètre APS

Le spectromètre APS (Aerodynamic Particle Size Spectrometer) a été utilisé pour la caractérisation en taille, et en nombre des particules aérosolisées par le nébuliseur *Palas* ci-dessus. Il est possible d'avoir une estimation en masse en corrigeant par la masse volumique en supposant que les particules générées, sont sphériques. La mesure LIBS est sensible à la masse mais pour une analyse statistique d'échantillonnage, le raisonnement est porté sur la concentration en nombre des particules. Le spectromètre APS associe un flux de particules accélérées en passant au travers d'un petit orifice à un vélocimètre laser Doppler.

La trajectoire des particules non soumises au mouvement brownien (aléatoire) peut être décrite en résolvant l'équation ci-dessous :

$$\text{Eq III.2} \quad \frac{dV}{dt} = \frac{\Sigma F}{m} = \frac{-F_f}{m} + \frac{\Sigma F_{ext}}{m}$$

où V est la vitesse de la particule

m est la masse de la particule

F_f la force de frottement du fluide sur la particule

ΣF_{ext} la somme des autres forces extérieures agissant sur la particule

La force de frottement F_f s'écrit :

$$\text{Eq III.3} \quad F_f = \frac{3\pi\mu D_p(V_p - V_f)}{C_c}$$

où μ est la viscosité dynamique du fluide

D_p le diamètre aérodynamique de la particule supposée sphérique.

V_p la vitesse de la particule

V_f la vitesse du fluide

C_c un facteur de correction (>1). Ce facteur intervient pour les particules dont le diamètre se rapproche du libre parcours moyen des molécules du fluide et pour lesquelles la loi de Stokes n'est plus applicable. En effet, l'écoulement est laminaire, les forces de viscosité sont prépondérantes, l'accélération convective est négligée. Dans le domaine des particules micrométriques, ce facteur de correction vaut 1 [60].

En combinant les équations (Eq III.2) et (Eq III.3), on a :

$$\text{Eq III.4} \quad \frac{dV}{dt} = \frac{3\pi\mu D_p(V_p - V_f)}{m} + \frac{\Sigma F_{ext}}{m} = \frac{(V_p - V_f)}{\tau} + \frac{\Sigma F_{ext}}{m}$$

où τ est le temps de relaxation de la particule et est égale à:

$$\text{Eq III.5} \quad \tau = \frac{D_p^2 \rho_p}{18\mu}$$

Avec ρ_p égale à la masse volumique de la particule

Ce temps de relaxation caractérise l'inertie des particules et correspond au temps au bout duquel les particules vont ajuster leur vitesse à celle du fluide porteur. Il est proportionnel au diamètre aérodynamique qui peut être déterminé en mesurant la vitesse des particules dès qu'elles franchissent l'orifice. La mesure de la vitesse se fait à l'aide de deux faisceaux laser au travers desquels passent les particules (figure III-12). Chaque particule produit par diffusion deux impulsions lumineuses qui seront converties en impulsions électriques par un photomultiplicateur. Le temps de relaxation entre les deux impulsions, ou temps de vol Δt , est par conséquent d'autant plus important que la particule est grosse.

En guise d'exemple, une particule de $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre a un temps de vol de 800 ns et met environ 2000 ns pour une particule de $10 \mu\text{m}$. La gamme de particules détectées par l'APS 3321 s'étend de $0,5 \mu\text{m}$ à $20 \mu\text{m}$. Il est important de rappeler que le diamètre des particules donné par l'APS est le diamètre aérodynamique.

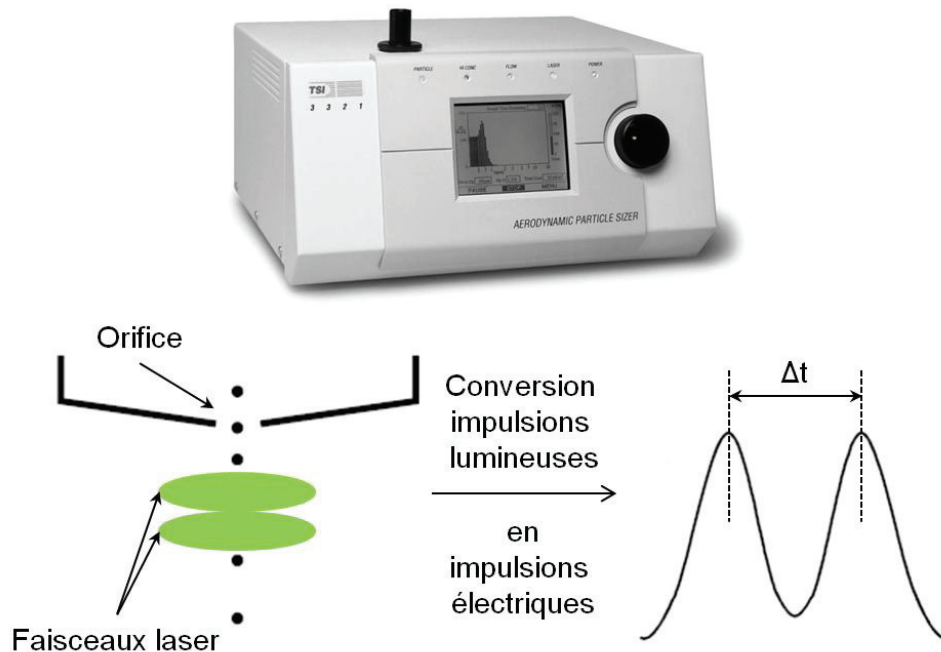


Figure III 12 : Principe de mesure granulométrique de l'APS TSI, modèle 3321 [61]

III.2 Dispositifs expérimentaux

III.2.1 Analyse des particules par LIBS : configuration jet liquide

III.2.1.1 Spectroscopie

La figure III-13 représente le schéma du dispositif expérimental dédié à l'analyse des particules en suspension dans le jet liquide par la technique LIBS. Ce dispositif est dans une configuration où le laser est doublé en fréquence avec un module 2ω mais le montage reste identique même si la longueur du laser est modifiée. Le laser délivre des impulsions nanosecondes à une fréquence de 20 Hz quelque soit la longueur d'onde à laquelle il est réglé. Un obturateur mécanique (shutter) est placé à la sortie de la tête laser afin de contrôler les impulsions qu'elle délivre. Le faisceau laser est ensuite dévié d'un angle de 90° par un miroir placé après l'ouverture du shutter. Le réglage de l'énergie du laser est assuré par une lame demi-onde placée en amont d'un prisme appelé glan polarizer. Le diamètre initial du faisceau de 6 mm est multiplié spatialement par un facteur 3 grâce à un télescope constitué d'une lentille divergente avec une distance focale de 25 mm et d'une lentille convergente de 75 mm de distance focale.

Le faisceau laser étendu est ensuite dévié de 90° par une lame dichroïque. Il est ensuite focalisé sur le jet liquide avec une lentille plan convexe de 100 mm de longueur focale. Le chemin optique formé par la lame dichroïque et la lentille de focalisation, constitue le système de collection du rayonnement du plasma suivant l'axe optique de focalisation du faisceau laser. En effet, la lame dichroïque est transparente à toute autre longueur d'onde excepté celle du laser. Le rayonnement collecté du plasma est ensuite focalisé à l'entrée d'une fibre optique par une seconde lentille plan convexe de distance focale égale à 35 mm. La sortie de la fibre optique est reliée au spectromètre équipé d'un détecteur iCCD permettant l'acquisition des données spectrales grâce à un pilotage sur ordinateur.

Les mesures résolues en temps, sont rendues possibles avec un tel détecteur en déclenchant l'enregistrement de signal synchronisé avec les impulsions laser. Une durée est requise en choisissant le temps d'intégration approprié avec la résolution de temps accessible autour de 2 ns.

L'analyte est maintenu sous agitation magnétique afin de prévenir les phénomènes d'agglomération ou de sédimentation des particules dans la suspension. Il est formé d'un cycle d'écoulement fermé grâce au dispositif de pompage formant ainsi le jet après passage dans la buse ou capillaire.

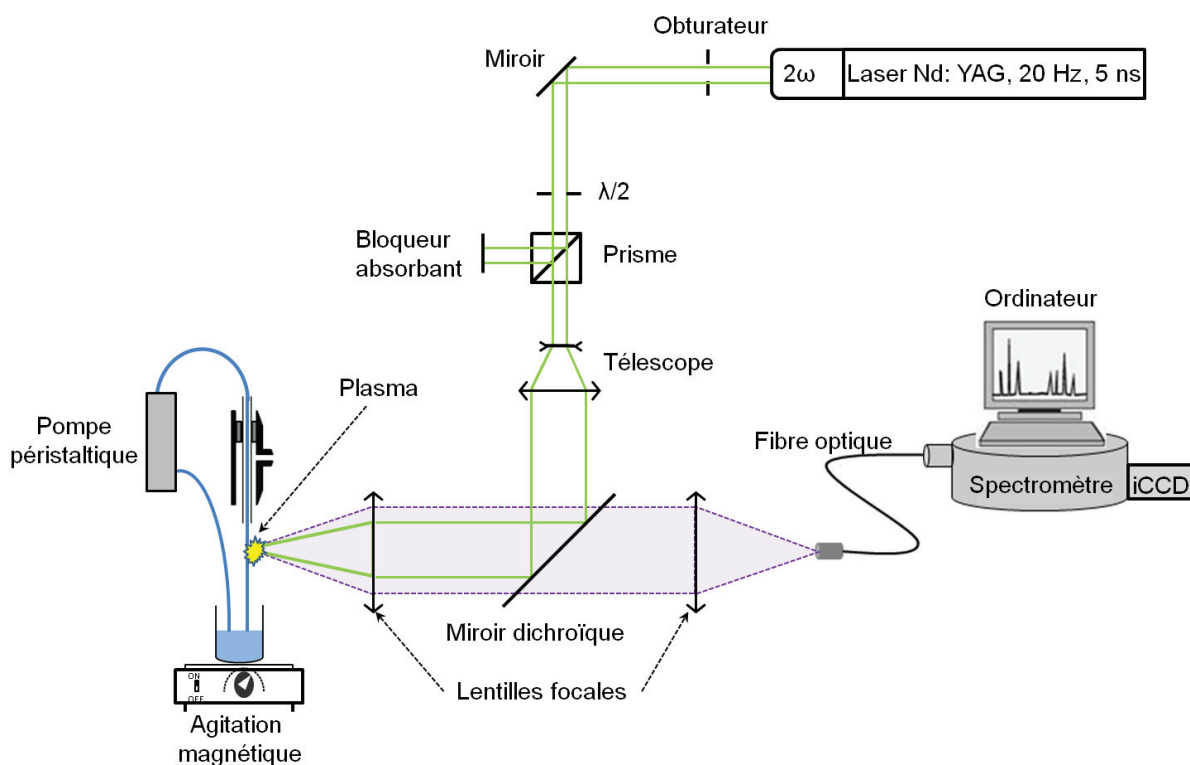


Figure III 13 : Dispositif expérimental de l'analyse des particules dans le jet liquide

III.2.1.2 Imagerie

La figure III-14 illustre le dispositif expérimental employé dans l'analyse des images de plasma créé par l'interaction laser/jet liquide/particules et aussi les images de plasma formé par l'interaction laser/particules en mode LIBD. La caméra iCCD, équipée d'un objectif UV (*Nikon, modèle 78 mm F/3.8*), est placée sur l'axe perpendiculaire à la direction du faisceau laser, permettant ainsi la photographie du plasma. Dans un premier temps, l'utilisation de cette caméra a eu pour intérêt, le contrôle de la position du jet liquide. Le jet liquide est monté sur un système de platines équipées de vis micrométriques permettant un fin déplacement du jet dans le plan focal du laser.

Cependant, afin de consolider la position optimale du jet, un repère avec des coordonnées en pixels, a été établie grâce à la caméra iCCD. Dans un second temps, un filtre passe-bande est intercalé entre l'objectif et la caméra afin de minimiser les rayonnements parasites souvent causées par la diffusion du faisceau laser sur les éléments optiques lors des expériences d'imagerie.

En imagerie spectrale, un filtre interférentiel est aussi placé en amont de l'objectif pour discriminer l'émission d'un élément d'intérêt. La caméra est synchronisée avec le laser pour le réglage de délai et de durée d'acquisition d'images. Le tout est piloté par un ordinateur permettant ainsi la sauvegarde des images et le traitement de ces dernières.

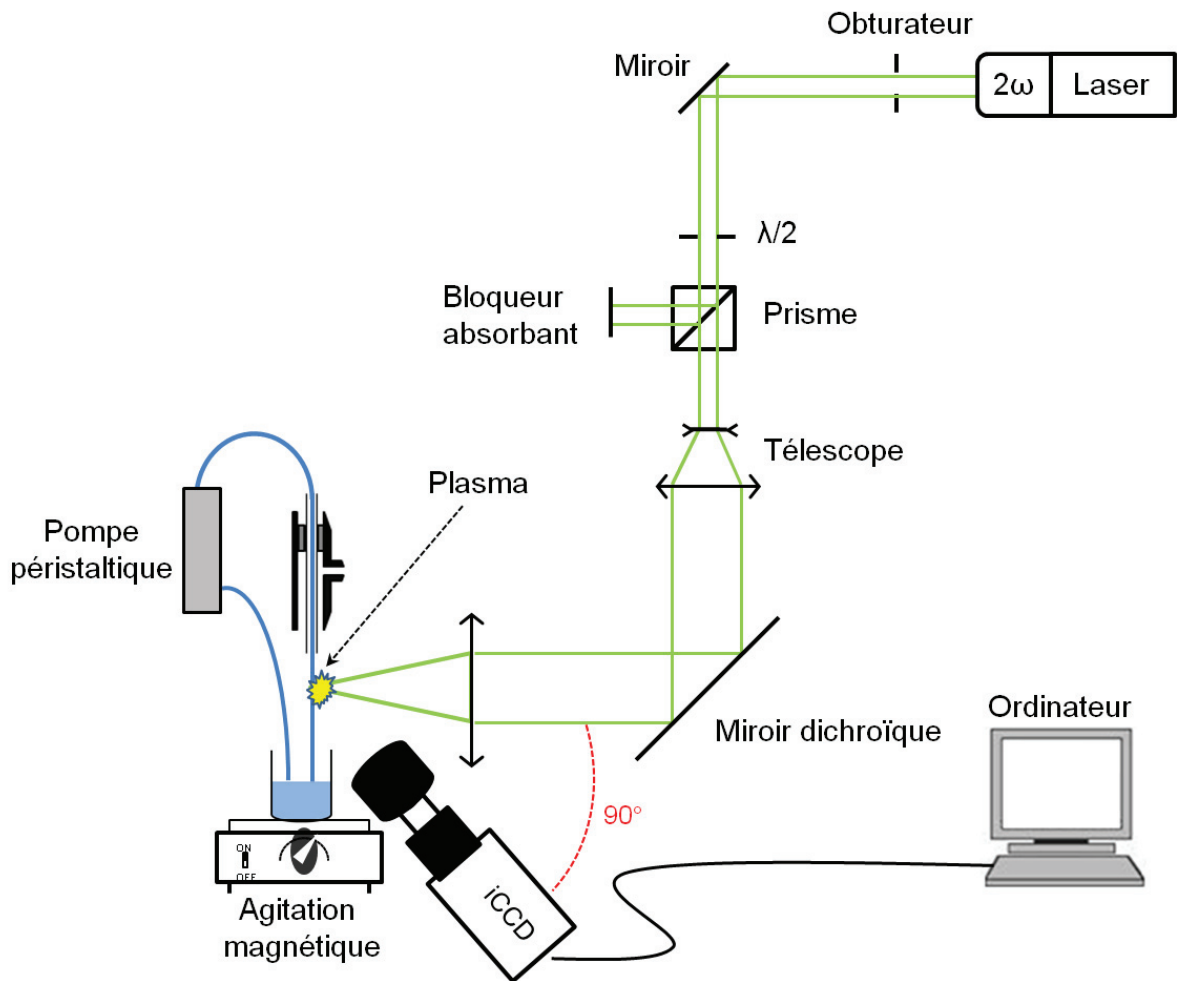


Figure III 14 : Dispositif expérimental de l'imagerie du plasma

III.2.2 Analyse des particules par LIBS : configuration aérosolisation

L'analyse des particules a été étudiée dans une configuration d'échantillonnage des particules, différent du jet liquide. Le principe de la mesure est le même que l'analyse sur jet. Un laser et un spectromètre sont toujours dédiés respectivement à la création et à l'analyse du plasma. Dans cette nouvelle configuration, le dispositif d'introduction de l'échantillon diffère de celui du jet. Il s'agit d'aérosoliser les suspensions de particules à analyser afin de comparer les volumes d'échantillonnage de ces deux modes d'analyse ainsi que le signal LIBS qui y émane. Le montage expérimental adopté pour cette configuration est exposé sur la figure III-15.

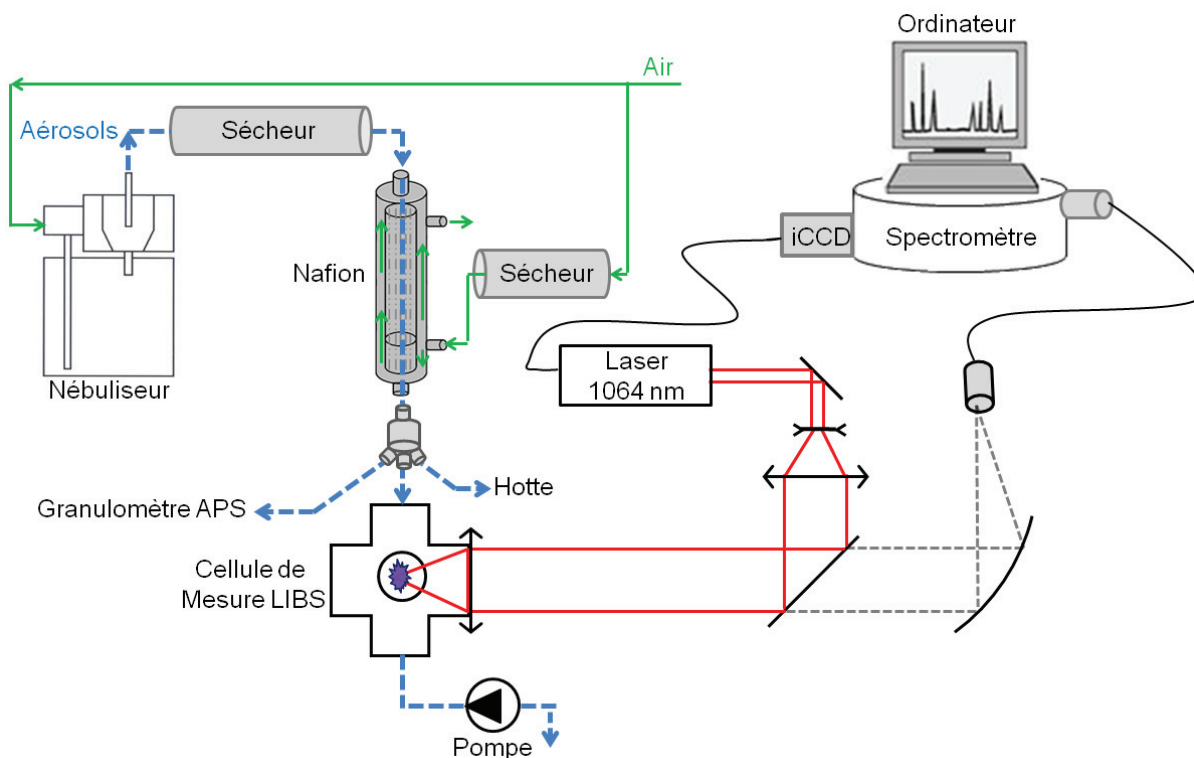


Figure III 15 : Dispositif expérimental de l'analyse des particules aérosolisées

Ce dispositif présente d'une part la génération d'aérosols et d'autre part l'analyse de leurs interactions dans la cellule de mesure LIBS.

La production d'aérosols est assurée par le nébuliseur *Palas* décrit dans la section III.1.4.1. Ensuite le flux d'aérosols créé, passe par un sécheur formé de billes de gel de silice (silica gel) abaissant l'humidité des aérosols. Le flux traverse ensuite une membrane Nafion qui permet le séchage des particules aérosolisées. Le fonctionnement de cette membrane est présenté dans la section III.1.4.2. Le flux d'air de reflux créant un gradient d'humidité à l'intérieur de la membrane, est également séché par des billes de silica gel.

La création et la collection de l'émission du plasma sont assurées par une maquette développée dans le cadre d'un projet à l'issue de la thèse de Amodeo [26]. Cette maquette comporte le laser, la cellule de mesure LIBS et le chemin optique permettant l'initiation et la collection du plasma. La figure III-16 montre la photographie de la maquette expérimentale d'analyse des aérosols par la LIBS. Elle est composée d'un laser Nd : YAG générant des impulsions nanosecondes avec une fréquence de 20 Hz. La longueur d'onde du laser est à 1064 nm avec une énergie moyenne de 90 mJ par impulsion. A sa sortie de la tête du laser, le faisceau subit une déviation grâce à un miroir, puis entre au travers d'un télescope qui agrandit son diamètre d'un facteur 5. Il est ensuite réfléchi par un miroir dichroïque l'amenant sur une lentille plan convexe de distance focale égale à 35 mm, laquelle le focalise au centre de la cellule de mesure LIBS pour créer un plasma à l'issue de son interaction avec les aérosols. L'émission du plasma généré au sein de cette cellule est collectée dans le même plan de focalisation grâce au miroir dichroïque transparent aux longueurs d'onde autre que 1064 nm, puis refocalisée sur une fibre optique de 1 mm de diamètre par le biais d'un miroir de collection. Le rayonnement est ensuite transmis au couplage spectromètre/caméra iCCD identique à celui utilisé dans la configuration jet liquide.

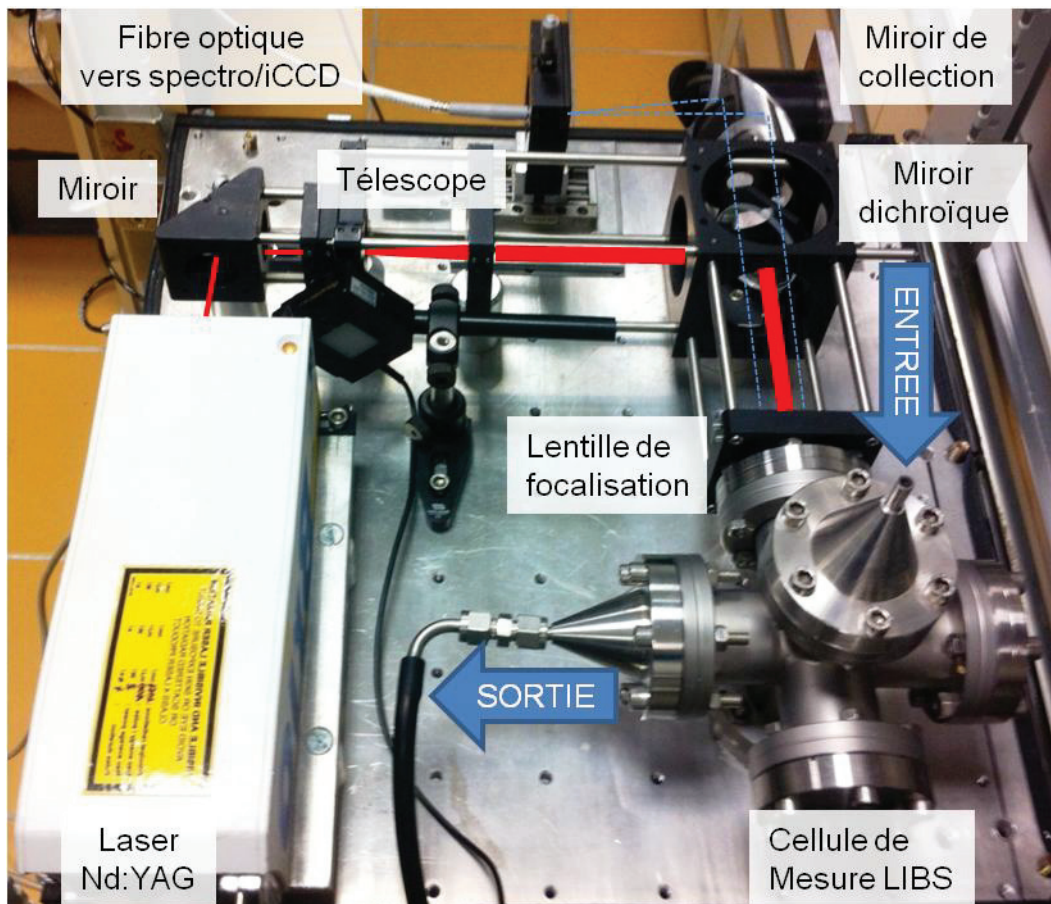


Figure III 16 : Maquette expérimentale dédiée à l'analyse des aérosols

CHAPITRE IV

Analyse des particules dans l'eau par spectroscopie ou imagerie de plasma induit par laser

IV.1 Eléments d'optimisation du dispositif expérimental

IV.1.1 Choix et réglage de la fibre optique pour la collection de l'émission du plasma

La fibre optique joue un rôle essentiel dans le transport du rayonnement collecté du plasma induit par laser. Son choix et son réglage doivent être accomplis afin d'acquérir le maximum de signal émis par le plasma. Il faut pour cela faire en sorte que le diamètre de l'image du plasma sur l'entrée de la fibre optique soit égal ou inférieur au diamètre de cœur de la fibre. La collection du rayonnement du plasma s'est faite suivant l'axe de focalisation optique. Elle implique trois optiques. La première est un miroir dichroïque réfléchissant le faisceau laser et transparent aux autres longueurs d'onde. Les deux autres sont des lentilles plan-convexes dont l'une focalise le faisceau laser sur le jet liquide et l'autre, concentre le rayonnement collecté du plasma sur l'entrée de la fibre optique. Cette dernière est montée sur un système de platine contrôlé par des vis lui assurant des déplacements micrométriques suivant les trois axes X, Y et Z tels que décrits sur la figure IV-1. Le rapport des distances focales des deux lentilles, permet de calculer le grandissement optique de l'image du plasma induit par laser sur l'entrée de la fibre optique. La valeur de ce grandissement est égale à 0.35.

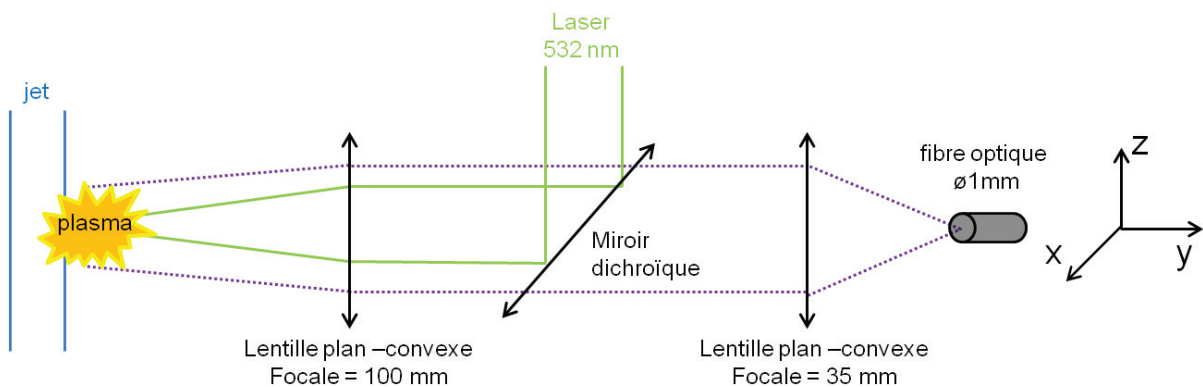


Figure IV 1 : Optiques de collection de l'émission du plasma

IV.1.1.1 Estimation de la taille du plasma par imagerie

En mode imagerie plasma, des bagues adaptateurs ont été intercalées entre la caméra et l'objectif UV décrits dans la section III.2.1.2. Ces bagues permettent de recueillir l'image du plasma sur le détecteur avec un grandissement supérieur à 1. Cet assemblage (caméra, bagues et objectif) implique un étalonnage de la caméra sachant que sa matrice CCD fait 1024 x 1024 pixels et que la taille d'un pixel est égale à 13 μm . L'étalonnage de la caméra a été réalisée en faisant l'acquisition d'images sur un tamis de mailles carrés dont chaque côté mesure 200 μm . la figure IV-2 montre l'image des mailles du tamis et le nombre de pixels estimé par le logiciel pour chaque côté d'une maille choisie de façon aléatoire. En faisant la correspondance, on trouve 20 ± 1 pixels pour la taille de 200 μm de chaque côté de la maille.

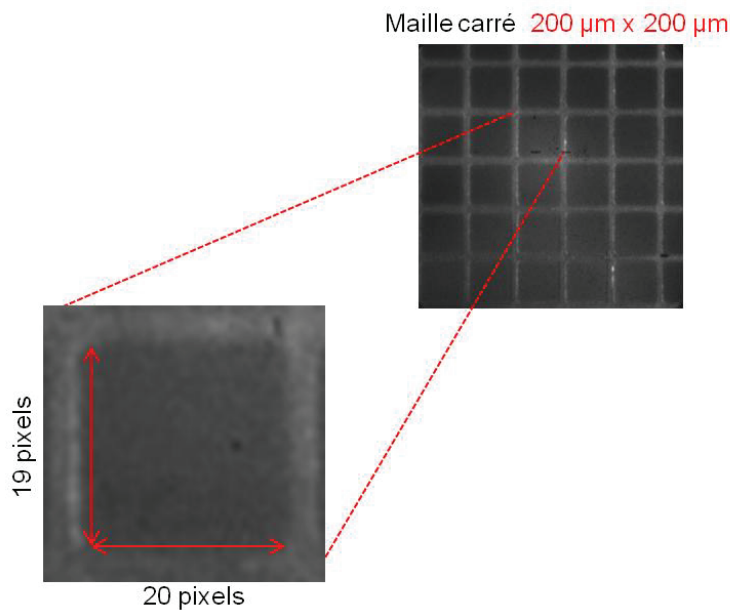


Figure IV 2 : Image de la maille du tamis utilisé pour l'étalonnage de la caméra iCCD

A la suite de l'étalonnage de la caméra, plusieurs images de plasma ont été enregistrées au cours de son expansion avec une longueur d'onde laser de 532 nm, d'énergie maximale estimée à 60 mJ. Grâce au logiciel pilote de la caméra, les profils transversaux des images de plasma sauvegardées, ont été tracés. Ils représentent l'intensité de l'émission du plasma suivant l'axe Z (figure IV-1). Les pixels sont convertis en millimètres et les profils transversaux sont tracés comme indiqué sur la figure IV-3. A partir de ces profils dont l'intensité décroît avec l'augmentation du délai d'acquisition de l'image du plasma, une taille moyenne de plasma a été estimée en considérant la largeur à la hauteur correspondant à 10 % du profil d'intensité lumineuse maximale [62]. La taille du plasma obtenue est de 2 mm. En prenant en compte le grandissement de 0.35 obtenu avec cette configuration de collection axiale, la taille de l'image collectée du plasma est estimée à 0.7 mm. Cette estimation de la taille du plasma et de son image sur l'entrée de la fibre optique, a été obtenue avec l'énergie maximale du laser et donc pour une taille de plasma maximale. En vertu de ces considérations, il est donc possible de collecter la totalité du plasma dans la fibre optique en utilisant les platines X, Y et Z.

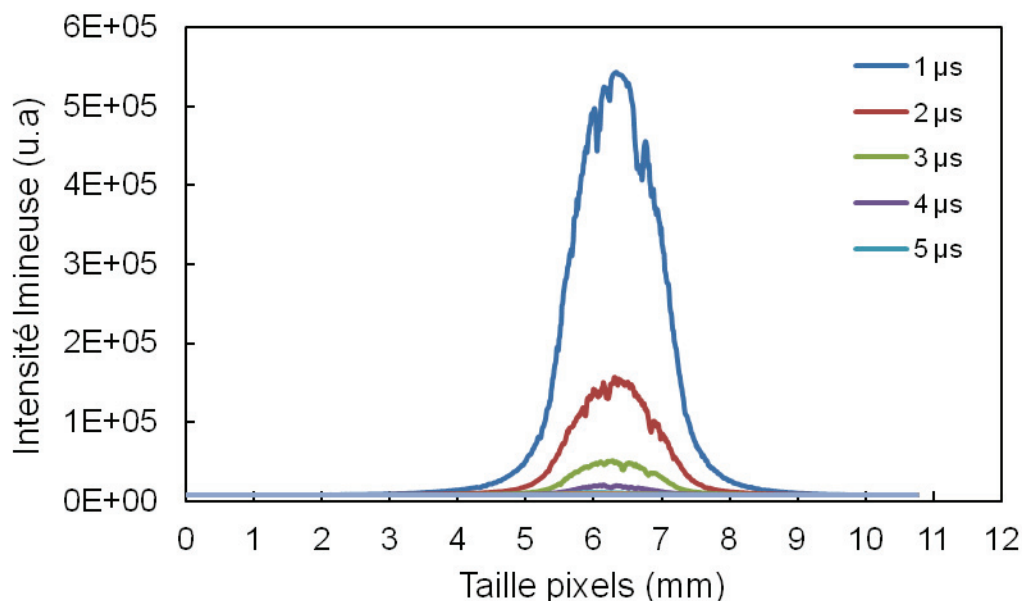


Figure IV 3 : Profils transversaux de plasma en fonction du délai d'acquisition des images

IV.1.1.2 Optimisation de la collection de l'émission lumineuse du plasma par la fibre optique

La spectroscopie de plasma induit par laser a été réalisée dans cette partie sur le jet liquide constitué d'une solution de sulfate de calcium (CaSO_4). Un réglage a été effectué afin de s'assurer que la totalité du plasma est collectée par la fibre optique. L'énergie du laser a été réglée à 60 mJ pour une longueur d'onde de 532 nm. Cette énergie correspondant à l'énergie maximale du laser, donne la taille maximale du plasma. Une fibre optique de 50 μm de diamètre de cœur a été utilisée pour cette vérification. La raie du calcium à 422.672 nm a été utilisée et des spectres ont été sauvegardés après 500 accumulations d'impulsions laser. Les arguments sur le choix de cette raie seront détaillés ultérieurement.

L'acquisition de chaque spectre a été obtenue à la suite d'un déplacement d'une centaine de micromètres de la fibre optique suivant les axes X, Y et Z (figure IV-1) et en un seul axe à la fois. La répartition de l'intensité lumineuse du plasma dans le plan de la fibre (X et Z) optique peut ainsi être représentée. La répartition de l'intensité selon l'axe Y est également représentée pour contrôler la focalisation. Le réglage de la collection du rayonnement du plasma peut ainsi être ajustée en vérifiant que son image est collectée dans sa totalité par la fibre de diamètre de cœur de 1 μm . La figure IV-4 illustre les évolutions de l'intensité du signal de la raie du calcium. La position de la fibre optimisant la collection de l'image du rayonnement du plasma, peut ainsi être repérée. En considérant la largeur à la hauteur de 10 % de ces profils d'intensité suivant les axes X et Z, la taille de l'image collectée du plasma peut être vérifiée. Elle est estimée égale à 0.6 mm. Cette valeur correspond aux estimations réalisées précédemment au travers des expériences d'imagerie.

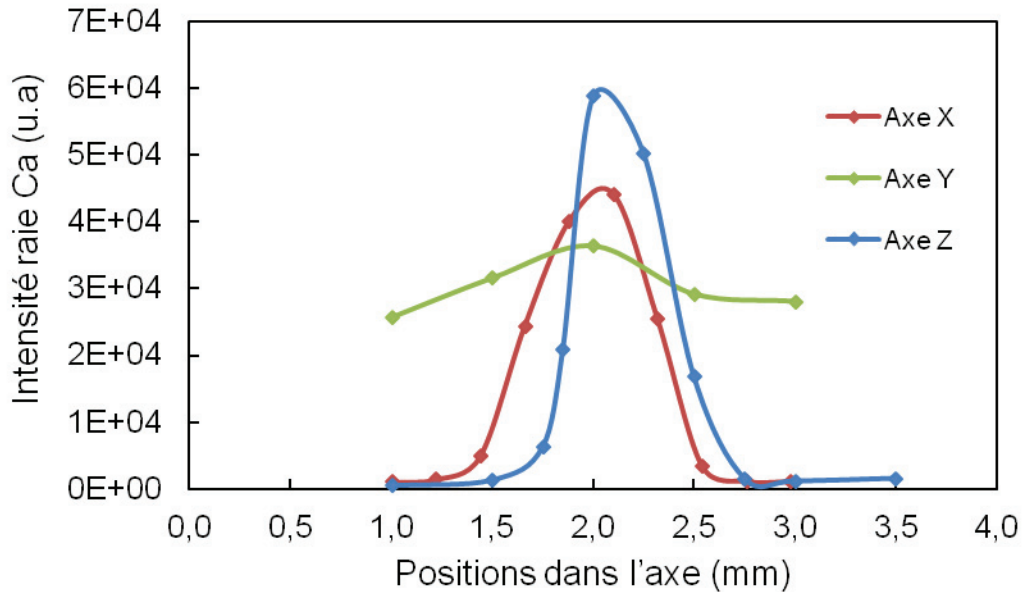


Figure IV 4 : Evolution de l'intensité de la raie Ca I 422.672 nm en fonction des déplacements de la fibre optique suivant les axes X, Y et Z

Les positions X, Y et Z de la fibre sont ainsi parfaitement connues grâce au système de platine assurant des micro-déplacements de la fibre. Par ailleurs ce réglage donnant l'optimisation de la collection du signal émis par le plasma au niveau de l'entrée de la fibre, a été aussi réalisé à la suite d'un changement de longueur d'onde entraînant un changement de morphologie et de taille du plasma créé.

IV.1.2 Influence du gaz de gainage sur l'intensité et la stabilité du plasma

Le gaz de gainage ou gaz ambiant a été défini dans la section II.1.2.1. L'influence du gaz de gainage sur le plasma issu de l'interaction laser et jet liquide constitué d'eau pure, a été étudiée. En effet, les gaz inertes tels que l'hélium et l'argon sont reconnus pour favoriser l'émission de raies lors d'une analyse LIBS. L'azote est aussi reconnu avoir ces mêmes propriétés. Ces gaz ont donc été utilisés afin de voir leur effet sur l'émission lumineuse du plasma et d'anticiper un possible gain de signal spectroscopique. Dans les trois cas, le débit du gaz a été varié de 5 à 15 Lpm (Litres par minute) mais cette augmentation de débit n'affecte pas l'émission lumineuse du plasma.

Les images de plasma observées ainsi que leurs profils, sont comparés à ceux obtenus sans gaz de gainage. La figure IV-5 montre les plasmas obtenus sans gaz de gainage et en présence d'argon, d'azote et d'hélium. Le mode d'acquisition consiste à enregistrer une image par impulsion laser à 532 nm avec une énergie de 15 mJ. Les réglages temporels de la caméra sont de 500 ns pour le délai et de 10 μ s pour la durée d'acquisition. Le gain de la caméra est réglé à 0 et un filtre de densité optique égale à 1 a été utilisé afin d'éviter la saturation de la matrice CCD de la caméra. Un filtre supplémentaire passe bande, a été utilisé pour éviter le rayonnement diffusé du faisceau laser pour les délais courts (de quelques dizaines de nanosecondes après l'impulsion laser). Ce filtre est transparent aux autres longueurs d'onde autres que celles se trouvant dans la bande de 500 à 650 nm.

Toutes les images de plasma ont été obtenues dans ces mêmes conditions expérimentales. L'observation des images révèle des plasmas avec des morphologies différentes selon les gaz de gainage. Deux critères sont à retenir pour le choix du gaz de gainage : la répétabilité et le gain en intensité du signal. Les répétabilités et gain en intensité sont plus faciles à distinguer en traçant les profils longitudinaux et transversaux à partir des images (figure IV-6). Ainsi, la répétabilité s'avère optimale sans utiliser de gaz de gainage.

Le gain en intensité (figure IV-7) est optimal avec le gaz de gainage argon. Néanmoins, la répétabilité impulsion par impulsion est médiocre. Les gains en intensité sont identiques en utilisant l'azote comme gaz de gainage ou l'air. Il a donc été choisi de travailler sans gaz de gainage afin d'avoir une répétabilité impulsion par impulsion satisfaisante, avec un signal néanmoins deux fois moins intense que si le choix s'était porté sur l'argon.

Cependant, la répétabilité impulsion par impulsion a été jugée comme le paramètre le plus important dans le cadre d'expériences où l'analyse LIBS des particules, de nature discrète, est réalisée impulsion par impulsion laser.

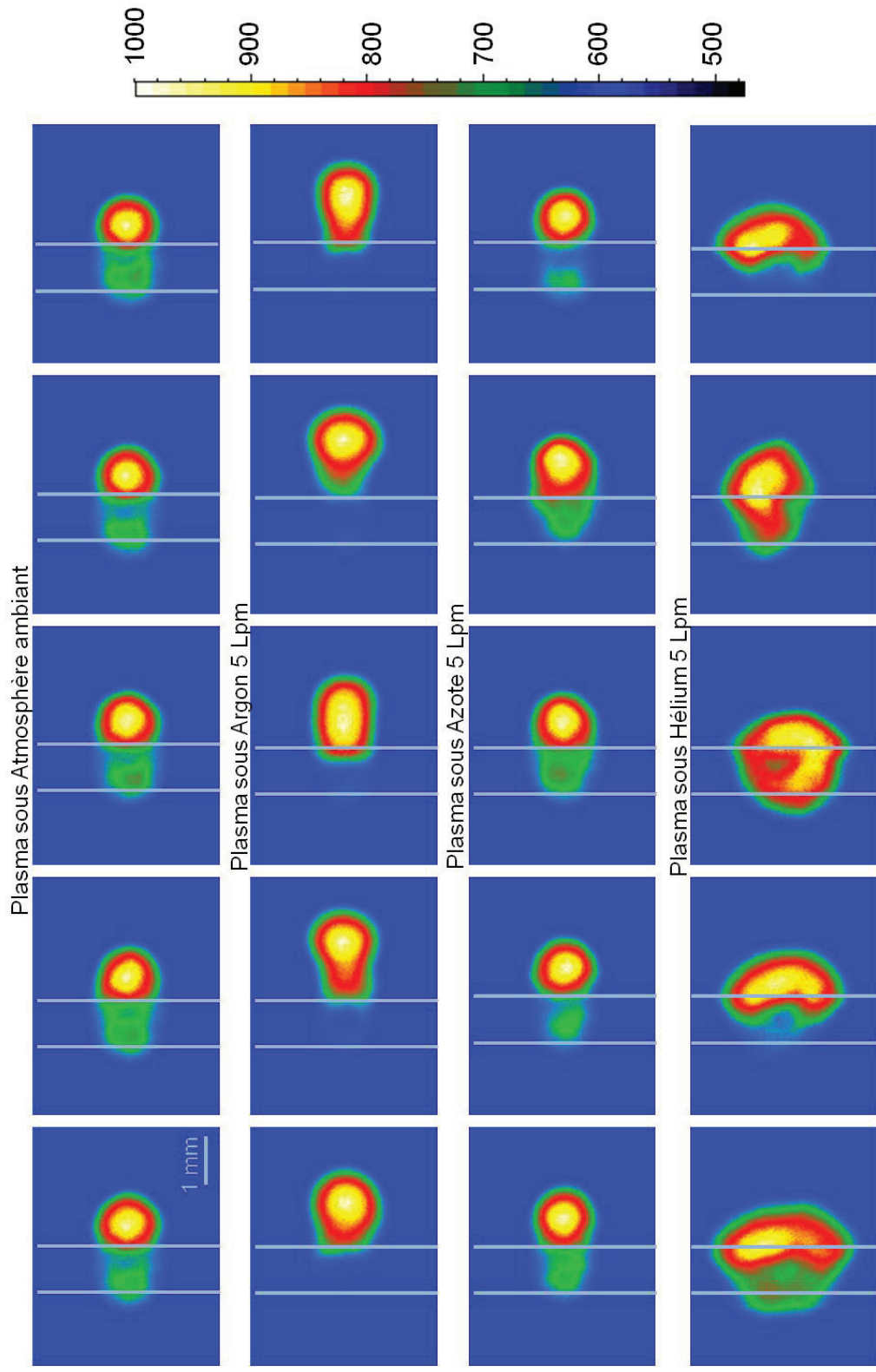


Figure IV 5 : Images de plasma généré sur jet liquide sous différents environnements gazeux

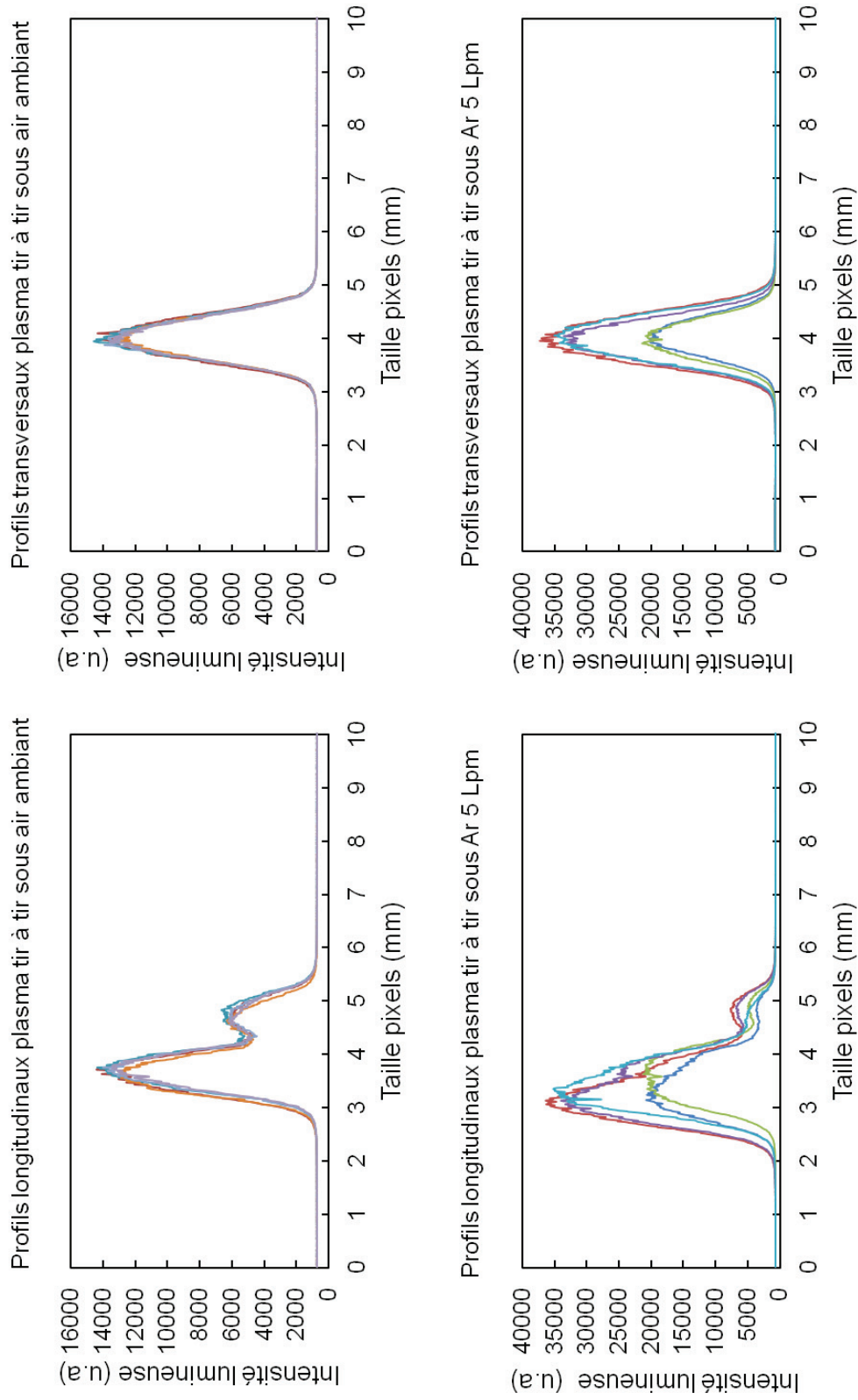


Figure IV 6 : Profils des plasmas générés sur jet liquide sous différents environnements gazeux (air ambient, Ar, N₂ et He)

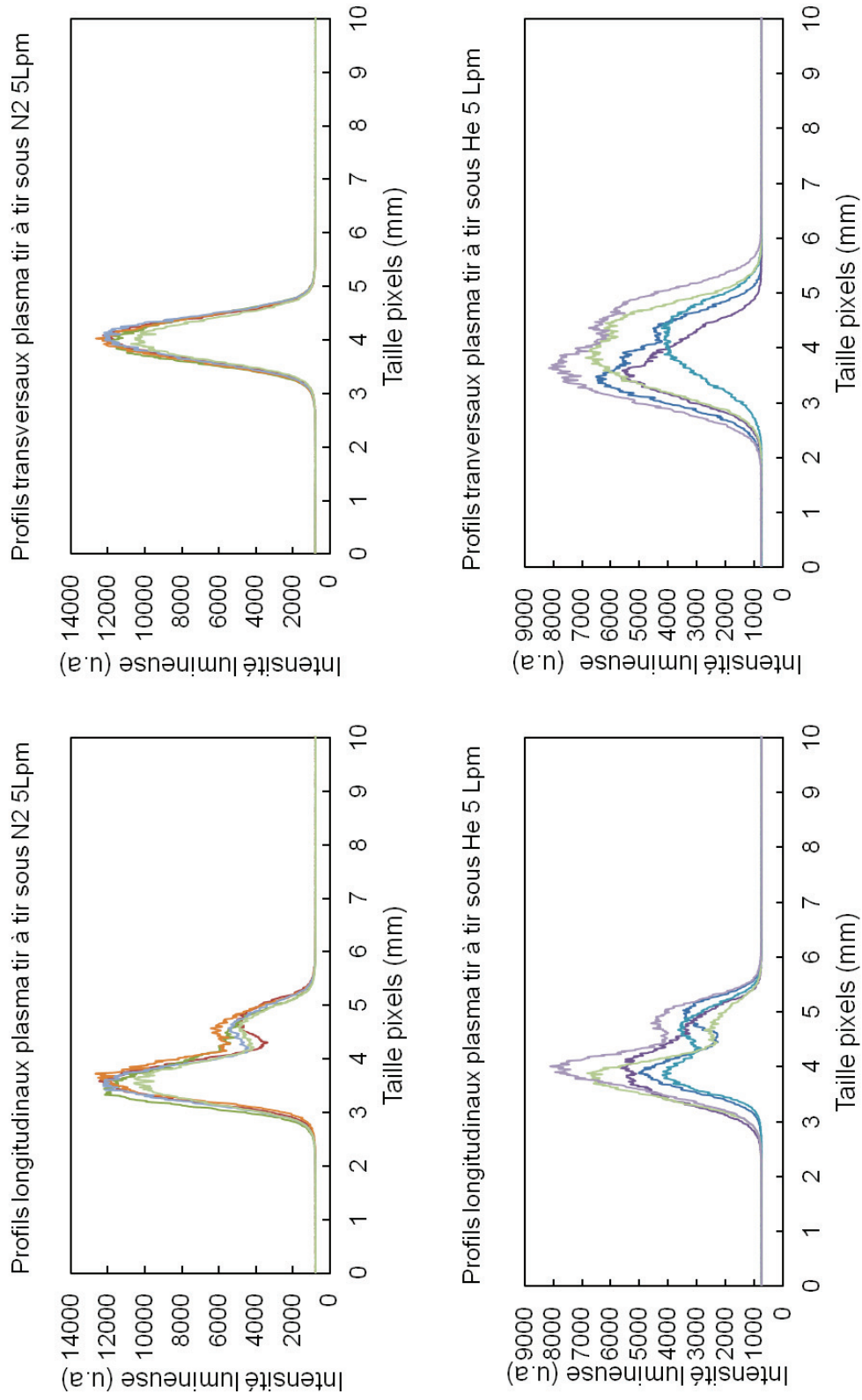


Figure IV-6 (suite) : Profils des plasmas générés sur jet liquide sous différents environnements gazeux (air ambiant, Ar, N₂ et He)

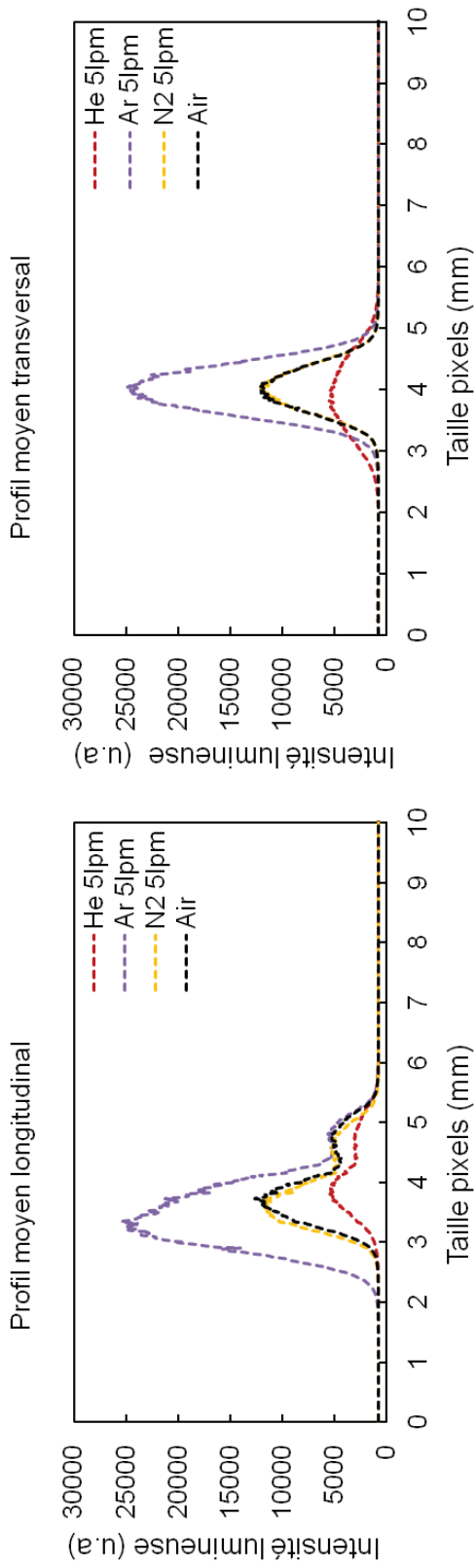



Figure IV 7 : Profils moyens des plasmas générés sur jet liquide sous différents environnements gazeux (air ambiant, Ar, N₂ et He)

IV.2 Détection de particules en suspension dans un jet liquide

IV.2.1 Création et contrôle des suspensions

Les particules utilisées au cours des expériences sont des billes de borosilicate certifiées de taille standard avec plusieurs diamètres nominaux de 2, 5, 8 et 10 μm . Elles sont calibrées, sphériques, composites et leur fiche descriptive est donnée sur la figure IV-8. Quatre suspensions monodispersées, ont été préparées dans le but de simuler des agrégats ou agglomérats de nanoparticules dans l'eau. La mise en suspension consiste à mettre une masse de poudre de borosilicate pesée au préalable, dans de l'eau ultra pure sans ajout de tensio-actifs. L'eau ultra pure est obtenue par un système de purification d'eau fabriqué par la société Millipore (*Milli-Q Advantage A10*) puis filtrée à 0.22 μm . La concentration en masse de chaque suspension est de $2.4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.



Catalog Number	Nominal Diameter	Certified Mean Diameter	Size Distribution Std. Dev. & C.V.	Count per Gram
9002	2 μm	2.0 $\mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$	0.7 μm (35%)	9.5×10^{10}
9005	5 μm	4.9 $\mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$	0.6 μm (12%)	6.5×10^9
9008	8 μm	7.9 $\mu\text{m} \pm 0.8 \mu\text{m}$	0.9 μm (11%)	1.5×10^9
9010	10 μm	9.6 $\mu\text{m} \pm 1.0 \mu\text{m}$	1.5 μm (16%)	7.6×10^8
9015	15 μm	14.5 $\mu\text{m} \pm 1.0 \mu\text{m}$	1.7 μm (12%)	2.5×10^8
9020	20 μm	20.3 $\mu\text{m} \pm 1.4 \mu\text{m}$	2.1 μm (10%)	9.1×10^7

**Uniform Borosilicate Glass Dry Spheres --
Calibrated by Optical Microscopy**

Mechanical/Electrical/Thermal Properties		
Units	Borosilicate Glass	Soda Lime Glass
Young's Modulus [10 ⁶ psi]	10.5	10.0
Hardness [Moh]	6.5	6.0
Dielectric Constant [22°C, 10 ⁶ Hz]	5.8	6.9
Softening Point [°C]	846	700

Typical Composition		
Chemical Name	Borosilicate Glass [%]	Soda Lime Glass [%]
SiO ₂	52.5	72.5
Na ₂ O	0.3	13.7
CaO	22.5	9.8
MgO	1.2	3.3
Al ₂ O ₃	14.5	0.4
FeO/Fe ₂ O ₃	0.2	0.2
K ₂ O	0.2	0.1
B ₂ O ₃	8.6	0.0

Product Attributes	
Particle Composition:	Borosilicate Glass
Particle Density:	2.5 – 2.55 g/cm ³
Index of Refraction:	1.56 @ 589 nm (25°C)
Bottle Content:	1 gram
Expiration Date:	≥ 24 months
Additives:	None
Package Includes:	Material Safety Data Sheet (MSDS) Certificate of Calibration and Traceability to NIST
Storage & Handling:	Store at room temperature or refrigerated. Keep bottle tightly sealed to avoid contamination.

Figure IV 8 : Fiche technique des particules de borosilicate

Afin de confirmer la taille des particules et de contrôler leur comportement dans la suspension au cours du temps, plusieurs mesures de taille par la méthode de diffusion et diffraction laser basée respectivement sur les théories de Mie et de Fraunhofer, ont été effectuées en voie liquide avec le *Mastersizer 2000* décrit dans la section III.1.2.2. La suspension est mise à l'intérieur de la cellule d'analyse jusqu'à ce que l'obscurité soit satisfaisante pour faire la mesure. Ensuite, les particules à l'intérieur de la cellule, diffractent le rayonnement du faisceau laser He-Ne. L'image de diffraction des particules est ensuite utilisée par le logiciel du *Mastersizer 2000* pour calculer la taille des particules. Au repos, les billes ont tendance à sédimenter au fond du flacon contenant la suspension. Avant chaque mesure, une agitation manuelle du flacon suffit à les disperser.

Cette agitation est nécessaire car elle homogénéise la suspension. Autrement, à la place de l'agitation manuelle, des ultrasons du *Mastersizer 2000* à faible puissance sont appliqués afin de désagglomérer les particules. Dans les deux cas de mesure, le résultat donne une taille de particule identique à celle donnée par le fabricant. La figure IV-9 présente la distribution granulométrique obtenue à la suite de la mesure de chaque suspension. Les particules sont monodispersées au sein de la suspension d'où l'utilisation d'une agitation magnétique de la suspension au cours des analyses LIBS.

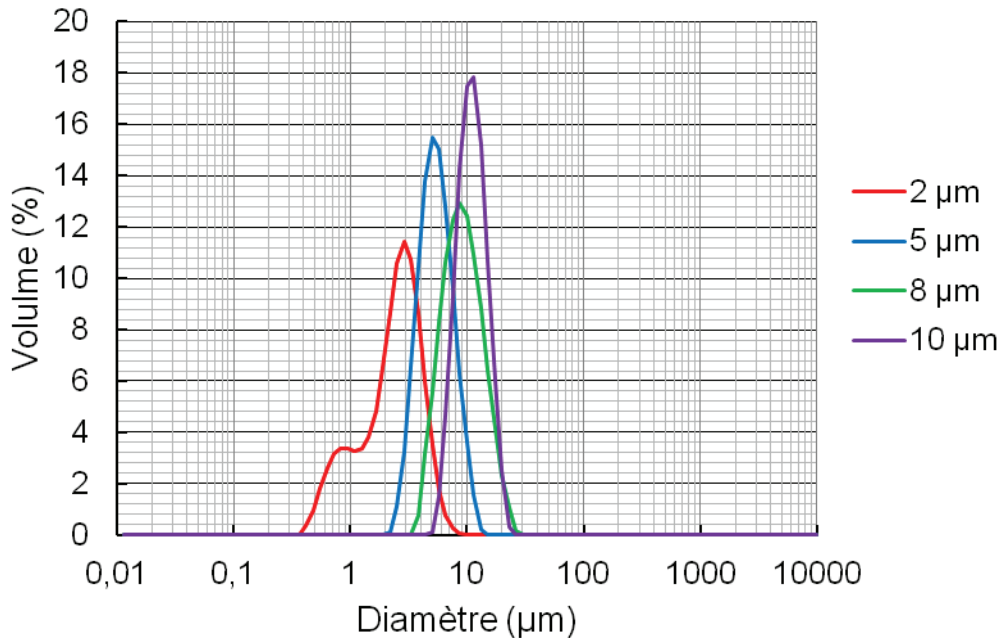


Figure IV 9 : Distributions de taille des billes de borosilicate obtenues par diffraction laser

Des images de microscopie électronique environnementale à balayage, de l'ensemble des particules mises en suspension, ont été acquises et analysées. La figure IV-10 montre la morphologie des particules. Elles sont de nature sphérique. Les nuances de couleur grises observées sont dues au contraste de l'appareil. Le logiciel pilote du microscope permet d'identifier le diamètre nominal d'une particule isolée à l'aide d'une échelle micrométrique inclus dans ses paramètres d'utilisation. Le diamètre trouvé pour chaque taille est à peu près égal à celui indiqué par le fournisseur. Les particules de taille estimée à 2 µm présentent la plus haute variabilité sur les images de microscopie observées. En effet, cette variabilité s'accorde avec les données fournisseur qui estime un coefficient de variation de 35 % pour les billes de 2 µm. Par définition le coefficient de variation est le rapport entre l'écart type et la moyenne qui correspondent respectivement à la déviation standard et au diamètre moyen certifié (figure IV-8).

Les spectres EDX, ont permis l'identification de la composition chimique de ces billes de borosilicate. La figure IV-11 montre les éléments atomiques qui sont détectés par dispersion d'énergie de photons et leur pourcentage massique dans la particule analysée. Le silicium, le calcium et l'aluminium ont été identifiés en abondance avec une masse plus importante que d'autres éléments tels que le sodium et le magnésium.

Ces contrôles sont en parfait accord avec le descriptif du fabricant. Le jet liquide formé avec les suspensions préparées, crée un cycle d'écoulement maintenu en agitation magnétique permettant d'éviter les phénomènes de sédimentation et éventuellement d'agglomération. En effet, les forces de liaison entre ces billes de borosilicate ne sont pas résistantes à l'effort d'une simple agitation.

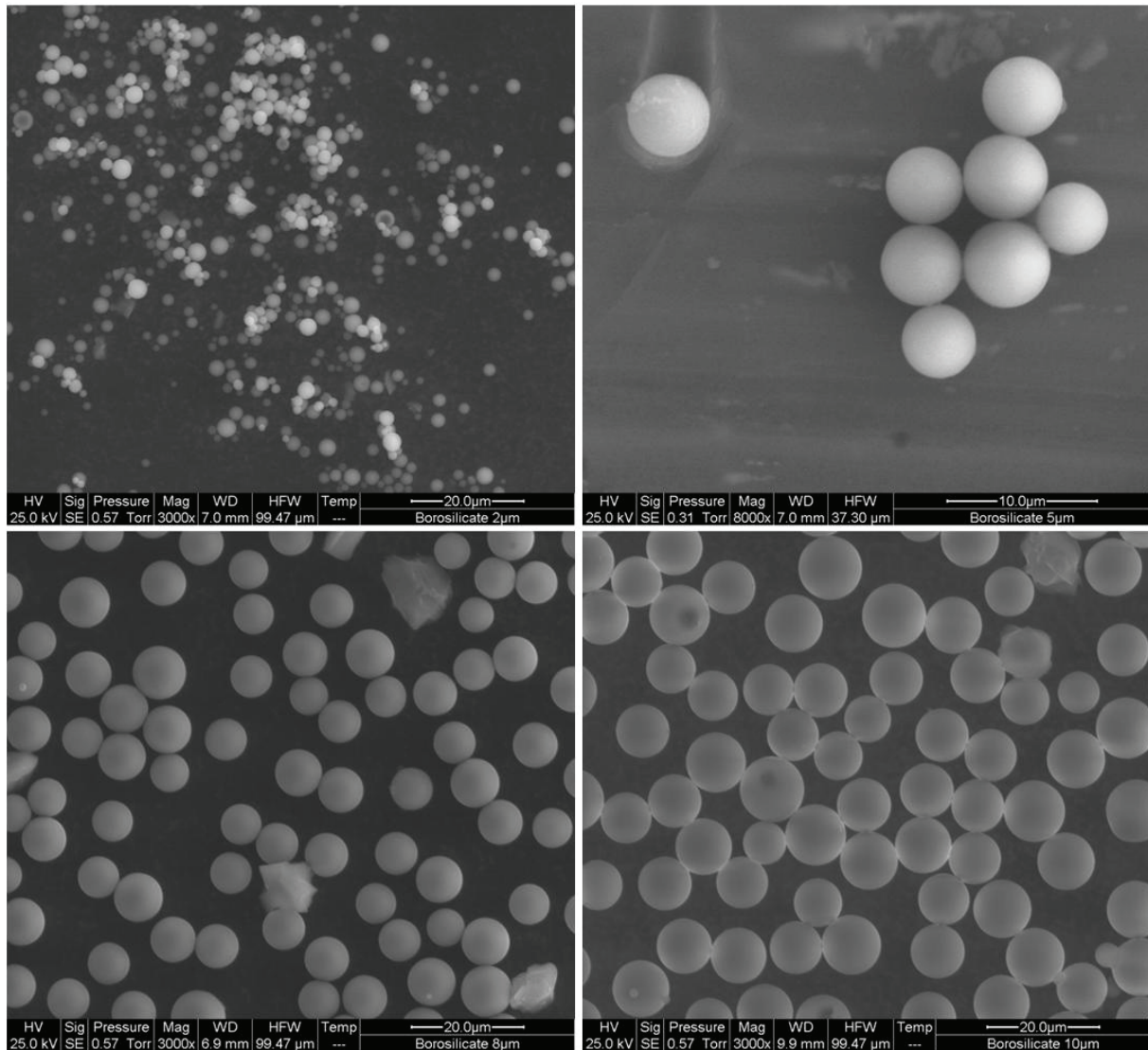


Figure IV 10 : Images microscopiques des billes de borosilicate de 2, 5, 8 et 10 μm

\\Drc-meb01\Partage_Meb01\Borosilicate\Borosilicate 2µm P1b.spc
 Label: Borosilicate 2µm P1 TC=50s
 KV: 25.0 Tilt: 0.0 Take-off: 35.0 Det Type: SUTW+ Res: 131 Amp: T: 35.0
 FS : 1626 Lsec : 50
 26-Mar-2012 15:30:53 FS : 1418 Lsec : 50

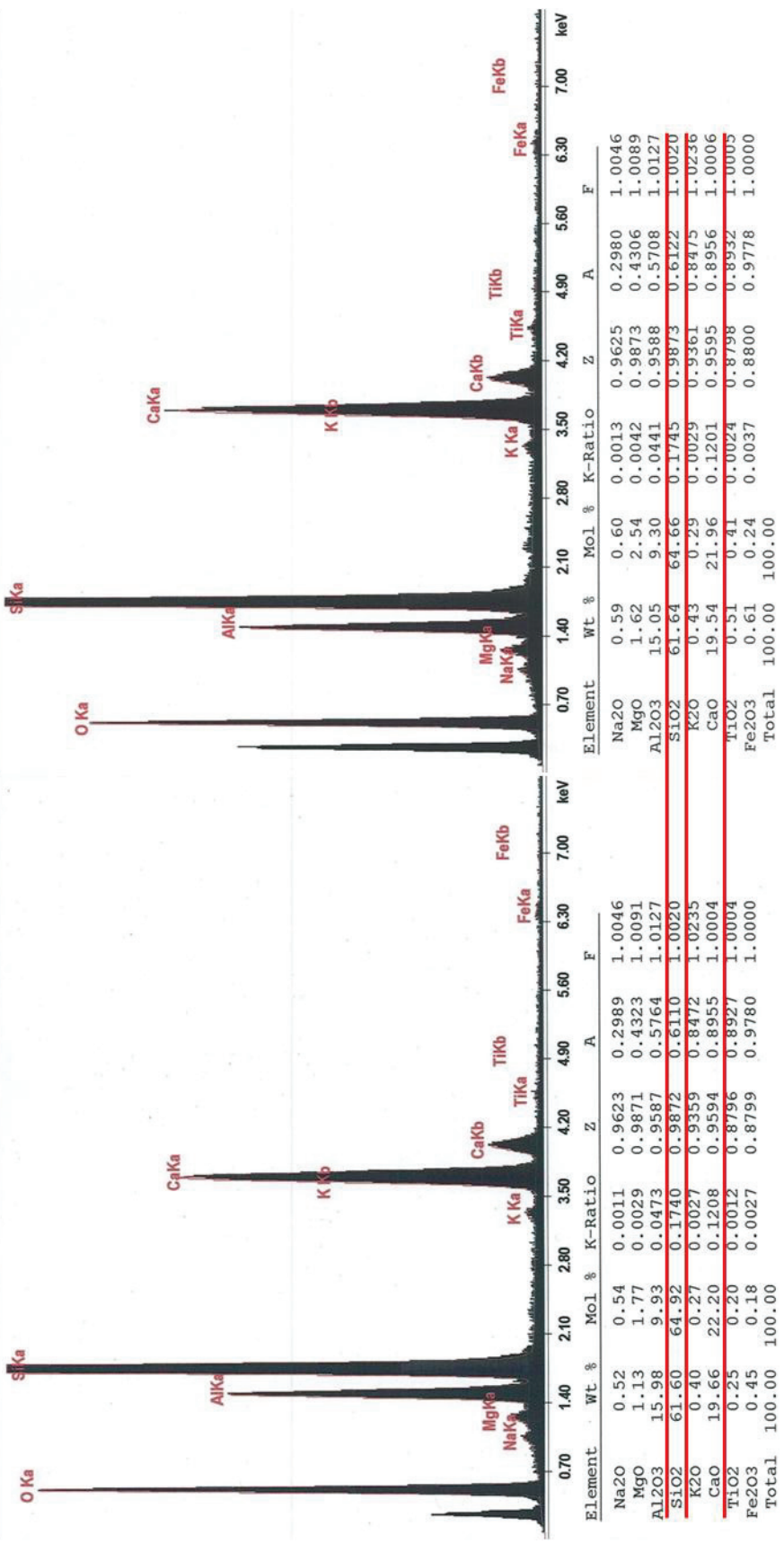


Figure IV 11 : Spectres EDX des billes de borosilicate et les pourcentages massiques des éléments atomiques les constituant

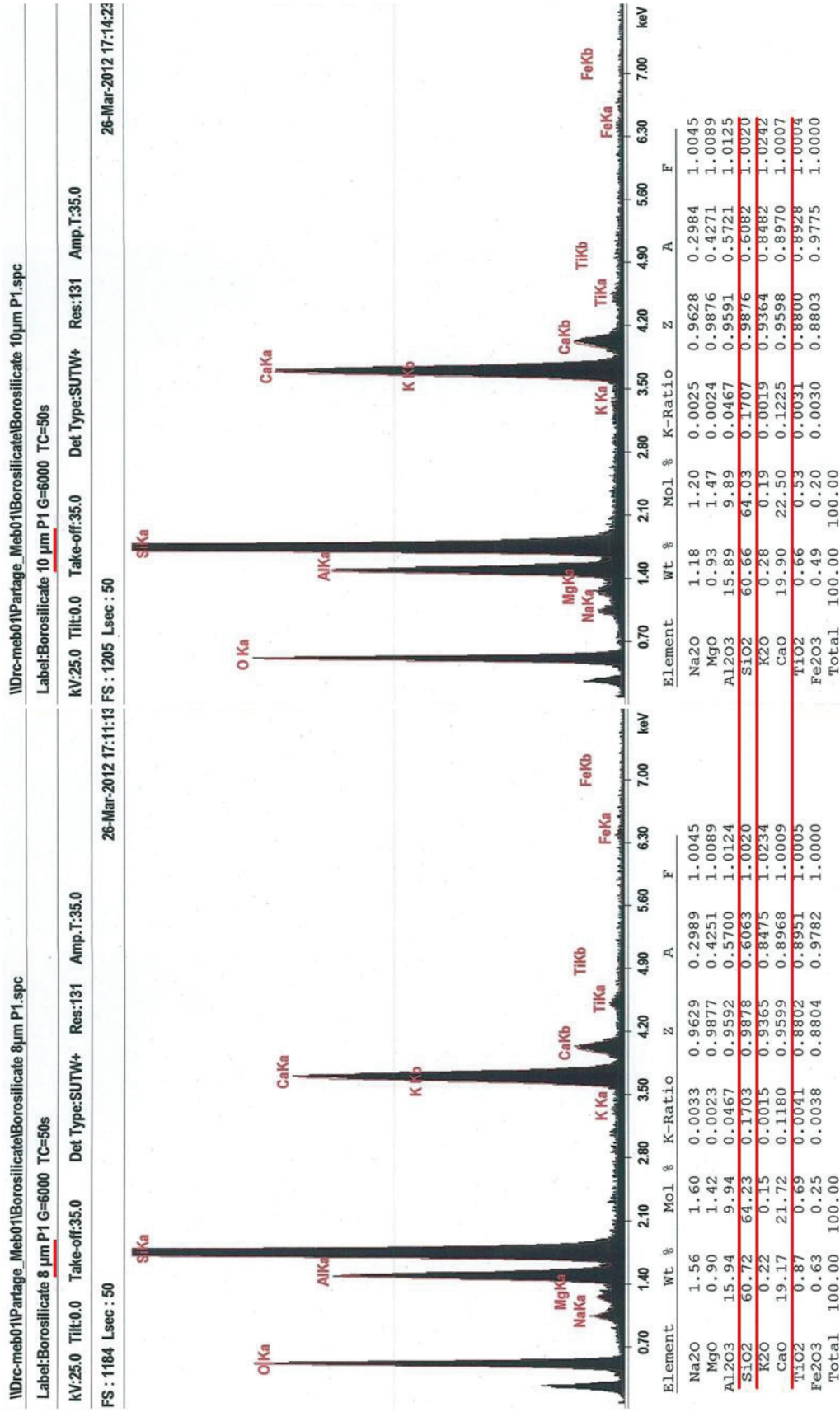


Figure IV-11 (suite) : Spectres EDX des billes de borosilicate et les pourcentages massiques des éléments atomiques les constituant

IV.2.2 Choix de la raie d'intérêt

L'élément calcium a été sélectionné pour les besoins des expériences. Le pourcentage en masse d'oxyde de calcium dans la particule est de 20 % environ. Le calcium présente des raies intenses facilement détectables par spectroscopie. La raie du calcium sélectionnée est la Ca I 422.672 nm (raie ultime) issue de l'émission de l'atome neutre. Ses probabilités de transition sont de $21.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ et son niveau excité est de 2.9 eV [63]. Les raies Ca II 393.366 et 396.846 nm auraient pu être sélectionnées. Mais celles-ci sont plus sensibles aux phénomènes d'auto-absorption (figure II-4). L'interaction du faisceau et le jet liquide a généré un plasma dont le spectre de raie sur une gamme de longueur d'onde s'échelonnant de 395 à 425 nm est présenté sur la figure IV-12. L'observation des spectres bruts met en évidence la nature discrète des particules dans le jet et leur limite d'échantillonnage dans le temps et dans l'espace. L'analyse des particules est alors statistique et la qualité du signal LIBS obtenu dépend de la fréquence d'échantillonnage des particules et également du rapport signal sur bruit obtenu à partir du spectre qui découle de cet échantillonnage [64].

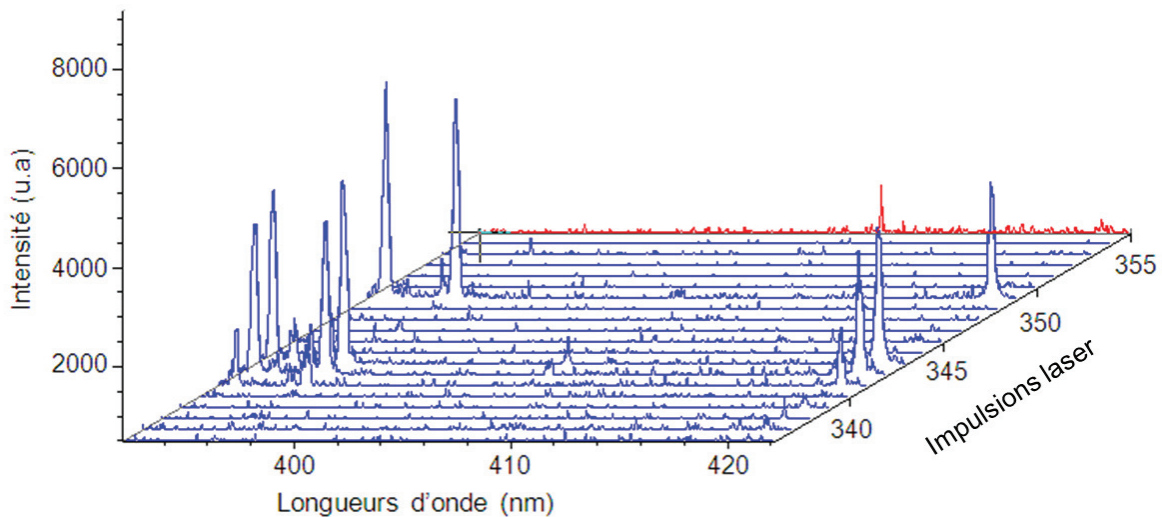


Figure IV 12 : Spectres bruts du signal de calcium des billes de borosilicate

IV.2.3 Analyse statistique de la détection de particules en suspension dans un jet liquide

La nature discrète des particules, signifie que tous les impulsions laser ne conduisent pas à la détection de particules dans le jet liquide. Dans ce cas, la technique habituelle d'accumulation de spectres moyennés sur l'ensemble total d'impulsions laser dans un spectre unique final, n'est plus adaptée. Une autre méthode appelée analyse statistique ou conditionnelle, a été proposée par Carranza *et al.* [65] [66] afin d'optimiser le signal analytique lorsqu'il s'agit de la détection de particules en suspension dans l'air. Elle consiste à enregistrer des spectres individuels, dont chacun provient d'une impulsion laser. Les spectres issus d'impulsions laser ayant échantillonné une particule, seront appelés spectres positifs et ceux dépourvus de signal avec la non détection de la raie d'intérêt, seront appelés négatifs. Le rapport entre le nombre de spectres positifs et le nombre total d'impulsions laser effectués, donne la fréquence d'échantillonnage appelé aussi Particle Sampling Rate (PSR).

Le spectre final est obtenu après discrimination de tous les spectres négatifs. Il correspond à la moyenne des intensités de tous les spectres positifs ainsi que la multiplication de la valeur résultante de cette moyenne par la fréquence d'échantillonnage de particules [67]. Comme l'ont souligné Hahn *et al.* [68] dans leurs travaux précédents sur l'analyse de particules en suspension dans l'air utilisant la technique LIBS, il est nécessaire d'avoir un algorithme de traitement de données adapté à la sélection des spectres positifs (présence de la raie d'un élément d'intérêt). Il a été montré que le volume d'échantillonnage (V_e) des particules peut être estimé à partir de la fréquence d'échantillonnage par Panne *et al* [69]. Ce calcul suppose l'échantillonnage de particules uniques. Il n'est possible que si et seulement si, le PSR n'excède pas 20 %. Autrement, l'échantillonnage d'une particule unique par impulsion laser, devient incertain. Avec cette condition, une estimation du volume d'échantillonnage est connue à partir de l'équation suivante :

$$\text{Eq IV.1} \quad V_e = \frac{PSR}{100 C}$$

où V_e (cm^3) est le volume d'échantillonnage des particules

C (particules/ cm^3) est la concentration en nombre de particules

PSR (%) est la fréquence d'échantillonnage des particules

L'idée est de pouvoir appliquer la même approche afin d'évaluer le volume de liquide échantillonné dans le cas de l'analyse des particules en suspension dans l'eau par la technique LIBS et par le biais d'un jet liquide. Une fois que le PSR est déterminé avec le calcul du volume d'échantillonnage, on définit une intensité moyenne de la raie de l'élément d'intérêt par la relation suivante :

$$\text{Eq IV.2} \quad I_{moy} = I_{eq} PSR$$

Où I_{eq} représente la moyenne de l'ensemble des intensités des spectres positifs et qui est l'équivalent de l'intensité moyenne I_{moy} si le PSR est égale à 100 %.

IV.2.3.1 Réglages des paramètres d'acquisition temporels

Lors d'une analyse de spectroscopie de plasma induit par laser, les paramètres temporels (le délai et la durée d'acquisition du signal) doivent être déterminés pour une configuration expérimentale donnée (focalisation, énergie du laser...). Il est nécessaire de déterminer les paramètres temporels afin d'enregistrer le spectre de raie lorsque le rapport signal sur le fond continu, est maximal. Dans cette optique, les délais et durées d'acquisition optimaux ont été déterminés avant l'analyse de l'interaction du faisceau laser avec les particules dans le jet. L'évolution du rapport signal sur bruit (SNR) de la raie Ca I 422.672 nm, a été évaluée avec la solution de CaSO_4 en fonction du délai et ceci avec plusieurs énergies laser. Cette procédure a été motivée en tenant compte du fait que le volume du plasma a tendance à s'agrandir en augmentant l'énergie du laser. Le délai d'enregistrement des spectres doit alors être optimisé pour chaque énergie. En effet, les plasmas plus volumineux ont des vitesses de refroidissement plus lentes et les délais optimaux diffèrent d'une énergie à l'autre [70]. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-13. Les délais optimisés, donnant une plus grande valeur de SNR ont été trouvés et légèrement décalés d'une énergie laser à une autre avec des valeurs de 0,25, 1, 1, 2, 3, 4, 5, et 5 μs pour des énergies laser correspondant à 3, 5, 7, 10, 15, 30, 45, et 60 mJ. La durée d'acquisition, également appelée largeur de porte, sera fixée à 5 μs .

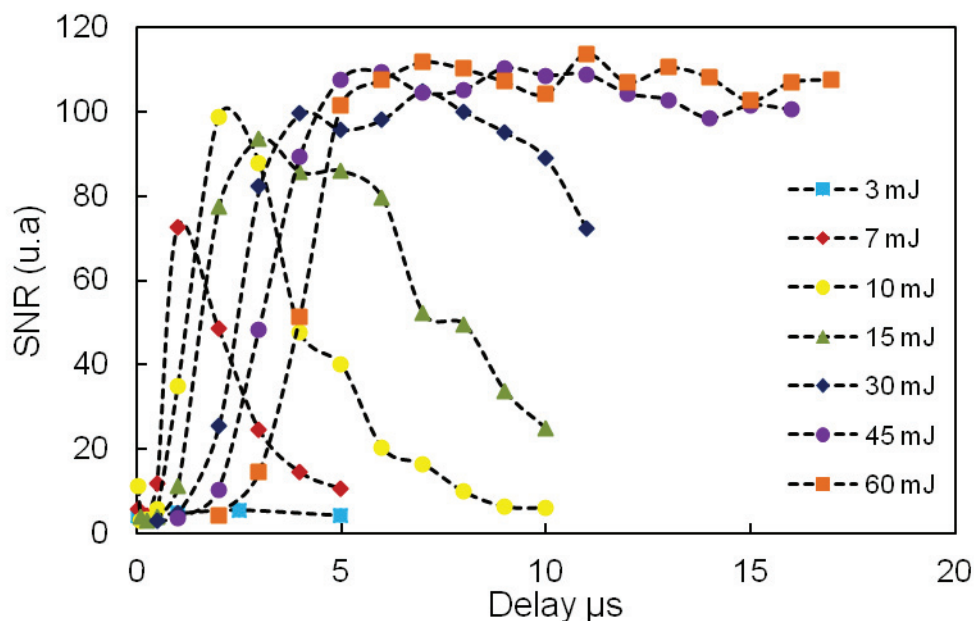


Figure IV 13 : Evolution temporelle du *SNR* de la raie de Ca I 422.672 nm issu de l'irradiation d'une solution CaSO₄ avec des variations d'énergies laser de 3 à 60 mJ

IV.2.3.2 Fréquence d'échantillonnage des particules : algorithme de sélection des spectres positifs

La détermination du PSR précède celle du volume d'échantillonnage et nécessite un traitement de données approprié. Une procédure en deux étapes de sélection des spectres positifs, a été utilisée comme suggéré par Asgill *et al* [71]. Un algorithme a été créé afin de réaliser le tri des spectres positifs.

a. Première étape de sélection

Une plage de longueur d'onde sans signal a été sélectionnée au voisinage de la raie à 422.672 nm. Dans cette zone, l'écart type des intensités sur le fond continu a été calculé. Ce calcul définit le bruit du spectre. L'algorithme désigne un spectre comme positif lorsque la différence entre l'intensité maximale de la raie d'intérêt et le fond continu est supérieure à une valeur seuil. Cette dernière est définie par le produit d'un entier *n* et du bruit du spectre. La figure IV-14 montre un spectre positif sur lequel, sont illustrés, le fond, le bruit et l'intensité maximale de la raie, permettant de déterminer le critère de sélection.

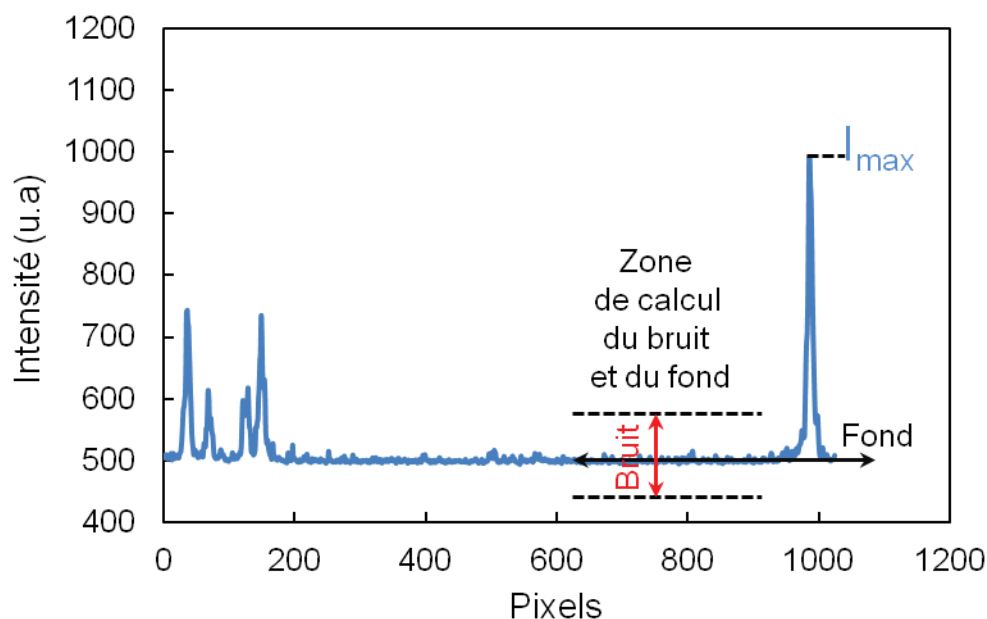


Figure IV 14 : Exemple de spectre positif sur lequel les pixels de la caméra sont identifiés pour le calcul du critère fonction du bruit, du fond et de l'intensité de la raie d'intérêt

Plusieurs valeurs de n ont été utilisées afin de déterminer lequel de ces entiers donnait un meilleur critère de sélection. Ces tests ont été réalisés pour chaque énergie laser. Pour chaque valeur de n choisie, l'algorithme extrait les spectres dont le signal (intensité pic moins fond continu) est supérieur à la valeur du critère (n fois le bruit des spectres). Après chaque sélection, correspondant à une valeur de n donnée, une inspection visuelle des spectres sélectionnés est réalisée afin de contrôler la qualité de la sélection. Par exemple, dans le cas de la raie du Ca I 422.672 nm avec une énergie laser réglée à 15 mJ pour l'analyse des billes de borosilicate de taille égale à 5 μm , une valeur seuil d'intensité égale à 10 fois le bruit a été fixée. Les valeurs seuils sont fixées en tenant compte des considérations suivantes. Une valeur de n trop basse conduit à la sélection des spectres dépourvus de raie. En effet, en l'absence d'une raie, l'intensité du bruit à la longueur d'onde où la raie d'intérêt est attendue, peut être supérieure à la valeur seuil, ceci peut conduire à considérer ce que l'on appelle alors un faux positif. Cependant, de vrais positifs risquent d'être éliminés si la valeur de n est trop grande. Finalement, les valeurs de n sont choisies de telle sorte à minimiser les faux positifs (ou dit autrement de telle sorte à ne pas éliminer de vrais positifs). La figure IV-15 montre une sélection de spectres avec trois choix de valeurs de n .

Cependant, il a été constaté que la valeur de n était fonction de la raie atomique considérée et également de l'énergie à laquelle s'est déroulée l'analyse. En effet, dès qu'on change de raie d'intérêt et qu'on optimise l'énergie laser et les paramètres temporels, l'entier n sera à nouveau déterminé. Une fois n connu, le critère évalué, les spectres positifs sont alors sélectionnés dans le cas présent.

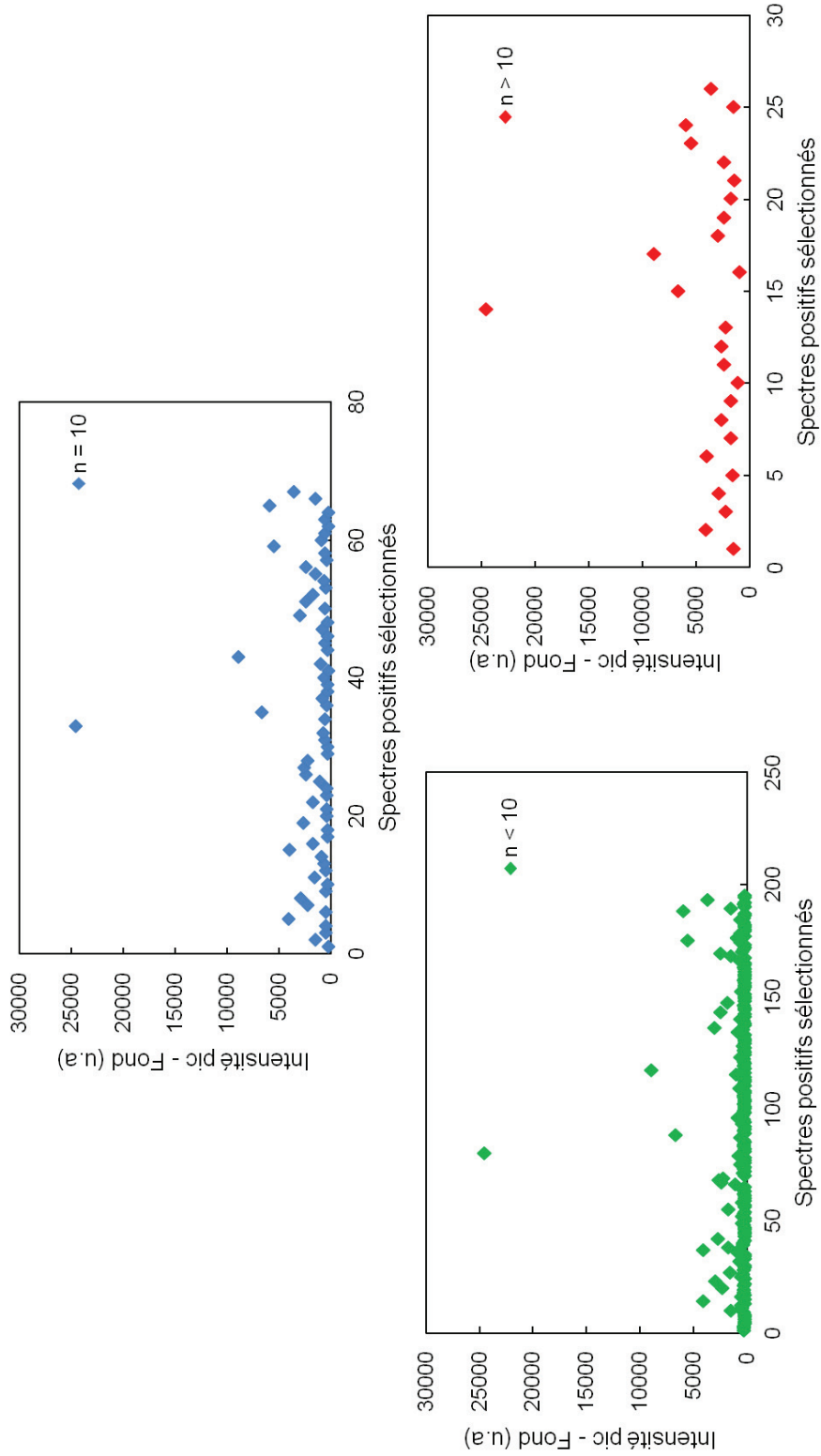


Figure IV 15 : Spectres positifs sélectionnés pour les choix de n dans le cas de la raie du Ca I 422.672 nm avec une énergie laser réglée à 15 mJ

b. Deuxième étape de sélection

Une seconde étape de sélection a été mise en œuvre dans le but d'affiner le tri de spectres positifs obtenus avec le critère dans la première étape de sélection. En effet, une mauvaise répétabilité de calcul de PSR a été obtenue lorsqu'on applique uniquement le seul critère défini ci-dessus. Comme expliqué dans la première étape de sélection, la valeur de n est fixée de telle sorte à ne pas éliminer de spectres positifs et intègre donc de faux positifs. Ainsi, beaucoup de spectres présentent un rapport signal sur bruit très médiocre. Leur prise en compte fait augmenter le PSR (en comptabilisant une particule détectée) mais sans pour autant contribuer pour beaucoup au signal LIBS. Pour le second critère, la distribution normalisée des intensités des raies en fonction du pourcentage du nombre total de spectres sélectionnés (positifs) a été tracée.

La valeur du PSR s'est avérée plus stable en supprimant 30 % de spectres considérés comme positifs suite à l'application du premier critère (afin de se séparer de tous les spectres présentant une faible intensité de raie et renfermant la totalité des faux positifs). Avec l'utilisation de ce second critère, le PSR présente finalement une bonne répétabilité et n'est plus surestimé. La figure IV-16 montre l'application de cette coupure pour deux séries de mesure effectuées dans le cas de la raie du Ca I 422.672 nm avec une énergie laser de 15 mJ.

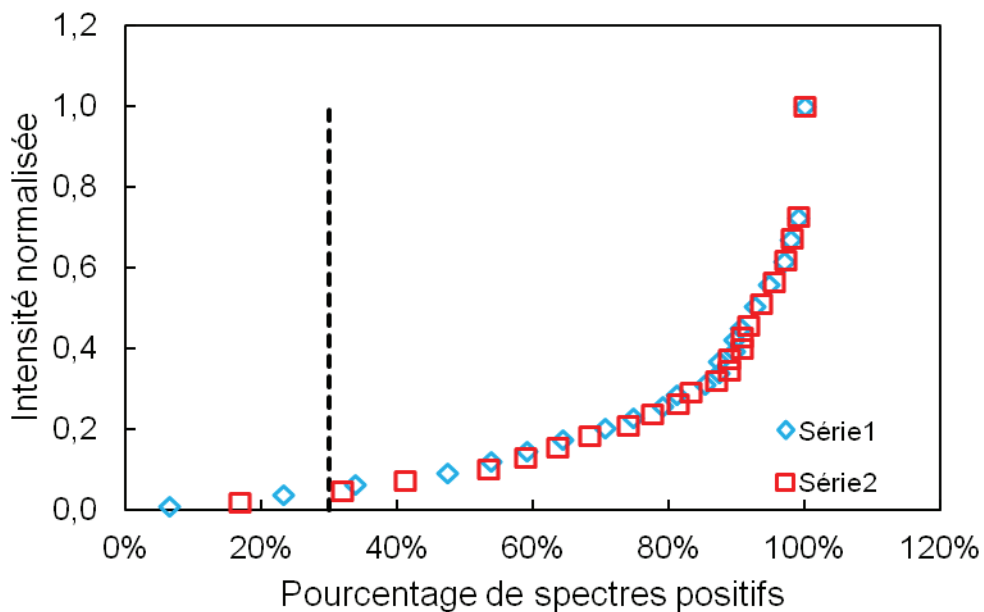


Figure IV 16 : Distribution des intensités de raie de Ca I 422.672 nm en fonction du pourcentage du nombre total de positifs à 15 mJ. La ligne discontinue verticale représente la valeur de coupure.

Au final, en combinant ces deux étapes de sélection des spectres positifs, la fréquence d'échantillonnage est calculée en faisant le rapport du nombre de spectres positifs sur le nombre total d'impulsions laser. Dans la suite, les résultats seront présentés avec l'application de cette sélection de spectres positifs et le volume d'échantillonnage en sera déduit.

IV.2.3.3 Evolution du volume d'échantillonnage en fonction de l'énergie laser

Une série d'expériences a été réalisée avec l'objectif d'étudier l'évolution du volume d'échantillonnage dans le jet liquide en fonction de l'énergie laser. Des particules de borosilicate d'une taille de $5\ \mu\text{m}$ ont été utilisées à cette fin. Trois séries de spectres de 1000 impulsions laser ont été enregistrées pour plusieurs énergies de 3 à 60 mJ. Les volumes d'échantillonnage ont été déduits à partir des PSR obtenus avec ces trois séries d'acquisition selon l'équation (Eq IV.1), comme expliqué ci-dessus. Les variations du volume d'échantillonnage en fonction de l'énergie du laser sont présentées sur la figure IV-17. La courbe obtenue peut être divisée en deux régions. Jusqu'à 15 mJ, le volume d'échantillonnage augmente en fonction de l'énergie du laser suivant une pente raide. Ensuite, le volume d'échantillonnage tend à saturer de 15 jusqu'à 60 mJ avec une pente quasiment nulle.

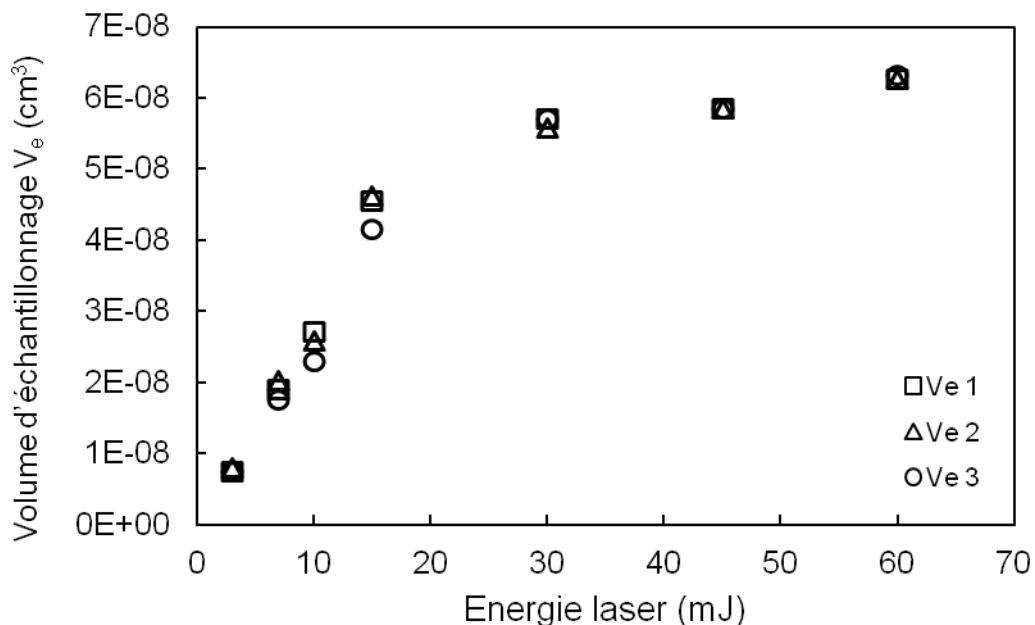


Figure IV 17 : Evolution du volume d'échantillonnage des particules dans le jet en fonction de l'énergie du laser

A l'image des travaux réalisés lors de l'analyse de pastilles de silicium dans des conditions expérimentales similaires par LIBS avec l'utilisation d'impulsions laser d'une durée de 5 ns à 532 nm, Milan *et al* [72] ont observé une courbe de forme similaire en traçant l'évolution de l'intensité de la raie de Si à 288,158 nm en fonction de la fluence laser. L'effet d'écrantage plasma (ou plasma shielding) a été présenté comme la cause d'une telle saturation du signal. Le même phénomène est très certainement en cause lors de l'analyse du jet de liquide. Il existe une fluence du laser au-delà de laquelle le volume d'échantillonnage n'évolue plus en raison de l'écrantage par le plasma. En effet, lorsque l'énergie du laser augmente, un plasma se forme dans l'air en amont du jet liquide tant et si bien qu'une fraction de l'impulsion laser, n'atteint plus le jet.

Des images de plasma ont été enregistrées dans le but d'observer si cet effet d'écrantage du plasma pouvait être révélé par la morphologie de ce dernier. La figure IV-18, présente une série d'images de plasmas avec des énergies laser réglées à 3, 5, 15 et 45 mJ. Les paramètres temporels (délai et temps d'intégration) sont respectivement de 250 ns et 250 ns pour toutes les énergies utilisées. Les couleurs intenses observés dans l'image correspondent aux zones de haute température et de densité de particules élevée dans le plasma. Sur ces images deux morphologies peuvent être observées. Pour 3 et 5 mJ, la morphologie du plasma apparaît sphérique. A partir de 15 mJ et c'est plus évident encore à 45 mJ, le plasma s'étend vers le faisceau laser et prend une forme de dard. Cette morphologie trahit la formation d'un plasma dans l'air en amont du jet liquide. Ce plasma absorbe une bonne partie de l'impulsion laser qui n'est plus efficace pour « creuser » le liquide. Ces expériences d'imagerie soutiennent donc l'hypothèse d'un écrantage plasma devant le jet liquide de nature à provoquer la saturation du volume d'échantillonnage.

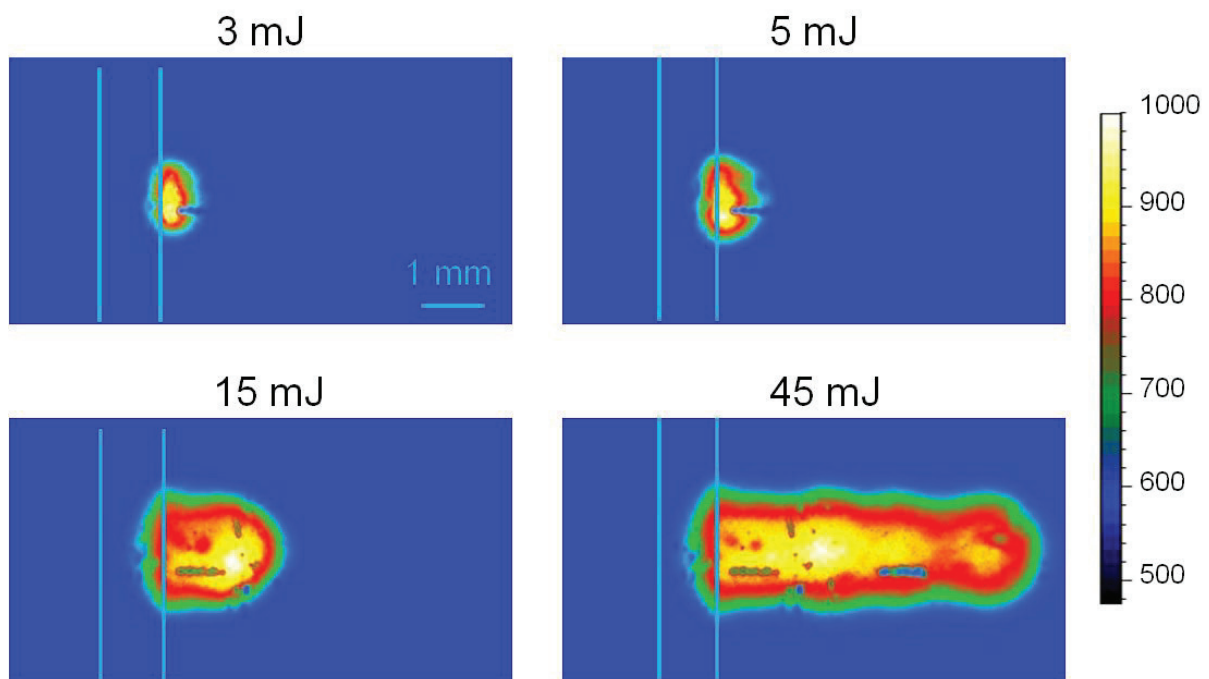


Figure IV 18 : Effet shielding : morphologie et taille plasma fonction de l'énergie du laser

IV.2.4 Estimation de la surface d'interaction laser/jet liquide

Les résultats présentés ci-dessus (section IV.2.3.3), montrent l'évolution du volume d'échantillonnage en fonction de l'énergie laser. L'évolution du volume d'échantillonnage peut être représentée en fonction de la fluence laser, intégrant ainsi la surface d'interaction du faisceau laser avec le matériau sondé. Cependant, dans le cas du jet liquide contrairement à une cible solide, la surface d'interaction du laser avec le jet n'est pas facile à déterminer.

A l'image des travaux effectués par Hermann *et al.* [73] sur l'étude des diamètres de cratères formés sur une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) par ablation laser picoseconde, la surface d'interaction laser/jet liquide peut se faire avec l'estimation de la surface du faisceau laser à $1/e^2$ de sa valeur d'intensité maximale sur une cible solide. L'intensité à $1/e^2$ est présentée sur la figure IV-19 en supposant un faisceau Gaussien. La valeur du diamètre à $1/e^2$ donnant S_0 est indiquée sur la figure.

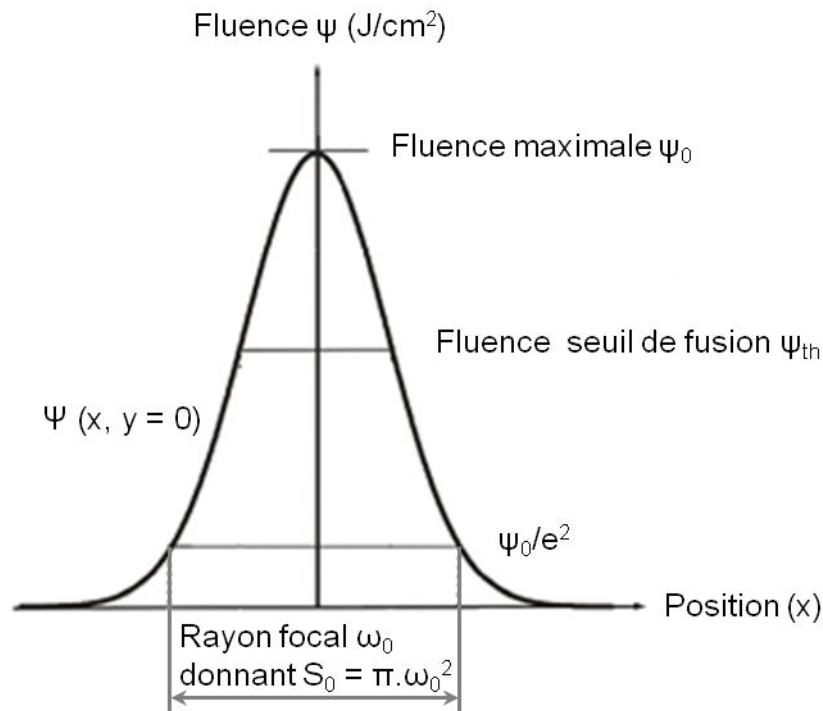


Figure IV 19 : Profil spatial de fluence d'un faisceau gaussien dans le plan de focalisation

Dans notre cas, des marquages sont réalisés sur une cible en cuivre afin de faire une estimation de la surface d'interaction du faisceau laser avec le jet liquide. Cette estimation est réalisée en déterminant S_0 . Des images du jet liquide ont été prises avec la caméra, positionnée perpendiculairement au faisceau laser. La position de la face avant du jet liquide, orientée vers le faisceau laser, a été identifiée par les valeurs de la rangée de pixels verticale correspondante. Le jet liquide a ensuite été remplacé par une pastille de cuivre. Sa surface avant, exposée au faisceau laser, est positionnée en l'alignant sur la même rangée de pixels verticaux que celle où était positionné le jet liquide. Des cratères ont ensuite été creusés sur la cible en cuivre avec des énergies laser identiques à celles utilisées pour sonder le jet liquide. Un nombre total de dix impulsions laser a été appliqué pour l'obtention d'un cratère. Leurs images ont été analysées au microscope optique et leurs diamètres évalués avec ce dernier. L'évolution des surfaces de cratère (en considérant le bord intérieur du cratère à la surface du matériau) en fonction de l'énergie du laser est représentée sur la figure IV-20.

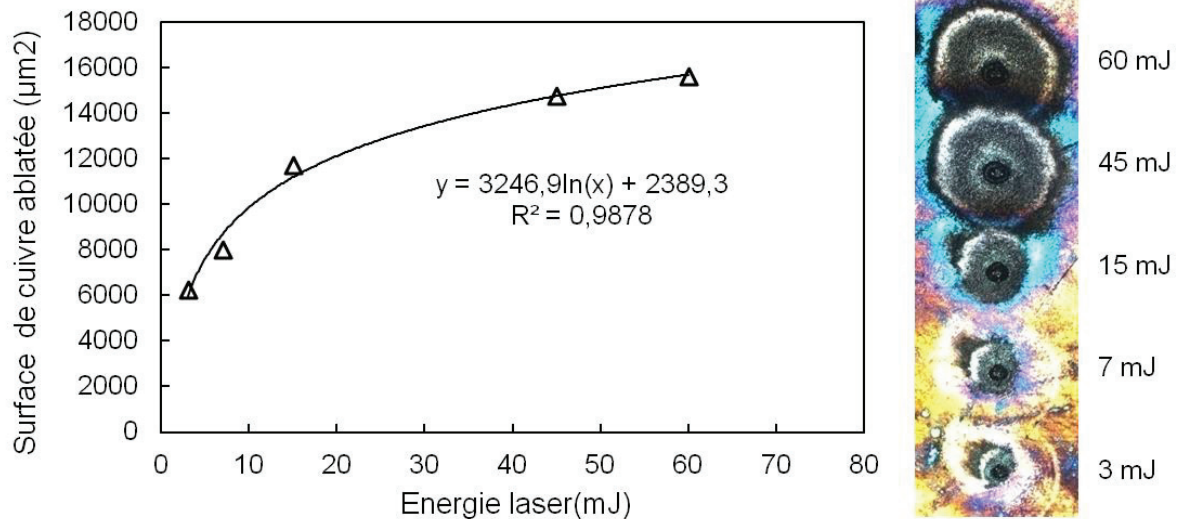


Figure IV 20 : Evolution de la surface des cratères formés sur une cible en Cu en fonction de l'énergie laser

La courbe expérimentale d'évolution de la surface des cratères en fonction de l'énergie laser a été modélisée par une courbe théorique dont l'équation est présentée ci-dessous :

$$\text{Eq IV.3} \quad Y = 3247 \ln X + 2389$$

En supposant que la formule théorique de la surface de la section du faisceau s'écrit:

$$\text{Eq IV.4} \quad S = \frac{S_0}{2} \ln \left[\frac{2E_{laser}}{\pi \times \omega_0^2} \frac{1}{\psi_{th}} \right]$$

Où S est la surface d'un point quelconque du faisceau

S_0 est la surface à $1/e^2$

E_{laser} est le maximum d'énergie au centre du faisceau laser

ω_0 représente le rayon à $1/e^2$

ψ_{th} la fluence seuil de fusion

Une identification des équations (Eq IV.3) et (Eq IV.4), permet de déterminer S_0 . Elle est égale à $6500 \mu\text{m}^2$ et correspond à un diamètre de $90 \mu\text{m}$.

La fluence laser est alors calculée avec l'énergie du laser de 15 mJ correspondant à l'énergie de saturation du volume d'échantillonnage. Sa valeur est de 240 J/cm^2 .

IV.2.5 Estimation de la profondeur échantillonnée dans le jet liquide

Une estimation du volume d'échantillonnage a été déduite de la figure IV-17 lorsque le volume tend à saturer vers les énergies laser de l'ordre de 15-20 mJ avec une surface estimée de l'interaction laser/jet d'environ $6500 \mu\text{m}^2$. Bien qu'il puisse paraître difficile de déterminer une valeur précise de la profondeur d'échantillonnage, il peut être envisagé d'évaluer son ordre de grandeur quand un jet liquide est sondé avec des impulsions laser nanosecondes à 532 nm.

Deux hypothèses ont été faites pour effectuer un calcul approximatif de cette profondeur. Tout d'abord, la géométrie du volume d'échantillonnage n'étant pas connue avec précision, elle est approximée par un cylindre. En second lieu, la surface de base du cylindre est approximée par S_0 en supposant que la surface d'interaction entre les impulsions laser et le jet liquide, est proche de cette valeur. Finalement, la profondeur h échantillonnée, est de l'ordre de 7-10 μm et est établie à partir des valeurs calculées lorsque la saturation se produit. La profondeur se révèle être beaucoup plus faible que l'épaisseur du jet liquide L qui est de 1 mm ($h/L \ll 1$). Ce calcul indique que l'échantillonnage en profondeur n'est pas réalisé dans de telles conditions expérimentales. L'interaction laser/jet liquide est de nature surfacique.

Une considération des longueurs de pénétration thermique L_{th} et optique L_{opt} avec la profondeur d'échantillonnage calculée ci-dessus, tend à étayer l'hypothèse de l'écrantage plasma. En effet, en fonction de la nature du matériau, la zone qui interagit avec l'impulsion laser, peut être dominée par des processus thermiques ou optiques [74]. Etant donné que la durée d'impulsion du laser est d'environ 4 ns et compte tenu de la diffusivité thermique χ de l'eau pure qui est de l'ordre de $1,4 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [75], la longueur de pénétration thermique a été estimée de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres ($L_{th} \approx 25 \text{ nm}$). La longueur de pénétration optique ($L_{opt} \gg 1 \text{ mm}$) est au contraire beaucoup plus élevée que la profondeur thermique étant donné que l'eau est transparente à la longueur d'onde du laser à 532 nm et que son coefficient d'absorption γ est de $3,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [76]. L'interaction laser/jet liquide est donc beaucoup plus dépendante des propriétés optiques que des caractéristiques thermiques. En conséquence, le chauffage volumique l'emporte sur le chauffage thermique surfacique étant donné que $L_{opt} \gg L_{th}$. Cependant, la profondeur de liquide échantillonnée h , vérifie l'inégalité suivante:

$$L_{th} < h < L_{opt}$$

Ceci soutient l'hypothèse que l'impulsion laser est absorbée par le plasma en formation sur le jet liquide.

IV.2.6 Comparaison du volume d'échantillonnage avec un volume maximum possible d'échantillonnage

Ce volume maximum d'échantillonnage peut être évalué par calcul théorique et par l'expérience (imagerie LIBD). Les deux voies explorées sont présentées ci-dessous.

IV.2.6.1 Evaluation théorique

La quantité maximale de liquide échantillonné peut être définie par l'intersection du faisceau laser avec le jet liquide en supposant la surface égale à S_0 et l'épaisseur du jet liquide. Ce volume maximum d'échantillonnage peut être comparé au volume d'échantillonnage mesurée afin d'appréhender l'efficacité d'échantillonnage. Ce volume délimite éventuellement la plus grande quantité de liquide échantillonné par le laser (en supposant que l'échantillonnage de l'eau n'est réalisé que par interactions laser et liquide et que la vaporisation d'une partie du liquide par le plasma est négligeable). Ce volume maximal échantillonné (MV_e) peut être estimé en multipliant l'épaisseur du jet liquide ($L \approx 1$ mm) par la surface d'interaction S_0 du faisceau laser, estimée de façon approximative ($S_0 = 6500 \mu\text{m}^2$). Le MV_e ainsi calculé, équivaut à 10^{-6} cm^3 et s'avère être beaucoup plus grand que le volume d'échantillonnage V_e qui a tendance à saturer au-delà de 15-20 mJ avec des valeurs de l'ordre de 10^{-8} cm^3 . Ainsi, le volume d'échantillonnage est bien inférieur au volume maximum possible d'échantillonnage ($V_e/MV_e \ll 1$) montrant là encore le caractère surfacique de l'analyse du jet liquide par LIBS.

IV.2.6.2 Evaluation par imagerie LIBD

Le volume maximum d'échantillonnage peut également être estimé en utilisant la technique LIBD. Cette dernière permet de connaître la distribution volumique des particules dans le jet liquide par imagerie.

Les seuils de claquage du solide étant inférieurs à ceux du liquide, l'énergie du laser est réglée à 0.85 mJ de telle sorte qu'il n'y ait pas de claquage sur le liquide mais que sur les particules où le plasma est alors formé. La figure IV-21 montre l'image d'un claquage plasma et la somme des images de particules détectées dans le jet liquide. Le délai de la caméra est réglé à 50 ns pour toutes les acquisitions et la durée d'acquisition est de 5 μs . Un gain de 150 a été choisi afin d'accroître l'intensité lumineuse du plasma. Le volume d'échantillonnage défini par imagerie LIBD (V_{LIBD}) peut être approximé par un cylindre (figure IV-22) dont hauteur et base sont calculées comme suit. Lorsqu'une particule claque dans le faisceau laser, il s'ensuit l'expansion d'un microplasma dont la taille est supérieure à la particule interceptée. Afin d'estimer le volume intercepté par le faisceau laser, la procédure suivante est appliquée. Le pixel central de chaque image est repéré. Puis, les positions (Y_{min} , Y_{max}) et (X_{min} , X_{max}) de ces pixels centraux sont repérés. De là, le volume est évalué selon la formule :

$$\text{Eq IV.5} \quad V_{LIBD} = \pi \left(\frac{Y_{max} - Y_{min}}{2} \right)^2 (X_{max} - X_{min})$$

Le volume figurant l'interception de particules par le faisceau laser est ainsi estimé. Ce volume dit volume LIBD V_{LIBD} est finalement estimé de l'ordre de $1.35 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$. Il est du même ordre de grandeur que le volume théorique et de deux ordres de grandeur plus grand que le volume estimé pour le jet liquide en configuration LIBS. En plus de cela les PSR obtenus en mode LIBD sont deux fois supérieurs à ceux obtenus en mode LIBS.

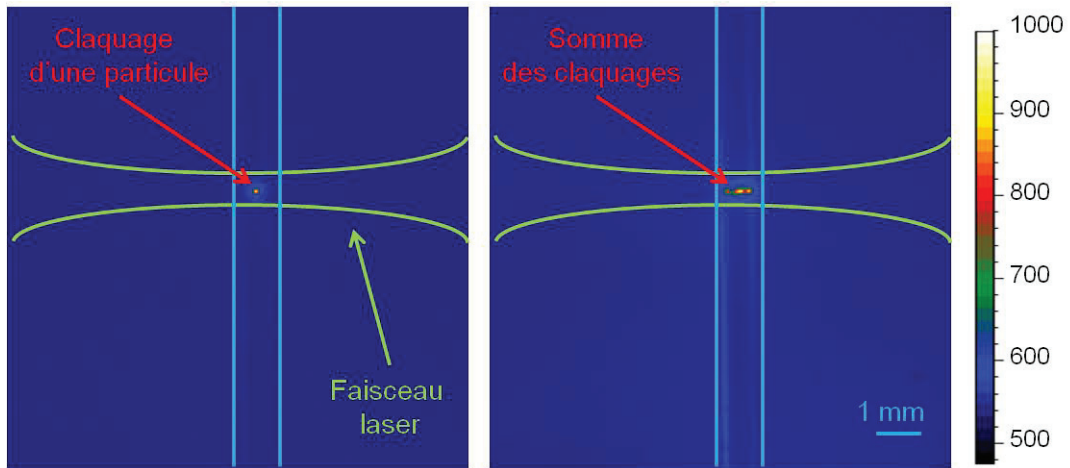


Figure IV 21 : Image de claquage d'une particule et somme des images de particules sondées en LIBD

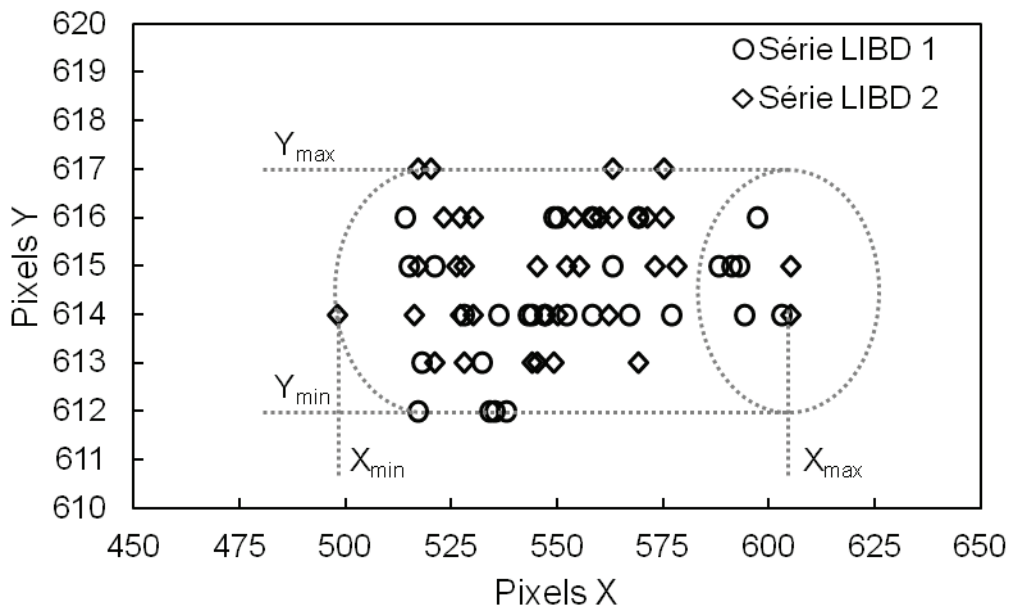


Figure IV 22 : Distributions des particules détectées en LIBD

Ainsi, les estimations du volume d'échantillonnage V_e et sa comparaison avec un possible volume d'échantillonnage maximal, mettent en évidence que la zone échantillonnée par le laser reste confinée près de la surface du jet liquide. Cette limitation a des conséquences importantes pour l'analyse de particules utilisant un jet de liquide en termes de fréquence d'échantillonnage. En supposant une répartition homogène des particules dans le volume du jet liquide, ces résultats suggèrent qu'une grande partie des particules ne se trouvant pas près de la surface du jet où l'impact avec l'impulsion laser a lieu, ne seront pas analysées. En effet, la plupart de celles qui sont situées au-delà de la profondeur d'échantillonnage estimée, ne sont pas prises en compte, ce qui limite alors la fréquence d'échantillonnage dans cette configuration.

IV.3 Etude du signal de particules en suspension dans un jet liquide

IV.3.1 Evolution du signal avec la taille des particules

En abordant la question de l'évolution du rapport signal sur bruit lors de l'analyse statistique effectuée sur les particules de $5\ \mu\text{m}$ dans le jet liquide par LIBS fonction de divers paramètres expérimentaux, la dépendance de la réponse du signal en fonction de la taille des particules a été étudiée. Quatre suspensions ayant la même concentration en nombre de $1,5 \times 10^6$ particules/cm³ ont été préparées. Ces suspensions présentent des répartitions en tailles monodispersées de 2, 5, 8 et 10 μm . Elles ont été sondées par le laser avec une énergie de 15 mJ avec les délais et durées d'acquisition établis avec la solution de CaSO₄. Plusieurs séries de 1000 spectres avec un mode d'enregistrement d'un spectre par impulsion laser ont été réalisées. Les spectres positifs ont été identifiés grâce à l'algorithme défini pour la sélection. Quatre spectres finaux ont été obtenus par une moyenne d'ensemble des positifs sélectionnés. La différence entre la valeur de l'intensité maximale de la raie du Ca I 422.672 nm et le fond continu du spectre, représente le signal LIBS pour chaque taille de particule. La dépendance de ce signal, rapporté au fond continu du spectre, est présentée en fonction du volume de la particule dans la figure IV-23. Elle a été évaluée avec deux énergies laser 15 et 60 mJ aux paramètres temporels optimaux de chacune de ces énergies.

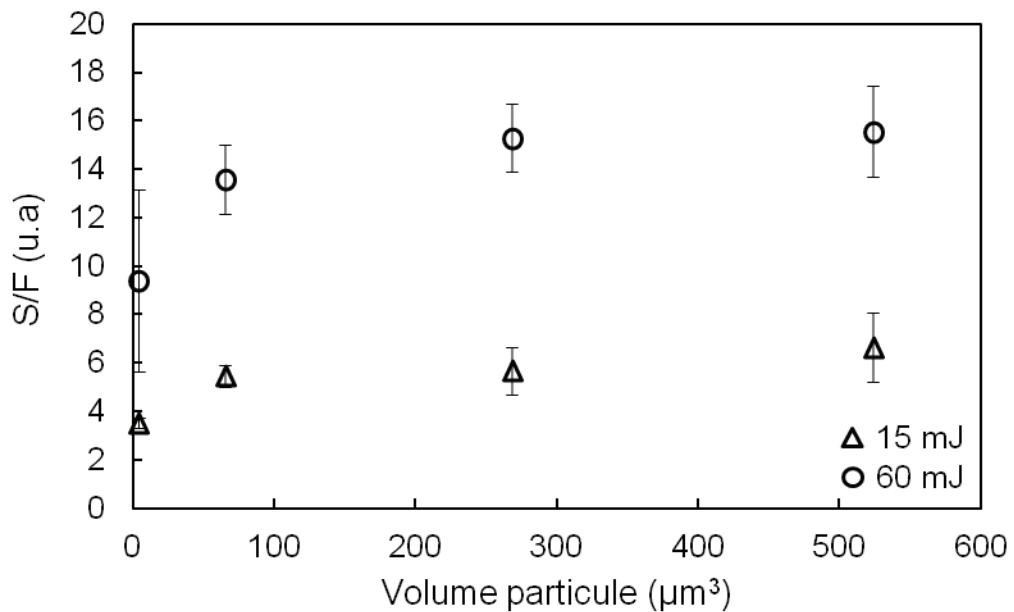


Figure IV 23 : Evolution du rapport signal sur fond du Ca I 422.672 nm fonction de la taille de particule aux énergies de 15 et 60 mJ

La courbe obtenue montre que le signal LIBS n'augmente pas en fonction de la taille des particules. Etant donné que, le signal LIBS est proportionnel à la masse de matière ablatée, une dépendance linéaire était attendue.

Deux explications possibles peuvent être suggérées. Cette saturation du signal pourrait être la conséquence de l'auto-absorption ou de la vaporisation non complète des particules, comme celle observée par Carranza *et al.* [77] lors de l'analyse des particules dans l'air en utilisant la technique LIBS. Un résultat similaire a été récemment montré par Diaz Rosado *et al.* [49] lors de l'analyse des particules d'aluminium de taille micrométrique dans les liquides à l'aide de la LIBS. Un examen attentif des données enregistrées, a montré que la vaporisation non complète était très susceptible d'être la cause de la saturation du signal. L'évolution de la courbe de la figure IV-22 montre que les particules de borosilicate ne sont pas entièrement vaporisées pour des tailles se trouvant entre 2 et 10 μm .

IV.3.2 Evolution du rapport signal sur bruit en fonction de l'énergie du laser

L'estimation du volume d'échantillonnage est d'une importance primordiale pour identifier les limitations intrinsèques du couplage de la technique LIBS avec le jet liquide et par conséquent, cerner les limites de détection inhérentes à une telle approche. En plus du volume d'échantillonnage, le signal LIBS doit également être étudié. Ainsi, l'évolution du rapport signal sur bruit (*SNR*) a été étudiée en même temps que celle du volume d'échantillonnage. Le *SNR* est défini par le rapport entre le signal et le bruit du spectre. Ce dernier représente l'écart type des intensités autour d'une valeur moyenne appelée fond continu du spectre. Il se calcule dans une zone du spectre dépourvue de raie et qui avoisine la raie d'intérêt étudiée. Le signal est la différence entre l'intensité maximale de la raie (Ca I 422.672 nm) et le fond du spectre.

La figure IV-24 montre l'évolution du *SNR* en fonction de l'énergie du laser. Les valeurs de *SNR* ont été extraites à partir des spectres positifs enregistrés lors de la détermination du volume d'échantillonnage. Comme déjà indiqué lors de l'examen du graphique de la figure IV-17, la courbe représentant l'évolution du *SNR* en fonction de l'énergie du laser peut aussi être divisée en deux régions. Le *SNR* augmente de façon linéaire à partir de 3 mJ jusqu'à 15 à 20 mJ. Cette augmentation est la conséquence d'une évolution du volume d'échantillonnage comme représenté sur la figure IV-17. Tout comme le volume d'échantillonnage, le *SNR* sature au-delà des énergies de 15 - 20 mJ pour la même raison que celle évoquée lors de l'examen de la figure IV-17 à savoir l'écrantage plasma.

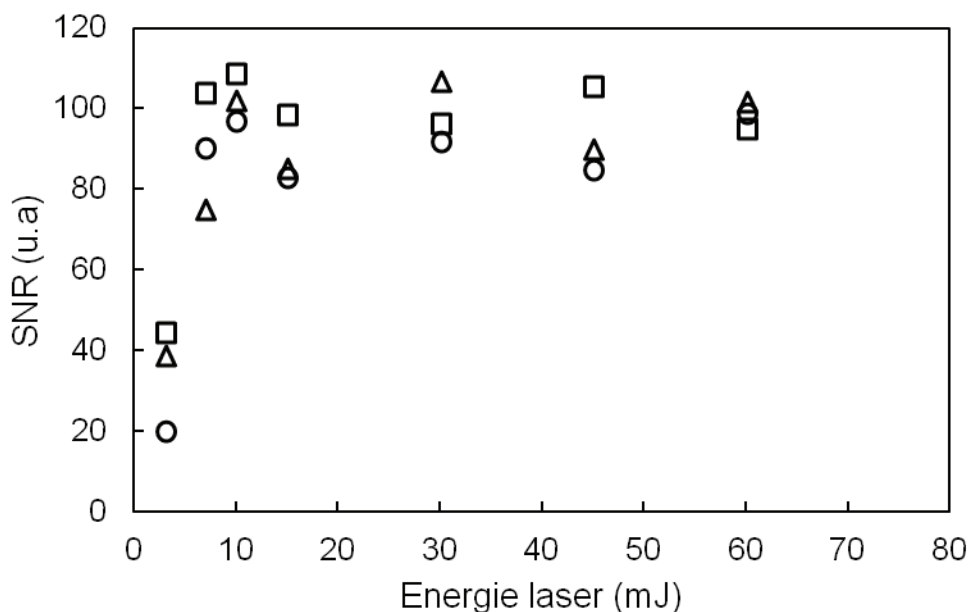


Figure IV 24 : Evolution du *SNR* fonction de l'énergie laser, issue des spectres donnant le volume d'échantillonnage des particules dans le jet liquide

L'optimisation de l'analyse LIBS dans les conditions expérimentales décrites dans ce chapitre a impliqué l'étude du volume d'échantillonnage V_e et celle du rapport signal sur bruit (*SNR*). Les résultats montrent que V_e et *SNR* tendent à saturer au-delà d'une énergie de laser de l'ordre de 15 - 20 mJ correspondant à une fluence d'environ 240 J/cm². Ce résultat montre que l'application systématique de hautes fluences laser est inutile, étant donné que ni le V_e , ni le *SNR* n'augmente avec l'énergie laser. En effet, l'augmentation de l'énergie favorise le claquage dans l'air qui accentue l'écrantage plasma en entravant l'efficacité d'ablation des impulsions laser. Elle ne fait que renforcer l'ablation mécanique causée par le principe d'action-réaction, le plasma en expansion repoussant le jet liquide. Ainsi l'augmentation de l'énergie favorise l'ablation mécanique sans pour autant augmenter le volume de vaporisation. Il n'y a donc pas d'intérêt à travailler avec une énergie laser trop grande qui favorise la pollution des optiques par les éclaboussures.

Par ailleurs, l'analyse quantitative de particules de taille micrométrique, peut être sérieusement limitée par la vaporisation non complète de particules. Les résultats obtenus mettent en évidence les limitations intrinsèques du mode d'échantillonnage jet liquide avec l'utilisation d'impulsions laser nanosecondes à 532 nm. Les conclusions tirées de ces expériences, suggèrent une optimisation paramétrique du couplage laser/jet liquide, par changement de longueur d'onde laser (notamment vers l'UV) et le test d'un autre mode d'échantillonnage autre que le jet.

IV.4 Effets de la longueur d'onde laser sur l'échantillonnage des particules dans le jet liquide

IV.4.1 Echantillonnage des particules fonction des fluences laser ultra-violet et visible

Une étude comparative a été effectuée afin de voir l'influence de la longueur d'onde laser sur l'échantillonnage des particules. En effet, l'absorption du laser se traduisant par l'ionisation photonique de la matière, dépend de la longueur du laser ou de l'énergie des photons. Les courtes longueurs d'onde, donnent des énergies de photons importantes et augmentent ainsi la probabilité de l'ionisation photonique à partir des niveaux excités [78]. L'objectif de cette comparaison est de voir si l'application d'une longueur d'onde plus courte que celle à 532 nm, favoriserait un gain sur le volume d'échantillonnage des particules dans le jet. La longueur d'onde laser à 266 nm a été donc utilisée pour faire cette comparaison. L'étude s'est portée sur les mêmes billes de borosilicate mais cette fois-ci seule la taille de 2 μm est considérée. En effet, la vaporisation non complète des billes de borosilicate supérieure ou égale à 2 μm ne motive pas l'intérêt d'utiliser les autres tailles de bille pour réaliser cette étude comparative. Des recherches ont été faites afin de trouver des billes de tailles en dessous de 2 μm mais malheureusement, il n'en existe pas actuellement pour des raisons de limite de taille monodisperse. La raie d'intérêt, étant toujours celle du Ca I 422.672 nm. Les fréquences d'échantillonnage des particules de borosilicate dans le jet liquide sont alors déterminés afin d'en déduire le volume d'échantillonnage. Ce dernier est évalué en fonction de la fluence laser dans les deux cas de longueurs d'onde. Par définition, la fluence est une densité d'énergie par unité de surface. Cette dernière devra cependant être identique afin d'assurer la comparaison dans des conditions similaires. L'énergie laser est réglée de façon manuelle. Il est alors indispensable de contrôler la surface d'interaction laser/jet pour être dans les conditions de fluences identiques.

IV.4.1.1 Contrôle de la surface d'interaction

L'optimisation de la surface d'interaction entre le laser et le jet liquide a été réalisée à l'aide de marquage sur une pastille de cuivre. La procédure est la même que celle effectuée dans la section IV.2.4. La position du jet liquide a été ajustée dans les deux cas de longueur d'onde afin d'avoir une surface d'interaction identique. La figure IV-25 montre l'évolution des surfaces de cratères obtenus sur la cible de cuivre en fonction de l'énergie du laser. Les valeurs d'énergie utilisées dans cette étude comparative sont 3, 7, 10, 15 et 20 mJ. En effet, la limite d'énergie disponible avec la longueur d'onde UV est de 20 mJ.

En faisant l'identification de l'équation définie par le fit de la figure IV-25 avec celle de l'équation (Eq IV.3), la nouvelle surface d'interaction S_0 est estimée environ à 12000 μm^2 . Elle est deux fois plus grande que celle calculée précédemment mais optimisée pour les deux longueurs d'onde utilisées. La valeur S_0 étant fixée, la variation de la fluence dépend uniquement de la variation d'énergie du laser.

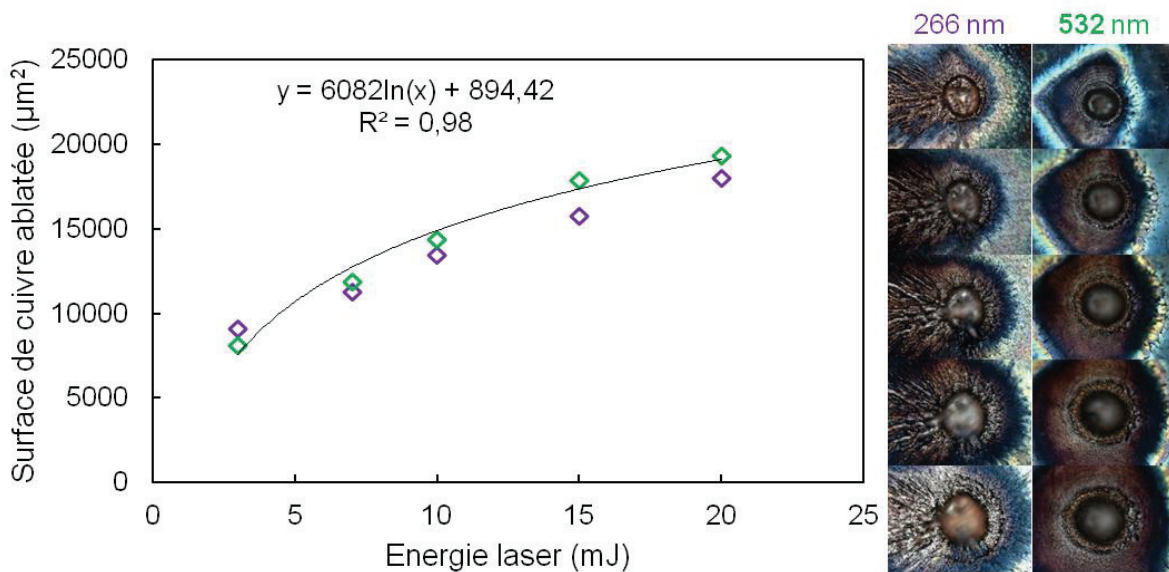


Figure IV 25 : Evolution de la surface d'interaction laser/jet en fonction de l'énergie laser réglée à 266 nm et à 532 nm

IV.4.1.2 Ajustement des paramètres temporels

A l'issue de cet ajustement de la position du jet liquide, les paramètres temporels donnant un maximum de rapport signal sur bruit, ont été déterminés en effectuant l'étude spatio-temporelle du signal de calcium issu de l'interaction du laser avec le jet constitué d'une solution de CaSO_4 . A chaque valeur d'énergie du laser, un balayage temporel est effectué suivant plusieurs délais espacés par la durée d'intégration du signal appelée « porte ». Le nombre d'accumulations est de 500 impulsions laser pour chaque délai. Les mêmes valeurs d'énergie laser sont utilisées dans les deux cas. Les paramètres temporels ajustés sur l'ensemble des énergies fonction de la longueur d'onde, sont représentés dans le tableau IV-1.

Energies laser (mJ)	Délai (µs) 266 nm	Délai (µs) 532nm	Porte (µs) 266 nm & 532 nm
3	0,1	0,25	5
7	0,25	1,0	5
10	1,0	1,5	5
15	1,5	2,5	5
20	1,5	3,0	5

Tableau IV 1 : Paramètres temporels des énergies donnant le maximum de *SNR* de la raie du Ca I 422.672 nm avec l'analyse d'une solution de CaSO_4

IV.4.1.3 Evolution du volume d'échantillonnage

L'analyse conditionnelle est de nouveau appliquée sur les spectres issus de l'interaction du laser avec le jet liquide formé par la suspension de billes de borosilicate de 2 μm . Deux suspensions de nature identique ont été préparées avec la même concentration de $2.4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. Des séries de 1000 impulsions laser ont été effectuées pour toutes les valeurs d'énergie avec les paramètres temporels définis précédemment. Des séries cinétiques supplémentaires ont été également réalisées dans le cas de la longueur d'onde à 532 nm, étant donné que l'énergie peut être réglée au delà des 20 mJ contrairement à la longueur d'onde UV. Ces valeurs d'énergies supplémentaires sont 30, 45 et 60 mJ. Chaque spectre d'une série représente une impulsion laser. L'ensemble des spectres a été analysé avec l'algorithme de traitement de spectres présentés en section IV 2.3.2. L'évolution des volumes d'échantillonnage aux deux longueurs d'onde peut ainsi être déduite. La figure IV-26 montre l'évolution de ces volumes d'échantillonnage en fonction des fluences laser appliquées dans le cas d'une longueur d'onde laser de 266 nm et dans un autre à 532 nm.

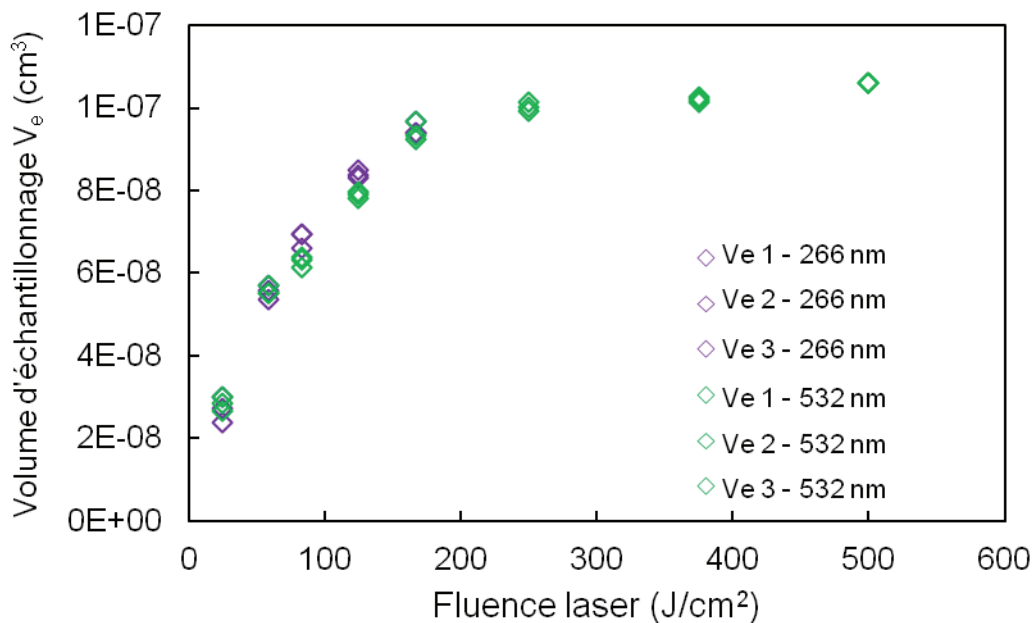


Figure IV 26 : Evolution du volume d'échantillonnage en fonction de la fluence laser réglée à 266 nm et à 532 nm

L'analyse de ces courbes confirme l'effet d'écrantage provoquant la saturation du volume d'échantillonnage dans le cas où la longueur d'onde de 532 nm est appliquée. En effet, il a été montré que ce volume saturait à 240 J/cm^2 lors de l'analyse des billes de 5 μm . Le même phénomène est observé avec l'analyse des billes plus petites en taille (2 μm) avec la même fluence laser. Pour les deux longueurs d'onde laser considérées, le volume d'échantillonnage augmente de façon similaire avec la fluence laser jusqu'à une valeur d'environ 200 J/cm^2 . Au-delà de cette valeur, comme observé précédemment, le volume d'échantillonnage sature. Comme il n'est pas possible d'utiliser une fluence supérieure à cette valeur dans l'UV, l'évolution du volume d'échantillonnage en fonction de l'énergie lors de l'utilisation d'un laser de longueur d'onde 266 nm, n'a pas pu être vérifiée.

Par conséquent, il est possible qu'avec la longueur d'onde UV, le volume d'échantillonnage ne sature pas. Ainsi, ces premières expériences de comparaison mettent en évidence des résultats très similaires pour l'évolution du volume d'échantillonnage en fonction de l'énergie pour les deux longueurs d'onde dans la gamme de fluence étudiée.

IV.4.2 Etude du signal des particules fonction de la fluence pour les longueurs d'onde 266 et 532 nm

IV.4.2.1 Evolution de l'intensité de la raie du calcium

Les spectres moyens issus des spectres positifs sélectionnés, ont été tracés pour les deux longueurs d'onde en fonction de la fluence laser. L'évolution de l'intensité du pic d'intérêt (Ca I 422.672 nm) a été étudiée. La figure IV-27 montre les évolutions de la raie du calcium et du rapport signal sur fond pour les deux longueurs d'onde. Le signal est défini ici comme l'intensité du pic dont on soustrait le fond continu, le tout divisé par l'intensité du fond.

L'intensité de la raie du calcium augmente avec la fluence laser lors de l'utilisation des deux longueurs d'onde. En effet, l'augmentation de la densité d'énergie par unité de surface fait accroître la quantité de matière vaporisée qui est elle-même proportionnelle à l'intensité de la raie d'intérêt étudiée.

D'autre part, une augmentation plus importante du signal est observée sur le graphe avec l'utilisation de la longueur d'onde laser UV. Ce résultat prouve expérimentalement le fait que les longueurs d'onde courtes rapportent une ablation laser plus efficace telle que mentionnée dans la littérature [79] [80] [81]. En effet la température de surface, la profondeur de fusion ainsi que la quantité de matière évaporée, sont légèrement plus bas avec l'utilisation d'un laser à 532 nm qu'avec un laser à 266 nm.

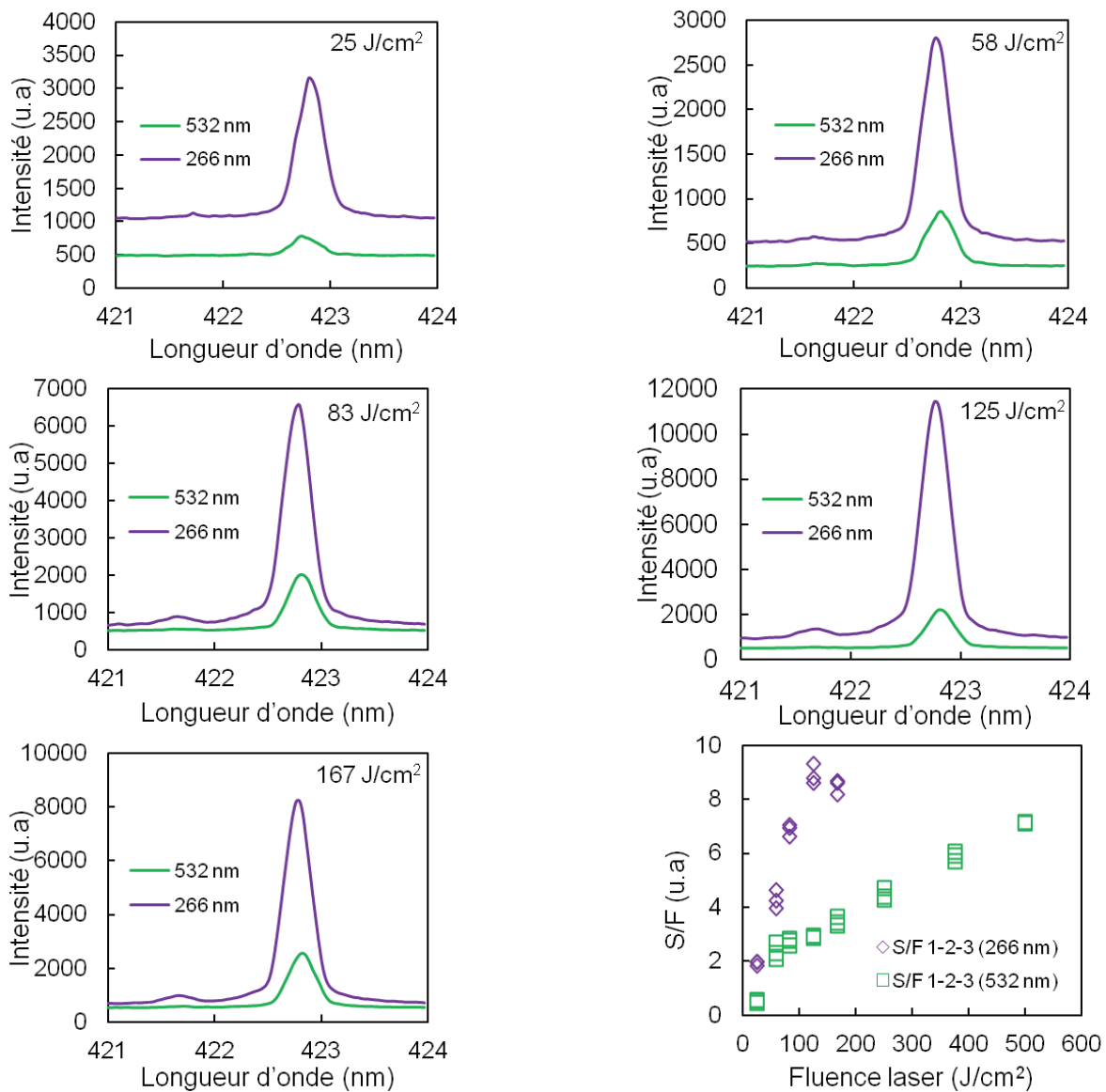


Figure IV 27 : Evolution de l'intensité de la raie de Ca I 422.672 nm et du rapport signal sur fond en fonction de la fluence laser à 266 nm et 532 nm

IV.4.2.2 Evolution du SNR

L'évolution du rapport signal sur bruit fonction de la fluence laser, a été étudiée en parallèle avec l'étude du volume d'échantillonnage. L'évolution du *SNR* en fonction de la fluence et de la longueur d'onde du laser est représentée sur la figure IV-28.

Le graphe montre que le *SNR* obtenu avec une longueur d'onde à 266 nm est légèrement supérieur à celui obtenu avec la longueur d'onde 532 nm dans la gamme des fluences utilisées. Ce résultat peut être traduit par le fait que le bruit du spectre est moins important dans le cas d'une utilisation laser UV. En plus d'un *SNR* légèrement meilleur, les effets d'éclaboussures sont moins marqués avec l'utilisation de la longueur d'onde UV permettant moins de pollution sur les optiques contrairement à l'utilisation de la longueur d'onde visible. Ainsi, ce résultat pourrait finalement incliner à utiliser une longueur d'onde de 266 nm dans le cas de nos expériences. Cependant, le gain en volume d'échantillonnage et rapport signal sur bruit n'est pas très marqué. D'autre part, le *SNR* sature au-delà d'une fluence de 200 J/cm² avec la longueur d'onde visible. Ce résultat obtenu précédemment avec l'analyse des billes de 5 µm (section IV.3.2) montre que l'application systématique de hautes fluences laser est inutile.

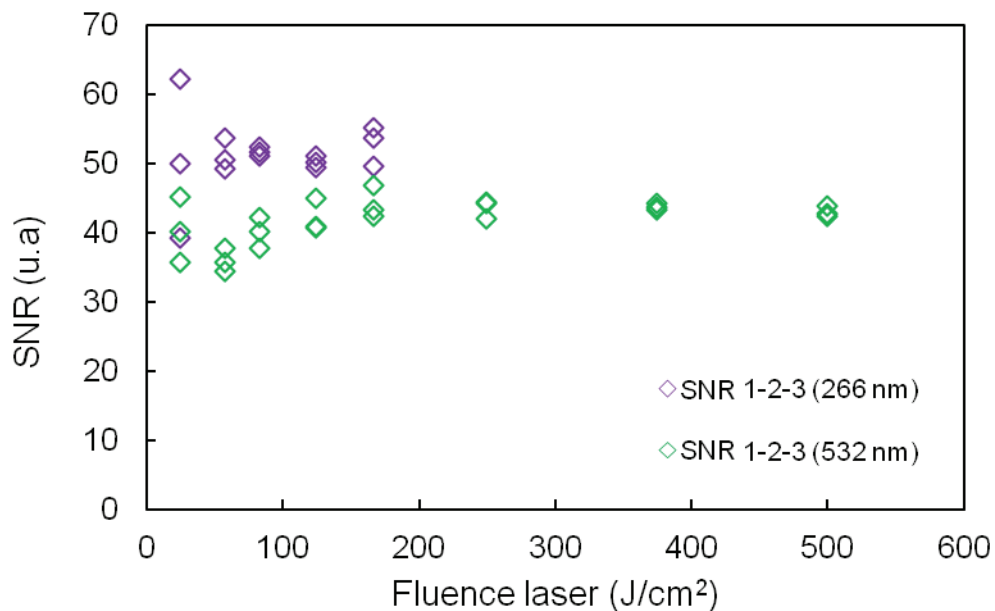


Figure IV 28 : Evolution du SNR de la raie de Ca I 422.672 nm en fonction de la fluence laser à 266 nm et 532 nm

IV.4.3 Imagerie plasma fonction de la fluence et de la longueur d'onde laser

IV.4.3.1 Taille et morphologie du plasma

L'étude par imagerie des plasmas permet de compléter et de confirmer certaines conclusions déjà tirées. Plusieurs images de plasma ont été enregistrées après une accumulation de 10 impulsions laser pour chaque image. La figure IV-29 montre les images de plasma enregistrées pour différentes fluences avec les deux longueurs d'onde susmentionnées. Les paramètres temporels d'acquisition sont indiqués au dessus de chaque image de plasma.

L'observation des images obtenues montre tout d'abord que le plasma généré à partir d'une longueur d'onde de 532 nm est plus volumineux que celui obtenu à 266 nm. Ces images montrent également que le plasma induit par les impulsions laser de longueur d'onde 532 nm, voit sa morphologie évoluer lorsque la fluence laser augmente. A 532 nm, à mesure que la fluence augmente, le plasma voit sa morphologie passer d'une forme sphérique à une forme allongée en forme de dard. Comme indiqué précédemment dans la section IV.2.3.3, cette morphologie est caractéristique d'un claquage dans le gaz en amont du jet liquide. Cet écrantage par ce plasma formé dans l'air a tendance à réduire la quantité de matière ablatée. Au contraire, la morphologie approximativement sphérique du plasma formé avec des impulsions de longueur d'onde 266 nm se maintient à mesure que la fluence augmente. La limitation en énergie avec cette longueur d'onde ne permet pas d'apprécier si la morphologie pourrait se modifier, passant d'une forme sphérique à une forme en dard, marquant ainsi une plus forte absorption de l'impulsion laser par le gaz ambiant. Les observations des images sont en accord avec les résultats trouvés précédemment indiquant que volume d'échantillonnage et rapport signal sur bruit saturent lorsque l'analyse des particules est réalisée avec une longueur d'onde de 532 nm.

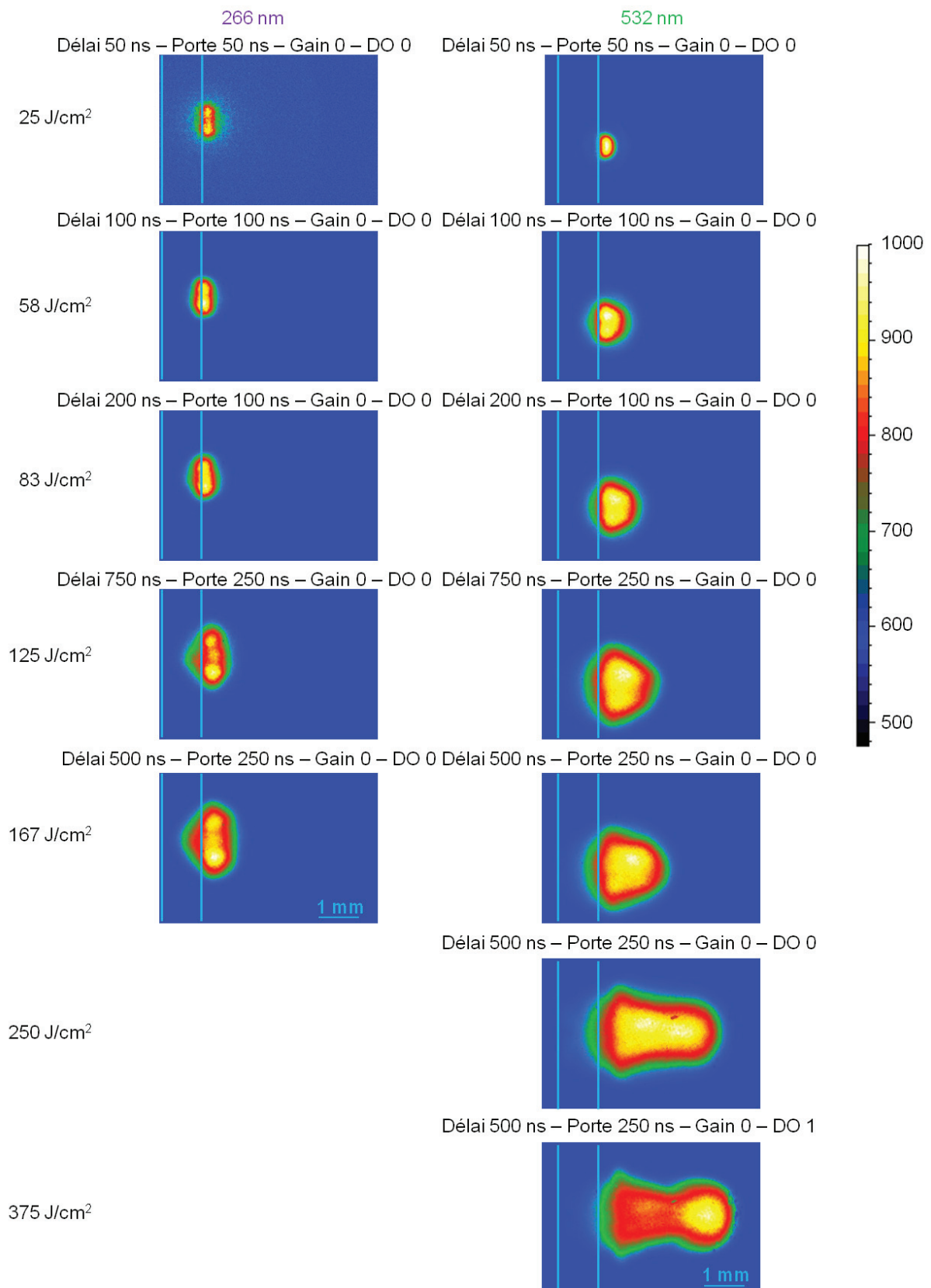


Figure IV 29 : Images plasma fonction de la fluence laser à 266 nm et 532 nm

IV.4.3.2 Imagerie spectrale : répartition de la matière vaporisée

L'imagerie spectrale consiste à analyser des images de plasma constituées uniquement de l'émission de la matière vaporisée. Le dispositif expérimental présenté dans la section III.2.1 a permis de réaliser cette expérience. L'imagerie spectrale requiert l'utilisation d'un filtre interférentiel. Celui-ci, transparent sur une fenêtre d'une largeur d'environ 30 nm autour de la raie d'intérêt du Ca I 422.672 nm, permet d'isoler le signal de cette raie. Il est intercalé entre l'objectif et le plasma pour tous les enregistrements indiqués ci-dessous. Tout d'abord une série d'images réalisée sur de l'eau pure est enregistrée. Ces images constituent les blancs. Des images sont ensuite réalisées à partir d'une suspension. Les images correspondant à la détection d'une particule sont identifiées par leur intensité bien supérieure à celle des blancs. Celles-ci sont qualifiées de positifs. Le signal spectral de la raie de calcium à 422.672 nm est alors extrait en effectuant la soustraction des positifs et des blancs. En effet, le positif contient le signal spectral et le fond continu alors que le blanc ne contient que l'image du fond continu. D'où l'obtention d'images spectrales en soustrayant les blancs des positifs. Cette opération est indiquée sur la figure IV-30. Plusieurs images spectrales ainsi obtenues sont alors additionnées pour obtenir une image spectrale moyenne avec un rapport signal sur bruit satisfaisant. Ces images représentent la répartition spatiale des atomes de calcium dans la plume plasma. Elles sont enregistrées avec les paramètres temporels utilisés pour l'acquisition des spectres

La figure IV-30 montre cette répartition de matière (image de droite) pour les deux longueurs d'onde utilisées à fluence égale (83 J/cm²). L'analyse de ces images met en évidence plusieurs faits. Elle révèle une répartition uniforme du rayonnement issu de la raie de calcium à 422.672 nm. Les images montrent également que l'extension spatiale (distance séparant le jet liquide du front de la matière vaporisée) est plus importante dans le cas de la longueur d'onde à 532 qu'à 266 nm. En effet, le plasma créé avec la longueur d'onde visible s'expand à une vitesse plus importante que son homologue créé avec le laser UV. Les vitesses d'expansion longitudinales et radiales ont été déterminées avec la démarche de Sallé [62] et les valeurs correspondantes sont respectivement 1230 m/s et 960 m/s pour la longueur d'onde visible et 345 m/s et 145 m/s pour le laser UV. L'extension du rayonnement du calcium est donc plus marquée avec le laser visible car elle suit l'évolution spatiale du plasma.

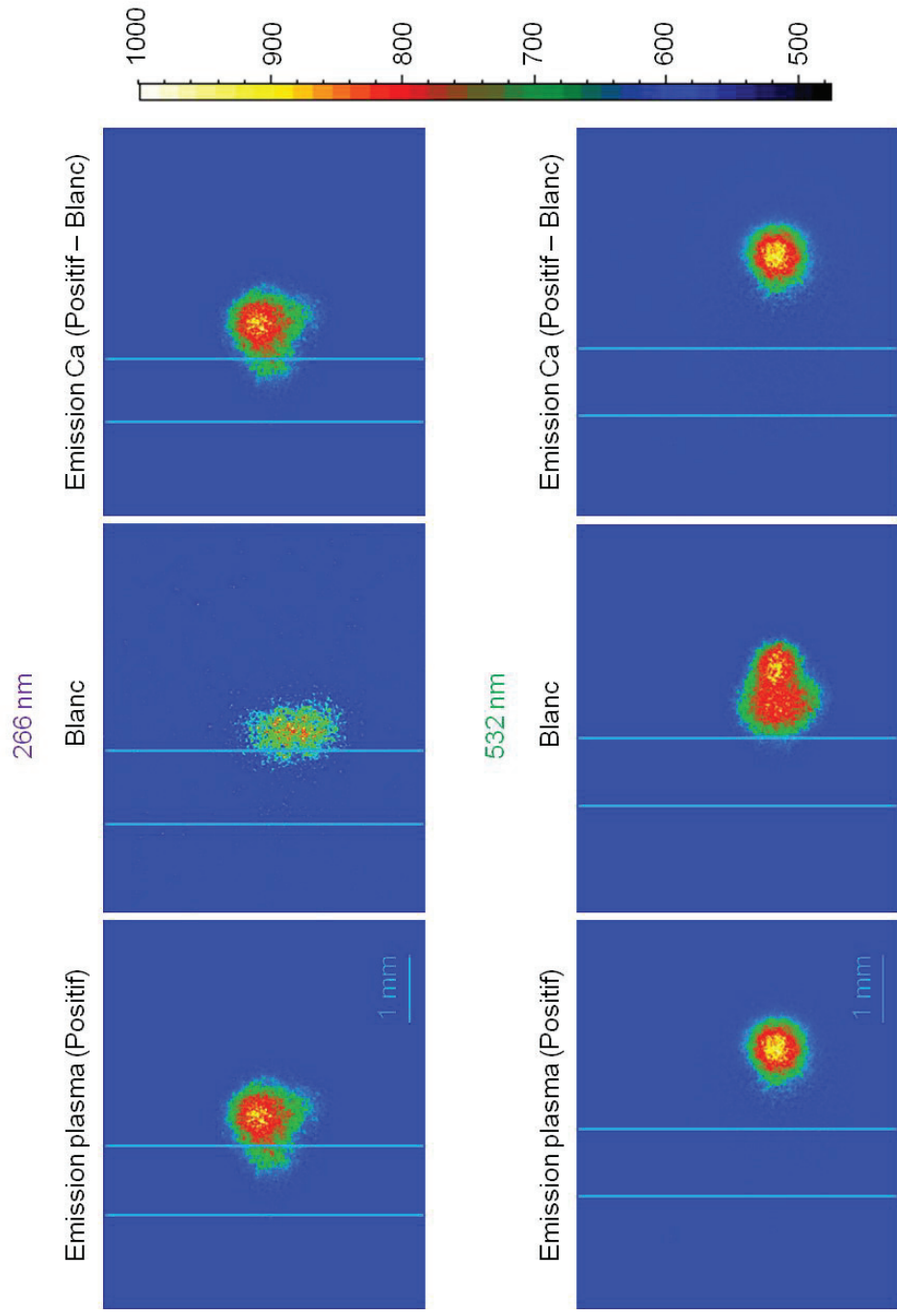


Figure IV 30 : Images de l'émission du signal de Ca par imagerie spectrale du plasma

Dans le cadre de ces expériences, les résultats obtenus montrent que les volumes d'échantillonnage et les rapports signal sur bruit sont assez proches dans les deux cas. Deux remarques peuvent être faites. Dans l'UV, l'énergie laser est limitée tant et si bien qu'il n'est pas possible de déterminer si le volume d'échantillonnage sature ou non au-delà de 20 mJ. Le *SNR* s'avère un peu plus élevé en utilisant la longueur d'onde à 266 nm. Ainsi, dans la suite des expériences, cette dernière longueur d'onde sera retenue pour une première évaluation des limites de détection.

IV.5 Evaluation d'une limite de détection sur le titane

En collaboration avec le pôle écotoxicologie de l'INERIS, le titane P25 a fait l'objet d'une analyse LIBS en vue de déterminer la limite de détection (L_D) de cet élément par la technique LIBS et d'en faire la comparaison avec les valeurs limites réglementaires. Le titane P25 est la particule la plus étudiée en écotoxicologie afin de renseigner sur l'impact potentiel à la suite de son relargage sur les organismes des compartiments environnementaux (sols, eau et air). Le tableau IV-2 résume les caractéristiques de la nanoparticule analysée [82].

Nom commun ($nTiO_2$)	% TiO_2	Structure cristalline	Coating	Taille (nm)	Surface spécifique BET (m^2/g)
P25	99.5	70 – 80 % Anatase 10 – 20 % Rutile	Non	21	35 – 65

Tableau IV 2 : Caractéristiques de la nanoparticule de titane P25

L'analyse LIBS a été réalisée sur plusieurs suspensions obtenues par dilution d'une suspension mère de concentration 1 g/L de titane P25. La suspension mère a été préparée par les écotoxicologues sur la base du protocole proposée par Taurozzi *et al.* [83] lors de la préparation de nanoparticules (NPs) de TiO_2 aqueux pour des essais écotoxicologiques. Ce protocole utilise la sonication avec un dispositif tel que celui représenté sur la figure IV-31. D'après ces études, la répartition en taille des particules de titane montre une répartition granulométrique stable pendant 48 heures en appliquant le protocole susmentionné. Les concentrations déduites de la suspension mère sont les suivantes : 0.01 – 0.02 – 0.05 – 0.1 – 0.15 et 0.25 g/L. La mesure granulométrique par diffraction et diffusion laser, montre qu'au sein des suspensions, il existe plusieurs modes en taille. La granulométrie des suspensions via le *Nanosizer*, signale la présence de particules nanométriques autour d'une taille moyenne de 200 nm. Le *Mastersizer* quant à lui, révèle qu'en plus des nanoparticules, des microparticules sont également présentes dans les suspensions. La figure IV-32 montre les distributions granulométriques obtenues, indiquant la présence de NPs et d'aggrégats ou d'agglomérats de NPs dans les suspensions de 0.02 et 0.15 g/L avec les deux instruments. Ces résultats de mesure granulométrique obtenus avec ces deux suspensions, ont été généralisés sur les autres suspensions.



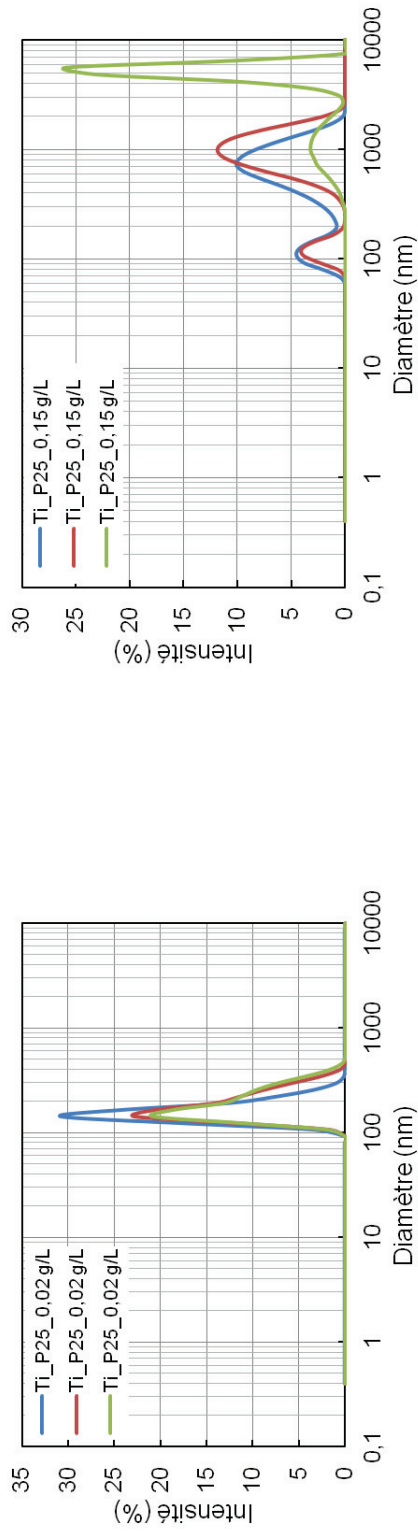
Figure IV 31 : Système de dispersion par sonication (ultrasons)

IV.5.1 Identification de la raie du titane et optimisation des paramètres temporels

L'identification de la raie du titane a été réalisée grâce à l'analyse d'une solution étalon ICP de titane de 1 g/L. Deux raies ultimes du titane ont été ciblées, celle de l'ion Ti II 334.903 nm et celle de l'atome Ti I 498.173 nm. Pour la détection de chacune de ces raies, un réglage de la fenêtre spectrale du spectromètre est opéré entre 310 et 350 nm pour l'ion et entre 440 et 540 nm pour l'atome neutre. Dans les deux cas, une accumulation de 500 impulsions laser a été opérée sur le jet formé d'eau pure pour obtenir un spectre blanc et identifier d'éventuelles raies pouvant interférer avec les raies de titane. A la suite de cette opération, l'eau pure a été remplacée par la solution étalon ICP et les spectres avec les raies du titane ont été enregistrés en accumulant 500 impulsions laser. La superposition des deux spectres pour chaque cas tel que présenté sur la figure IV-33, permet de distinguer les raies du titane ciblées parmi d'autres pics de titane y compris ceux de l'oxygène issu de l'interaction du laser et de l'eau.

L'étude spatiotemporelle du plasma créé par l'interaction laser/jet liquide formé de la solution étalon ICP, a été effectuée afin de déterminer les paramètres temporels qui seront utilisés pour l'analyse des suspensions du titane *P25*. Chaque délai choisi, correspond un spectre sauvegardé suivant une accumulation de 500 impulsions laser. Les délais sont espacés d'un pas de 500 ns qui constitue la largeur de porte autrement appelée durée d'intégration du signal. Les paramètres du laser sont ceux issus de l'optimisation du couplage laser/jet. Ce sont la longueur d'onde à 266 nm avec une fluence de 167 J/cm² correspondant à une énergie de 20 mJ. La figure IV-33 montre les spectres obtenus à partir de cette étude spatiotemporelle et en dessous l'évolution du *SNR* fonction des délais appliqués. L'analyse de ces graphes, a permis d'adopter au final un délai de 0.5 μ s et une largeur de porte de 10 μ s pour l'identification du titane à 334.903 nm et un délai de 1 μ s avec la même porte pour le titane à 498.173 nm. Ce choix se justifie par le maximum de *SNR* obtenu avec ces valeurs. De plus, les spectres équivalents, ne présentent pas de saturation.

Mesure granulométrique par diffusion laser: Nanosizer ZS



Mesure granulométrique par diffraction laser: Mastersizer 2000

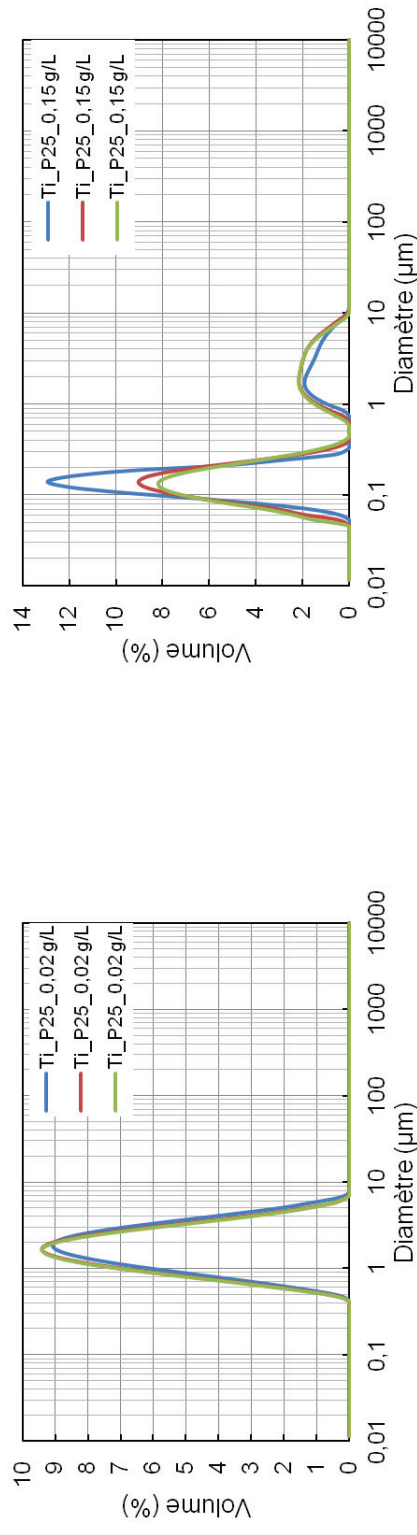


Figure IV 32 : Granulométrie des particules de Ti P25 mesurée par diffusion et diffraction laser

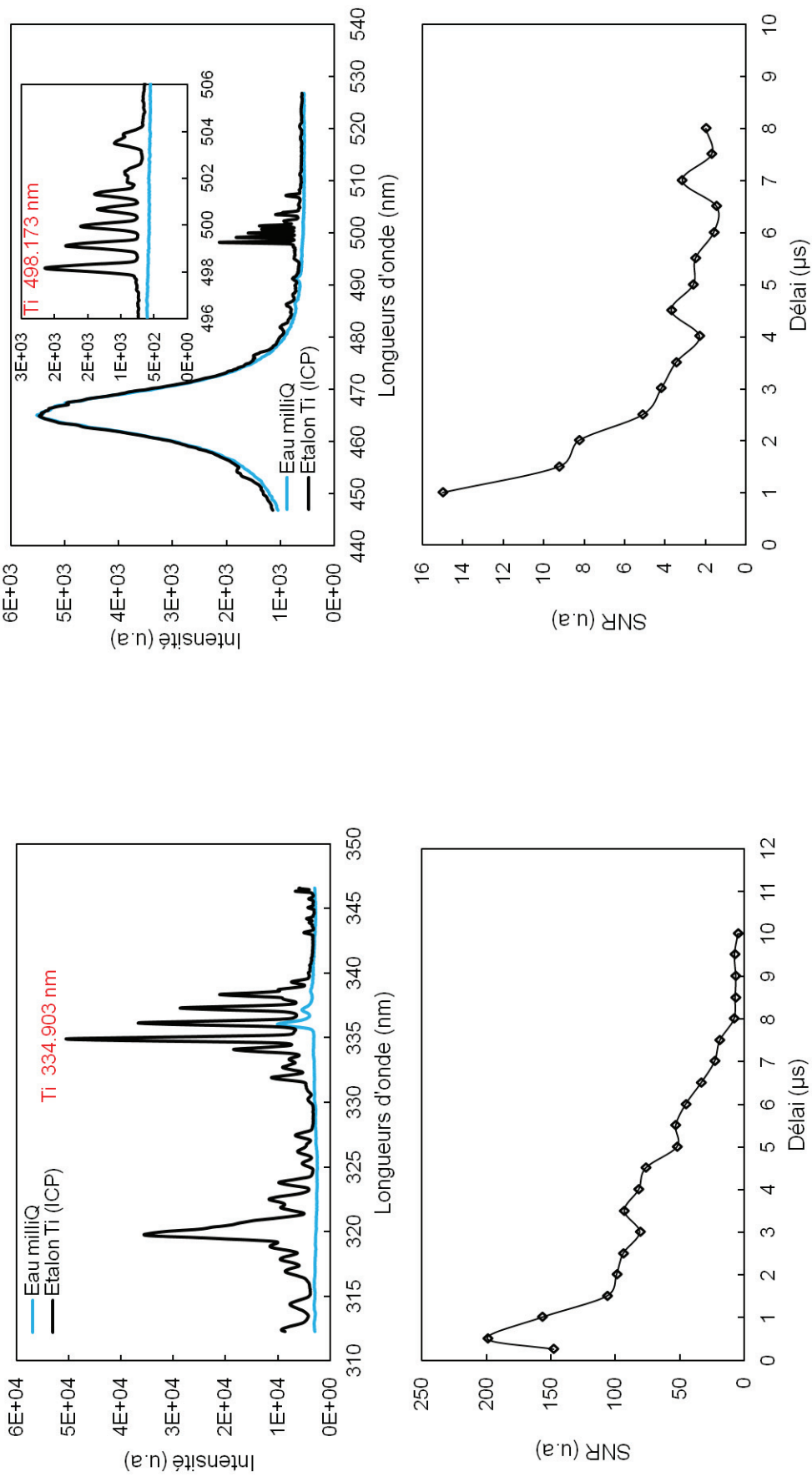


Figure IV 33 : Identification des raies de Ti II 334.903 nm et Ti I 498.173 nm et optimisation des paramètres temporels

IV.5.2 Droites d'étalonnage et limites de détection du titane

L'analyse des spectres, a permis d'évaluer les *PSR* sur l'ensemble des suspensions de titane. Dix séries d'acquisition de spectres, ont été effectuées avec un mode d'acquisition d'un spectre par impulsion laser sur un total de 1000 impulsions. Les paramètres du laser retenus sont ceux optimisant le volume d'échantillonnage et le *SN*. Ce sont la longueur d'onde à 266 nm et la fluence à 167 J/cm². Les *PSR* ont été déduits de la sélection des spectres positifs à partir des deux raies de titane Ti II 334.903 nm et Ti I 498.173 nm. Le tableau IV-3 montre leur évolution en fonction de la concentration de la suspension analysée.

L'observation du tableau IV-3 montre qu'à partir de la concentration de 0.10 g/L, le *PSR* obtenu est de 100 %. Les suspensions ont le même comportement que lorsqu'il s'agit d'une analyse de solution. En effet, l'interaction laser/jet/particules entraîne la vaporisation de matière à chaque impulsion. Cependant, la nature discrète des particules causant un échantillonnage limité dans le temps et l'espace, est bien décrite avec les *PSR* des trois premières concentrations.

<i>Concentration suspension (g/L)</i>	0.01	0.02	0.05	0.10	0.15	0.25
<i>Ti II 334.903 nm PSR (%)</i>	2.15	5.03	15.98	100	100	100
<i>Ti I 498.173 nm PSR (%)</i>	1.81	3.03	4.95	100	100	100

Tableau IV 3 : Fréquences d'échantillonnage (*PSR*) des particules de Ti selon la nature de la raie et la concentration de la suspension analysée

Le signal LIBS issu de l'analyse directe de ces suspensions, a été donc évalué suivant deux cas.

1^{er} cas: il a été déduit du spectre moyen obtenu à partir des spectres positifs sélectionnés donnant le *PSR* des trois premières concentrations (0.01, 0.02, et 0.05 g/L) en d'autres termes par l'application de l'analyse conditionnelle.

2nd cas: étant donné que le *PSR* des autres concentrations est de 100%, l'application de l'analyse statistique n'a plus lieu d'être et le signal LIBS a été déduit du spectre moyen obtenu à partir de l'accumulation des impulsions laser effectués.

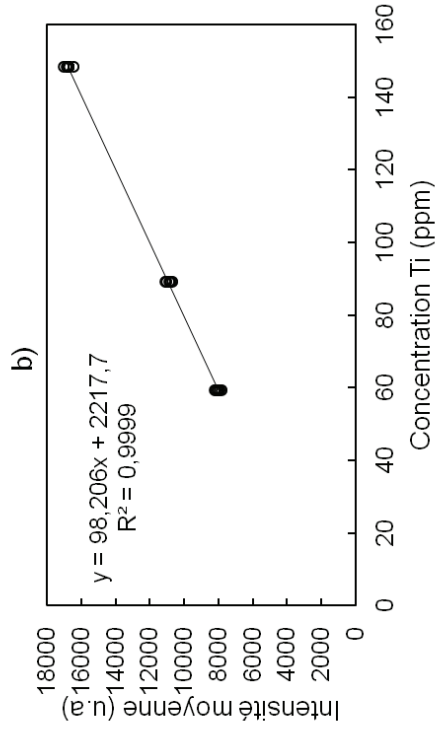
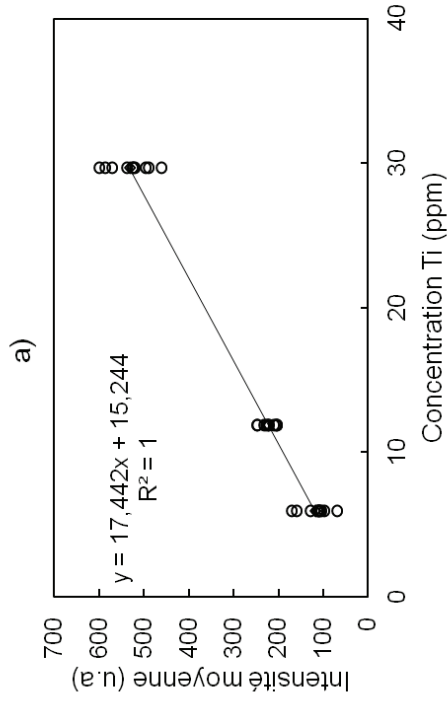
Les droites d'étalonnages sont tracées sur la figure IV-34. Ces courbes traduisent l'évolution de l'intensité moyenne du signal du titane en fonction de la concentration des suspensions. Les limites de détection du titane sont déduites de ces droites en utilisant à la fois la raie ionique Ti II 334.903 nm et la raie neutre Ti I 498.173 nm. Le calcul de la L_D est effectué selon la méthode décrite par l'équation (Eq II.7) standardisée par l'IUPAC. La *RSD* ou bruit au voisinage de la raie considérée, est mesurée sur le spectre obtenu avec la plus faible des concentrations.

Ainsi les Limites de détection obtenues dans le cas de l'analyse conditionnelle sont de 0.48 et 0.21 mg/L pour le Ti II et le Ti I respectivement. Ces Limites de détection ont été calculées avec une variation de mesure de 25 % pour le Ti II et de 11 % pour le Ti I. Dans le cas de l'analyse par accumulation d'impulsions laser où la suspension aurait le comportement d'une solution, la Limite de détection calculée, est de 3.89 pour l'ion Ti^+ et de 4.37 mg/L pour l'atome Ti avec des variations de mesure de 0.1 % et 0.2 % pour l'ion et l'atome respectivement. Les limites de détection dans le cas de l'analyse par accumulation sont du même ordre autant pour l'ion que l'atome malgré que les *RSD* mesurées et les pentes des droites d'étalonnage soient distinctes. En effet la sensibilité de la détection de la raie ionique du Ti par rapport à celle du neutre dont le rayonnement apparaît plus tard au cours de l'émission, n'affecte pas la teneur minimale de l'analyte pouvant être détectée. Ces résultats doivent cependant être confirmés par un calcul d'incertitude.

Dans la littérature, il a été montré par certains auteurs [43] [52] que les L_D issu de l'analyse de la phase particulaire étaient inférieures aux L_D de la phase dissoute. Ces résultats se confirment par cette étude dont les L_D de l'analyse particulaire sont inférieures à celles obtenues dans le cas où la suspension aurait le comportement d'une solution.

Finalement, les limites de détection obtenues s'avèrent inférieures aux valeurs maximales admissibles fixées par l'arrêté du 02/02/1998 pour un grand nombre de rejets des métaux dissouts dans le milieu naturel (tableau I-1). Au vu de ces résultats, il pourrait être envisagé d'utiliser la technique LIBS pour le suivi d'effluents industriel, pour le titane tout du moins.

Ti 334.903 nm



Ti 498.173 nm

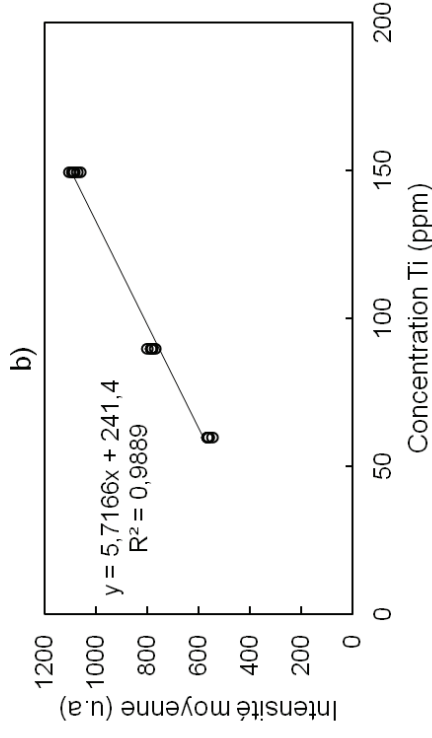
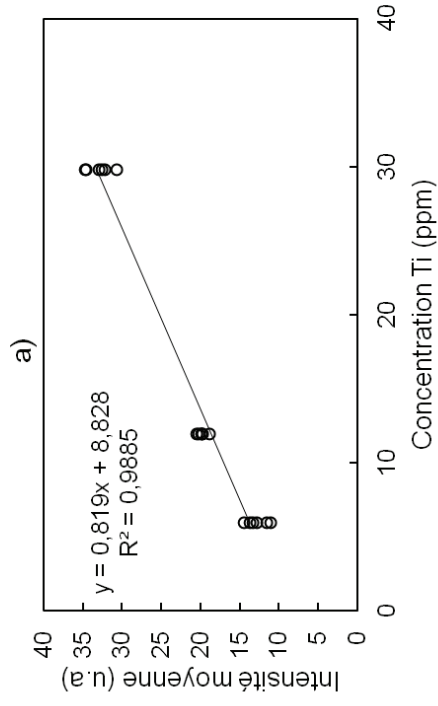


Figure IV 34 : Droites d'étalonnage de l'analyse directe de suspensions de Ti avec un traitement d'analyse conditionnelle (cas a) et une accumulation de signal (cas b)

CHAPITRE V

Etude comparative de modes d'échantillonnage des particules dans les liquides

L'analyse conditionnelle des particules dans les liquides à travers le couplage LIBS/jet liquide a montré certaines limitations. Les particules ne sont pas entièrement vaporisées. De plus, le volume d'échantillonnage a été estimé à 10^{-8} cm³. La profondeur du volume d'échantillonnage dans le liquide est bien inférieure à l'épaisseur du jet. Une alternative à l'analyse par jet liquide pourrait consister à aérosoliser les particules. Le volume d'échantillonnage lors de l'analyse d'aérosol a été estimé à 10^{-4} à 10^{-3} cm³ dans de précédentes études [84] [85]. Il est de 3 à 4 ordres de grandeur supérieur au volume estimé avec le jet liquide. L'objectif de cette étude comparative consiste à évaluer la probabilité de détecter une particule à la fois avec le jet liquide et en aérosolisant la suspension.

V.1 Caractérisation et optimisation de la génération d'aérosols

V.1.1 Efficacité de séchage de la membrane Nafion

La membrane de séchage Nafion permet de capter l'humidité transportée par les particules. Son principe de fonctionnement est décrit dans la section III.1.4.2. Les aérosols sont séchés par un flux d'air (reflux) à contre courant du flux de ces derniers. Le même type de membrane a été utilisé par Aras et *al.* [86] dans leurs travaux portant sur l'adoption d'un système de nébulisation ultrasonique pour une amélioration de l'analyse quantitative des liquides par la LIBS. Ils ont constaté une augmentation significative de l'intensité de la raie du Pb I suite à l'utilisation de cette membrane. Suivant un montage expérimental réalisé avant l'optimisation du montage LIBS décrit dans la section III.2.2, la mesure de l'efficacité de séchage de la membrane Nafion a été effectuée. Le montage est illustré sur la figure V-1. L'humidité relative (*HR*) des aérosols générés à partir de l'eau pure avant et après leur passage dans la membrane a été évaluée en fonction du débit de reflux. La variation du débit de reflux est assurée par une vanne de contrôle. La mesure prise en amont de la membrane Nafion avant génération des aérosols est égale à 0.2 % d'humidité. Au cours de la génération, elle atteint une humidité de 100 %. La figure V-2 montre l'évolution des mesures d'humidité relative prises en aval de la membrane. Par définition, l'*HR* est la mesure du rapport entre le contenu en vapeur d'eau des aérosols et leur capacité maximale à en contenir. La mesure s'est faite avec une sonde d'humidité de la marque Vaisala (*modèle HM41*).

L'observation de la figure V-2 montre que la meilleure efficacité de séchage correspond à une valeur d'humidité relative de 30.9 %. Cette dernière est obtenue avec un reflux de 30 L/min pour un débit de flux d'aérosols, égale à 2 L/min. Au final, une humidité relative de 37 % sera obtenue avec le même débit d'aérosols mais à 5 L/min de reflux. Cette condition a été conservée par mesure de sécurité. Il est déconseillé d'utiliser un débit de plus de 5 L/min de reflux pour ne pas endommager la membrane et rendre inefficace le séchage. Cette étude permet de connaître le taux d'humidité des aérosols à la sortie de la membrane. Cependant, les valeurs de débit donnant le meilleur séchage ne correspondent pas forcément aux valeurs de débit qui seraient optimisées pour la génération d'aérosols couplée avec l'analyse LIBS. Néanmoins, une fois ces valeurs de débit optimisées, l'humidité relative des aérosols sera toujours connue à travers cette évolution représentée sur la figure V-2.

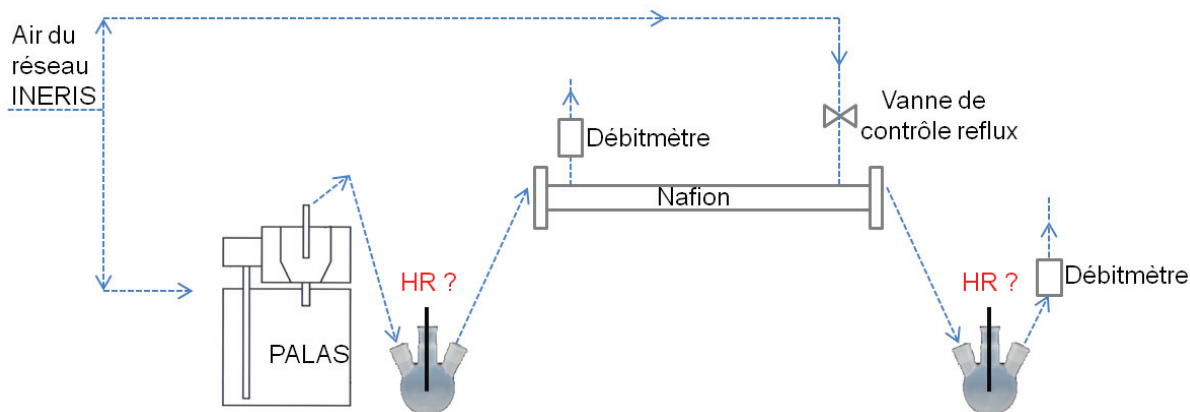


Figure V 1 : Dispositif expérimental de la caractérisation de la membrane Nafion



Sonde Vaisala HM41

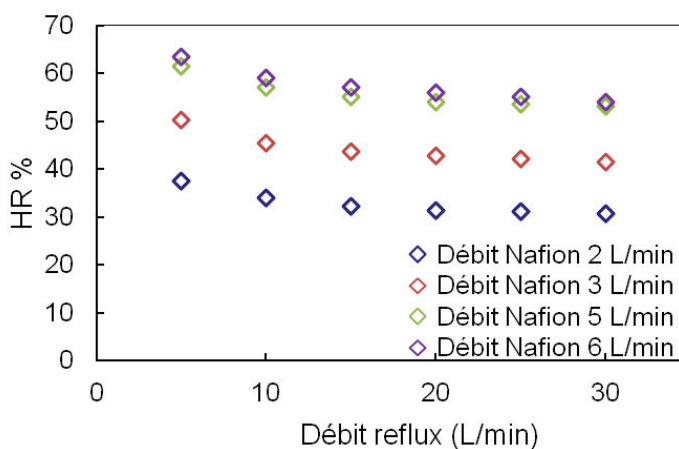


Figure V 2 : Evolution de l'humidité relative (*HR*) des aérosols fonction du débit d'air de reflux de la membrane Nafion

Les points de mesure d'HR de la figure V-1 (noté *HR ?* sur le schéma), ont également servi à la mesure granulométrique des aérosols générés à partir de l'eau pure. Le spectromètre *APS* ayant servi pour cette mesure, a permis d'observer les distributions granulométriques des aérosols en amont et en aval de la membrane Nafion. Ces distributions sont représentées sur la figure V-3. La distribution de gauche, donne la répartition du diamètre aérodynamique des aérosols mesuré par l'*APS* avant leur passage dans la membrane. Celle de droite, montre la distribution des aérosols une fois sortis de la membrane. Il n'y a quasiment pas de particules en sortie de membrane. Cela permet de conclure que la totalité des aérosols générés ont été séchés.

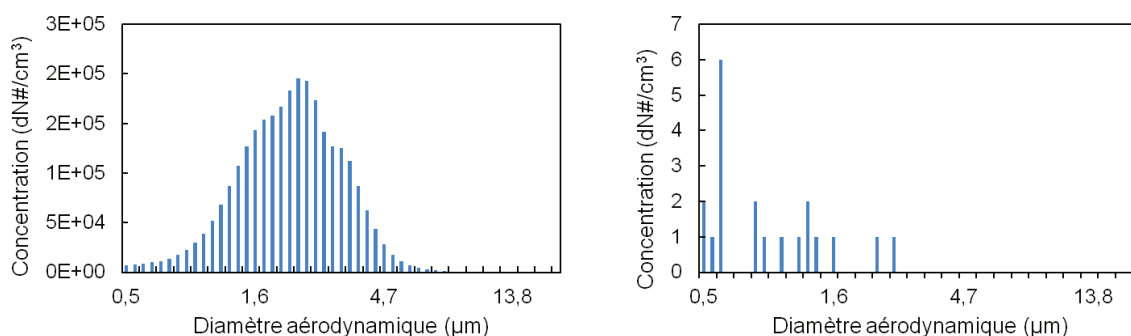


Figure V 3 : Distribution en taille et en nombre des aérosols avant et après passage de la membrane Nafion

V.1.2 Efficacité de génération du nébuliseur PALAS

Dans le but de caractériser le nébuliseur *Palas* utilisé pour la génération d'aérosols, le montage de la figure V-1 a été utilisé. L'eau a été remplacée par des suspensions de billes de borosilicate monodispersées avec les tailles de 2 et 5 µm. Des aérosols sont ainsi générés à partir de ces suspensions. A chaque génération, une mesure granulométrique a été effectuée après passage des aérosols dans la membrane Nafion. Les mesures de granulométries réalisées montrent que les particules de 5 µm ne sont pas détectées. La granulométrie des particules de 2 µm est montrée sur la figure V-4.

Deux hypothèses peuvent être retenues concernant la non détection des particules de 5 µm par l'APS. La première hypothèse suppose une impaction des billes de 5 µm du fait de leur inertie dans les tuyaux de connexion et dans la membrane durant leur parcours. La seconde présume l'impossibilité pour générateur *Palas* de nébuliser des suspensions avec des particules de cette taille. Afin de vérifier ces deux hypothèses, un système de prélèvement sur grille de microscopie électronique à transmission (MET) [87] a été couplé au montage. Plusieurs prélèvements furent alors effectués à la sortie du générateur et après leur passage dans la membrane.

L'observation des grilles utilisées pour le prélèvement des billes à la sortie du générateur au microscope MET, démontre la présence des billes de 2 µm et non celle de 5. Il n'était plus utile d'observer les grilles pour le second prélèvement car la dernière hypothèse qui stipule que le générateur *Palas* n'arrive pas à nébuliser des suspensions avec des tailles de particules de 5 µm, a été retenue. La figure V-4 montre également l'image des billes de 2 µm observée au MET. Le débit de génération des aérosols a été augmenté et la Nafion mise en position verticale afin de rendre possible la génération des billes de 5 µm mais malheureusement tous ces réglages aboutissent également aux mêmes observations microscopiques.

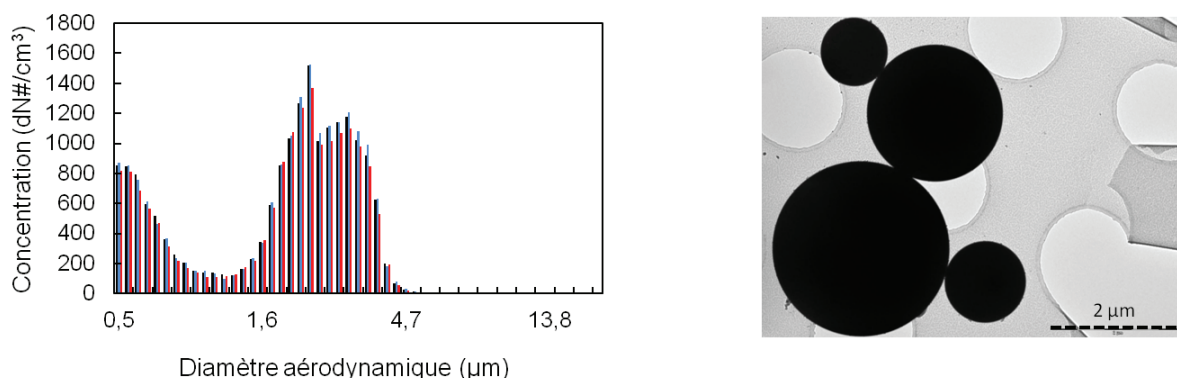


Figure V 4 : Distribution et image MET des billes de borosilicate de 2 μm générés par le *Palas*

V.1.3 Optimisation des paramètres temporels pour l'analyse LIBS des aérosols

L'analyse LIBS des aérosols générés à partir des suspensions requiert une optimisation des paramètres temporels de réglage du détecteur. Le dispositif LIBS utilisé est celui optimisé au cours des travaux de Amodeo [26]. Les délais et durées d'acquisition du signal optimaux doivent être déterminés. Pour ce faire, une solution de 240 mg/L de CaSO_4 a été nébulisée. Les aérosols générés ont été sondés par LIBS en utilisant la raie du Ca I 422.617 nm. L'énergie du laser est égale à 90 mJ et sa longueur d'onde à 1064 nm. Plusieurs séries d'acquisition de spectres ont été sauvegardées pour différents délais entre 1 et 30 μs. La largeur de porte est de 1 μs et constitue l'écart entre deux délais consécutifs. Le mode d'acquisition de spectre consiste à accumuler 500 impulsions laser pour chaque valeur de délai choisi.

L'évolution du *SNR* a été tracée en fonction du délai d'acquisition du signal. La figure V-5 montre l'évolution du *SNR* et révèle que son maximum correspond au délai de 20 μs. Ce dernier sera ainsi choisi avec une largeur de porte 20 μs.

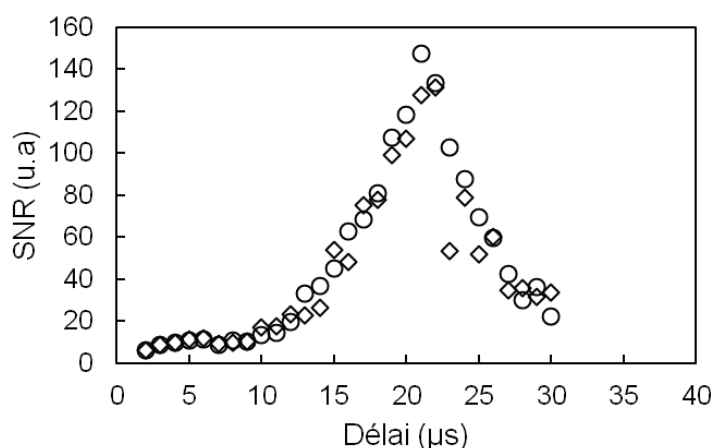


Figure V 5 : Evolution du rapport signal sur bruit (*SNR*) de la raie de Ca I 422.617 nm fonction du délai d'acquisition des spectres à la suite de l'analyse des aérosols issus de la génération de la solution de CaSO_4

V.1.4 Rendement d'aérosolisation du nébuliseur PALAS

Suite à ces expériences préliminaires, la génération d'aérosols a été optimisée selon la description indiquée dans la section III.2.2. La membrane Nafion est mise suivant une position verticale réduisant ainsi les pertes dans la membrane et donc dans la cellule LIBS. De nouvelles suspensions monodispersées de borosilicate de 2 μm ont été à nouveau préparées. Leurs concentrations sont égales à 0.08, 0.15, 0.20, 0.40, 0.45 g/L. Elles sont analysées d'une part avec la configuration jet liquide et d'autre part en mode aérosolisation.

Dans la phase aérosolisation, le rendement (R) ou efficacité d'aérosolisation du nébuliseur *Palas* a été calculé lors de l'analyse de chaque suspension. En effet le rendement est défini comme le rapport entre le nombre de particules aérosolisées (N) et le nombre de particules dans le volume liquide aérosolisé (N^{VLA}) tel que c'est exprimé par l'équation suivante :

$$\text{Eq V.1} \quad R = \frac{N}{N^{(VLA)}}$$

En remplaçant le nombre par l'expression de la concentration multipliée par un volume, on obtient :

$$\text{Eq V.2} \quad R = \frac{C^{(APS)} Q \Delta t}{C^{(VLA)} V}$$

Où $C^{(APS)}$ est la concentration particules (part/cm³) mesurée avec l'APS

Q est le débit d'air du nébuliseur (cm³/min)

Δt est le temps de mesure du volume liquide aérosolisé (min)

$C^{(VLA)}$ est la concentration de particules dans le VLA (part/cm³)

V est le volume liquide aérosolisé pendant Δt (cm³)

Le volume liquide aérosolisé a été déterminé par pesée. L'expérience a consisté d'abord à faire la pesée d'une solution d'eau pure avant la génération d'aérosols. Ensuite, après une heure de génération, une nouvelle pesée a été faite afin d'estimer la masse d'eau qui a été nébulisée. Le volume liquide aérosolisé en sera déduit par le rapport de cette masse sur la densité de l'eau.

Le tableau V-1 suivant fait le bilan de tous les paramètres mesurés ou calculés afin de déterminer le rendement d'aérosolisation à partir de la mesure en nombre des particules aérosolisées. Le générateur *Palas* est réglé à une pression de 1 bar, donnant ainsi un débit d'aérosols de 6 L/min. Le rendement moyen calculé, est égal à 15 %.

C^{APS} (part/cm ³)	52,61	86,40	105,28	230,62	256,93
Nombre de mesure	3	3	3	3	3
Ecart type C^{APS} (part/cm ³)	2,22	4,18	2,81	5,61	5,92
Q (cm ³ /min)	5915	5915	5915	5915	5915
Δt (min)	1	1	1	1	1
C^{VLA} (part/cm ³)	7,95E+06	1,25E+07	2,08E+07	4,13E+07	4,43E+07
V (cm ³) pendant Δt	0,239	0,239	0,239	0,239	0,239
R (en nombre)	16%	17%	13%	14%	14%

Tableau V 1 : Bilan des paramètres (Eq. V 2) mesurés en vue de la détermination du rendement (R) d'aérosolisation du générateur *Palas*

L'évolution de la concentration des particules mesurée par l'APS a été tracée en fonction de la concentration des particules dans le volume liquide aérosolisé. En effet la concentration mesurée doit être proportionnelle à la concentration des particules dans le volume nébulisé. Le coefficient de proportionnalité représente le rendement d'aérosolisation. La figure V-6 montre deux évolutions, l'une en fonction de la densité en nombre et l'autre en fonction de la densité massique des particules. La pente de l'équation $y = ax$ donnant la droite de tendance de chaque évolution, est égale au coefficient de proportionnalité, donc du rendement d'aérosolisation. Ainsi les rendements obtenus en nombre et en masse sont de 14 et 18 % respectivement. Théoriquement, on trouve la même valeur de rendement. La différence notée est due au calcul de la concentration en masse par l'APS qui considère le diamètre aérodynamique des particules et non le diamètre réel. Le débit de génération des aérosols a été augmenté afin d'avoir un gain sur le rendement. Il se trouve que cette augmentation diminuait le nombre de particules mesurées par l'APS. En effet, le nébuliseur *Palas* est doté d'un séparateur inertiel. L'augmentation du débit fait croître la vitesse de l'aérosol à travers un cyclone dans la chambre de nébulisation. Ainsi l'aérosol généré a tendance à être attiré sur le plateau d'impaction du nébuliseur.

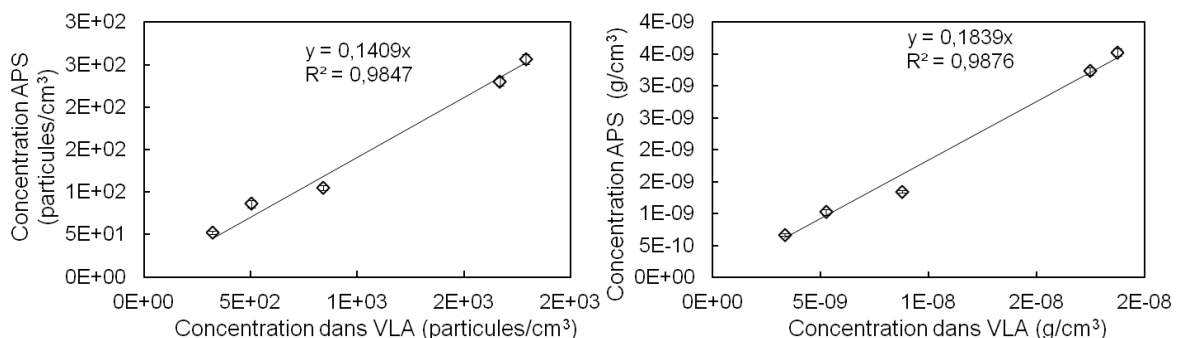


Figure V 6 : Détermination du rendement (R) d'aérosolisation du générateur *Palas* par le nombre et la masse des particules aérosolisées

V.2 Echantillonnage des particules en mode jet liquide et en mode aérosol

Connaissant le rendement du générateur *Palas*, les probabilités de détecter une particule en utilisant un jet liquide ou l'aérosolisation ont été calculées et comparées. Les suspensions analysées sont celles susmentionnées dans le calcul du rendement. L'objectif de ces calculs est de déterminer si l'aérosolisation pourrait être plus efficace que le jet liquide en termes de probabilité d'échantillonnage de particules.

V.2.1 Probabilité d'échantillonnage

L'analyse statistique des particules dans l'air a fait l'objet de nombreuses études. Le mode de détermination du volume d'échantillonnage est connu et il a été montré que la vaporisation des particules est essentiellement due à l'interaction plasma/particule [65]. Le nombre moyen (μ) de particules présent dans le volume d'échantillonnage a été défini par Hahn *et al.* [67] selon l'équation suivante :

$$\text{Eq V.3} \quad \mu = \frac{C}{m} V_e$$

Où C (g/cm³) est la concentration massique de la suspension

m (g) est la masse d'une particule

V_e (cm³) représente le volume d'échantillonnage

On remarquera que le rapport C/m représente la concentration en nombre des particules dans la suspension.

A partir de ce nombre μ , est définie la probabilité P_n d'échantillonner n particules dans le volume V_e . Cette probabilité suit la loi de Poisson qui s'écrit :

$$\text{Eq V.4} \quad P_n = \frac{\mu^n}{n!} e^{-\mu}$$

La notion de PSR a été également définie par Hahn *et al.* à partir de μ et de la loi de Poisson à travers les équations (Eq V.3) et (Eq V.4). En considérant que la probabilité de n'avoir aucune particule au sein du volume d'échantillonnage est égale à $P(0) = \exp(-\mu)$, ils en déduisent celle d'échantillonner au moins une, qui est la suivante :

$$\text{Eq V.5} \quad PSR = (1 - e^{-\mu}) 100$$

Le *PSR*, appelé fréquence d'échantillonnage, est aussi égal au nombre de spectres positifs (renfermant la raie d'intérêt) sur le nombre total d'impulsions laser. L'évolution du nombre moyen μ de particules en fonction des concentrations de la suspension, a été évaluée avec les deux configurations d'échantillonnage. La figure V-7 montre l'évolution de ce nombre avec le jet liquide (gauche) et avec l'aérosol (droite). Dans le cas du jet liquide, μ augmente avec la concentration de la suspension jusqu'à la concentration de 2×10^7 particules/cm³ et sature au-delà de cette concentration. En effet, la probabilité de trouver une particule dans le volume d'échantillonnage devient certaine à partir de cette concentration. En outre, l'analyse statistique n'est plus utile quand μ est supérieur ou égal à 1.

Dans le cas de l'aérosol, la saturation n'est pas observée. La concentration en particules est inférieure dans l'aérosol à celle du liquide du fait du rendement d'aérosolisation qui est de 15 %. Néanmoins μ augmente avec la concentration mesurée par le spectromètre APS.

Il est possible dans chaque cas de tracer une droite de tendance sans tenir compte des saturations observées. A partir de ces droites et de l'équation (Eq V.3), il est possible de déduire les volumes d'échantillonnage dans le jet liquide et dans l'aérosol. Les valeurs obtenues sont de $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ pour le jet de $9 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ pour l'aérosol. Elles sont du même ordre de grandeur que celle qui a été obtenu précédemment dans nos travaux avec le jet liquide et celle trouvée dans la littérature avec l'analyse des aérosols.

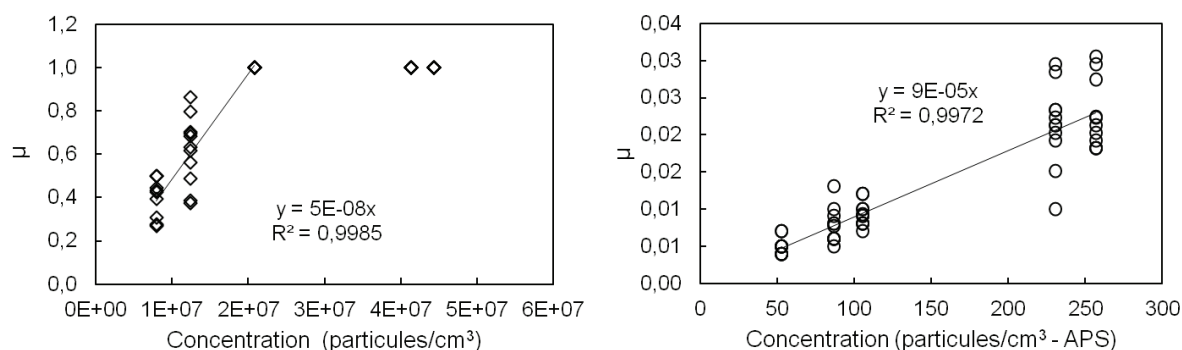


Figure V 7 : Evolution du nombre de particules (μ) dans le volume d'échantillonnage liquide et air en fonction de la concentration de la suspension de particules

V.2.2 Probabilité d'échantillonner une particule dans le jet liquide et l'aérosol

Connaissant le rendement du générateur *Palas* et les volumes d'échantillonnage en mode jet liquide et aérosolisation, la probabilité d'échantillonner une seule et unique particule en fonction de la concentration de la suspension et du rendement de nébulisation a été calculée. Connaissant la concentration des particules dans la suspension, μ peut être calculé d'après l'équation (Eq V.3) étant donné que les volumes d'échantillonnage sont connus. Ensuite les probabilités sont calculées à partir des valeurs de μ avec l'équation (Eq V.4).

Les probabilités peuvent être calculées comme suit :

Soit $P^{air}(1)$ la probabilité d'échantillonner une particule dans l'air

$P^{liq}(1)$ celle dans le jet liquide

En appliquant l'expression de la probabilité à partir de l'équation (Eq V.4), on a :

$$P^{air}(1) = \mu e^{-\mu} = V_e^{air} C^{APS} e^{-(V_e^{air} C^{APS})}$$

$$P^{liq}(1) = \mu e^{-\mu} = V_e^{liq} C e^{-(V_e^{liq} C)}$$

Pour pouvoir comparer les probabilités de détecter une particule dans l'aérosol et dans le jet liquide, il faut par exemple pouvoir exprimer la probabilité de détecter une particule dans l'air en fonction de la concentration liquide.

Or,

- 1- Le volume d'échantillonnage dans l'air (V_e^{air}) et celui dans le jet liquide (V_e^{liq}) sont reliés par la relation suivante :

$$V_e^{air} = 2 \times 10^3 V_e^{liq}$$

- 2- La concentration (C) des particules dans la suspension est égale à la même concentration (C^{VLA}) de particules dans le volume liquide aérosolisé :

$$C = C^{VLA}$$

- 3- La concentration (C) est celle mesurée par le spectromètre APS sont reliées par le rendement d'aérosolisation tel que défini par l'équation (Eq V.2):

$$C^{APS} = \frac{C^{VLA} V}{Q \Delta t} R$$

En considérant ces trois équations, la probabilité $P^{air}(1)$ peut être exprimée de la même manière que $P^{liq}(1)$ en fonction de la concentration (C). L'équation permettant de calculer la probabilité de détecter une particule dans l'aérosol en fonction de la concentration dans le liquide s'écrit :

$$P^{air}(1) = 2 \times 10^3 V_e^{liq} \frac{R V}{Q \Delta t} C e^{-(2 \times 10^3 V_e^{liq} \frac{R V}{Q \Delta t} C)}$$

A la suite de ce calcul théorique, l'évolution des deux probabilités d'échantillonnage ont été tracées en fonction de la concentration (C) de la suspension suivant les deux modes d'échantillonnage. La figure V-8 (a) montre l'évolution des probabilités en fonction de la concentration de particules avec un rendement d'aérosolisation de 15 %. La figure V-8 (b) présente les mêmes évolutions en supposant une augmentation théorique du rendement d'aérosolisation.

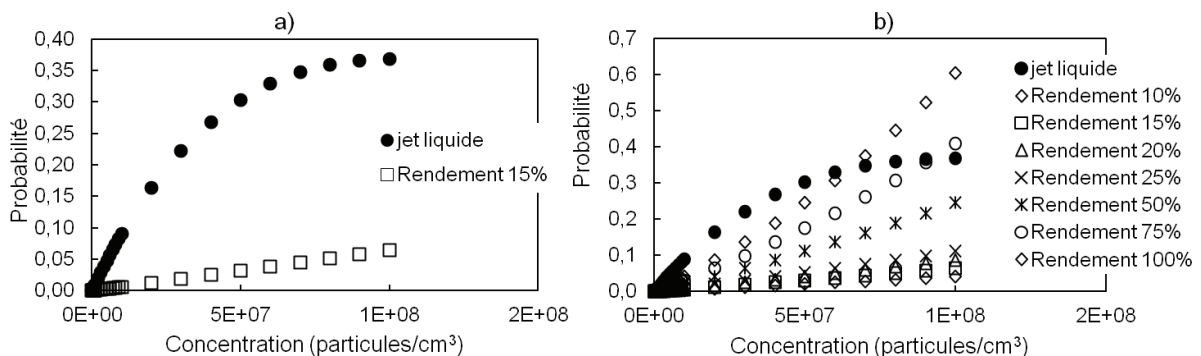


Figure V 8 : Evolution de la probabilité d'échantillonnage d'une particule dans le jet et l'air avec un rendement de 15 % et avec une variation du rendement en fonction de la concentration de la suspension

L'observation de la figure V-8 (a) montre que dans le cas présent avec un rendement d'aérosolisation de 15 % du générateur *Palas*, l'échantillonnage des particules est meilleur avec le jet liquide. Cependant, la figure V-8 (b) montre que la probabilité d'échantillonner une particule en mode aérosol peut être grandement améliorée si le rendement d'aérosolisation augmente. L'utilisation d'un générateur plus performant pourrait permettre d'envisager ce mode d'échantillonnage. Celui-ci pourrait être intéressant pour au moins une raison. Rozado *et al.* [49] suggèrent que la taille limite de vaporisation complète de particules sphériques dans le jet liquide est d'environ 860 nm. Il semblerait au vu de ces résultats et de ceux obtenus précédemment dans l'analyse des aérosols dans l'air avec Gallou *et al.* [85] que la taille limite de vaporisation de la particule soit plus grande (quelques μm) dans le cas d'une analyse LIBS en mode aérosol que dans le cas d'une analyse avec le jet liquide. Ainsi, si cela se vérifiait, l'analyse de particules micrométriques pourrait être réalisée en aérosolisant la suspension. Le mode jet liquide présente un intérêt pratique pour le suivi d'une suspension en temps réel à condition que la concentration ne soit pas sous estimée par une possible non vaporisation complète des particules.

V.2.3 Variation du rapport signal sur bruit

L'étude de la probabilité d'échantillonnage des particules à travers les deux modes d'échantillonnage montre que l'aérosolisation peut présenter un intérêt pour l'analyse de particules micrométriques à condition d'avoir un rendement d'aérosolisation correct ($R > 50\%$). En plus de l'étude de la probabilité d'échantillonner une particule, il convient d'étudier également le rapport signal sur bruit pour les deux modes d'échantillonnage. Ainsi, les *SNR* des spectres positifs obtenus avec le traitement de données sur les suspensions de 0.08 et 0.15 mg/L, ont été évalués. En effet, ces concentrations ont été considérées de telle sorte qu'il n'y ait qu'une particule échantillonnée par impulsion laser. La figure V-9 montre la distribution des valeurs de *SNR* pour un même nombre de spectres positifs obtenus avec les deux modes d'échantillonnage.

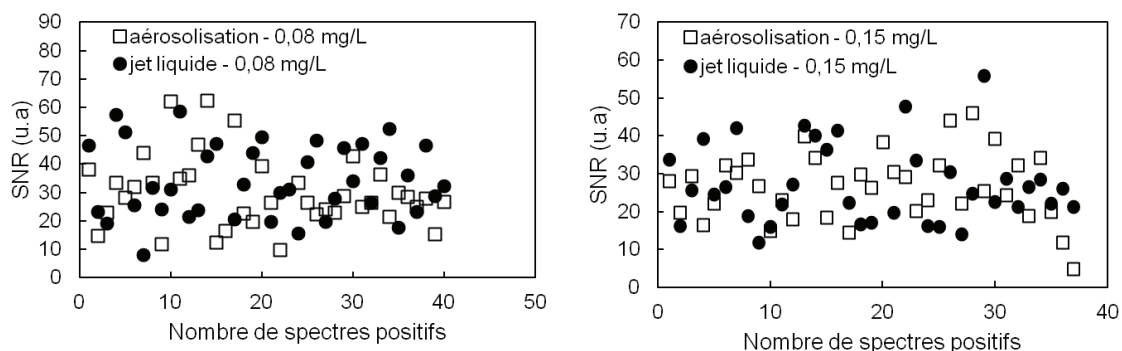


Figure V-9 : Evolution du rapport signal sur bruit (*SNR*) de la raie de Ca I 422.672 nm avec les deux configurations d'échantillonnage (jet liquide et aérosols) à concentration égale

L'observation de ces distributions révèle que le *SNR* est quasiment identique d'une matrice à une autre. Sur ce point, le rapport signal sur bruit, quasiment identique dans les deux cas ne permet pas de favoriser l'un ou l'autre des modes d'échantillonnage.

V.3 Droites d'étalonnage

Les droites d'étalonnage donnant l'évolution de l'intensité moyenne en fonction de la concentration de calcium présent dans les billes de borosilicate, ont été tracées. L'intensité moyenne correspond au produit de l'intensité de la raie sur l'ensemble des spectres positifs sélectionnés avec le *PSR* obtenu lors de l'analyse d'une concentration donnée. La figure V-10 représente deux évolutions de cette intensité moyenne. L'évolution à gauche est obtenue avec le jet liquide et celle à droite avec les aérosols. A partir de ces courbes d'étalonnage, les limites de détection (L_D) du calcium sont estimées dans chaque configuration. Le calcul est effectué avec la formule donnée par l'IUPAC et traduite par l'équation (Eq II.7) de la section II.2.2.3. La L_D du calcium est de 0.73 mg/L avec une variation de mesure de 20 % en mode jet liquide. Elle est évaluée à 72 mg/L avec une variation de mesure de 50 % dans le cas de l'aérosolisation. La limite de détection apparaît donc meilleure en utilisant le mode jet liquide plutôt que le mode aérosol.

Les résultats obtenus mettent en évidence

- (1) Qu'un diamètre de non vaporisation complète plus grand pour le mode aérosolisation que pour le mode jet liquide,
- (2) Que le SNR est identique en mode aérosolisation et en mode jet liquide
- (3) Qu'une meilleure limite de détection est obtenue en mode jet liquide

Ces résultats, encore préliminaires, mettent en évidence les potentialités et l'intérêt de l'analyse de suspensions par jet liquide. Cependant, les limites de détection du mode aérosolisation doivent être approfondies pour des rendements d'aérosolisation au-delà des 15 % obtenu dans le cas présent.

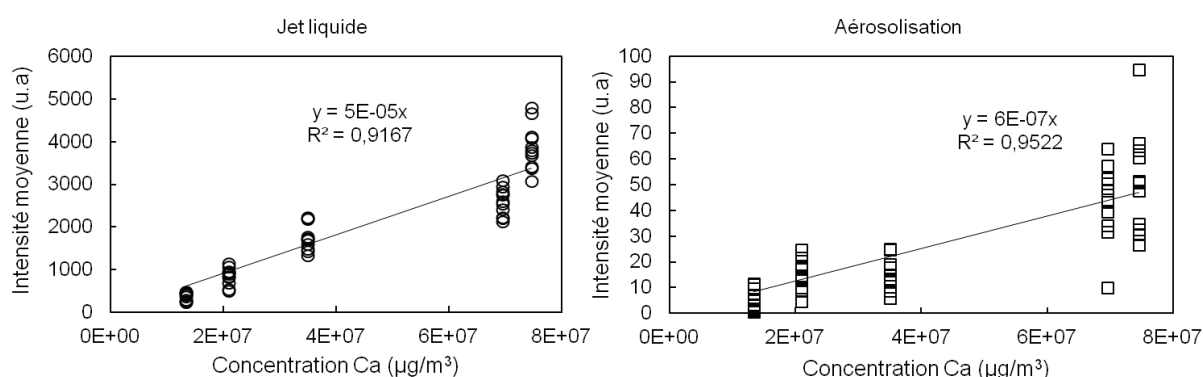


Figure V 10 : Droites d'étalonnage issu de l'analyse conditionnelle des suspensions de billes de borosilicate de 2µm avec le jet et les aérosols

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La LIBS est un outil potentiel pour l'analyse in situ de particules dans les liquides (suspensions) telle que la surveillance des eaux usées ou de rejets industriels. Dans le présent travail, les potentialités de la technique LIBS ont été évaluées. Un premier mode d'échantillonnage en jet liquide a été utilisé pour l'analyse des suspensions. Le premier objectif de cette étude a été de déterminer les paramètres laser optimaux (longueur d'onde, énergie, fluence) à appliquer au jet liquide dans le but de maximiser les limites de détection. Les grandeurs que sont le volume d'échantillonnage (V_e) et le rapport signal sur bruit (SNR) ont été étudiées en fonction des paramètres lasers.

Pour commencer, des impulsions laser nanoseconde de longueur d'onde 532 nm avec des énergies s'échelonnant de 3 à 60 mJ ont été utilisées. Des suspensions de particules de borosilicate avec des distributions en taille monodispersées de 2, 5, 8 et 10 μm ont été utilisées. La raie du Ca I 422.672 nm a été choisie pour l'acquisition de spectres, cet élément étant l'un des principaux composants des particules de borosilicate. Le V_e et le SNR ont été évalués en recourant à une méthode d'analyse de spectres dite d'analyse conditionnelle. Celle-ci consiste à évaluer le nombre d'impulsions laser occasionnant l'échantillonnage d'une particule et donc l'apparition de la raie d'intérêt (dans notre cas la raie de calcium à 422.672 nm) sur le nombre total d'impulsions. Le volume d'échantillonnage peut être évalué en utilisant la loi de Poisson.

Les résultats ont montré que le volume d'échantillonnage augmente de façon linéaire avec l'énergie laser jusqu'à 15 - 20 mJ et qu'il présente une saturation au-delà de ces valeurs. Cette tendance est attribuée à la formation d'un plasma dans l'air dont la présence limite la quantité de matière ablatée par impulsion laser. Des images du plasma montrent un changement de morphologie de ce dernier. En effet, la morphologie du plasma est sphérique pour une énergie inférieure à 20 mJ alors qu'elle s'avère être en forme de dard au-delà de 20 mJ. Cette dernière morphologie est caractéristique de la formation d'un plasma dans l'air en amont de la cible.

En supposant que la surface d'interaction obtenue correspond à celle calculée à $1/e^2$ de l'intensité de crête du laser, elle peut être estimée expérimentalement par un marquage sur un matériau autre qu'un liquide, par exemple une plaque de cuivre. Ainsi, ayant estimé la surface d'interaction du laser avec le jet liquide, la profondeur échantillonnée par le laser dans le jet liquide a été réalisée et peut être estimée à son tour. Cette profondeur de l'ordre de quelques micromètres s'est avérée très inférieure à l'épaisseur du jet (1 mm).

Un volume maximum accessible pour l'échantillonnage a été calculé et comparé au volume d'échantillonnage estimé. Ce volume maximum d'échantillonnage délimité par l'interaction du faisceau laser avec le jet de liquide a été calculé suivant deux approches, une théorique et une expérimentale avec la LIBD. La comparaison du volume échantillonné et de la profondeur avec le volume maximal accessible, et l'épaisseur du jet de liquide, respectivement, a montré clairement la nature surfacique de l'interaction des impulsions laser avec le jet de liquide. La totalité de l'épaisseur du jet liquide n'arrive pas à être sondée par le faisceau laser, ce qui suggère que les particules positionnées au-delà de la profondeur d'échantillonnage ne sont pas pris en compte dans l'analyse. L'évolution du rapport signal sur bruit a montré une tendance similaire à celle du volume d'échantillonnage. En effet, le rapport signal sur bruit sature pour les énergies excédant 15 mJ. La surface d'interaction laser jet liquide ayant été estimée, une valeur limite de la fluence au-delà de laquelle le rapport signal sur bruit et le volume d'échantillonnage saturent a pu être déterminée. La valeur trouvée est de 240 J/cm^2 .

L'évolution du signal LIBS en fonction de la taille des particules a été étudiée. Le signal s'est avéré constant suggérant la possibilité d'une vaporisation non complète des particules.

L'optimisation des paramètres laser s'est poursuivie par une étude de l'évolution du volume d'échantillonnage et du rapport signal sur bruit en fonction de l'énergie laser pour deux longueurs d'onde (266 et 532 nm) avec des fluences laser identiques.

Les résultats ont montré que, dans la gamme d'énergie accessible (soit 20 mJ au plus dans le cas 266 nm) les volumes d'échantillonnage sont à peu près identiques. En revanche, il n'est pas possible de savoir si le volume d'échantillonnage obtenu par une irradiation laser à 266 nm serait supérieur à celui obtenu avec des impulsions à 532 nm avec une énergie supérieure à 20 mJ, celle-ci n'étant pas accessible à 266 nm contrairement aux données du constructeur du laser (tableau III 1). Les images de plasma acquises dans cette étude comparative permettent de faire les comparaisons suivantes. Dans le cas de l'utilisation d'impulsions à 266 nm, la morphologie du plasma reste sphérique. Dans le cas de l'utilisation d'impulsions à 532 nm, la morphologie du plasma, comme précédemment, évolue vers une forme en dard, caractéristique d'un claquage dans l'air en amont de la cible. En plus de l'imagerie plasma à différentes énergies, fluences et longueurs d'onde, l'imagerie spectrale du plasma a été réalisée. Elle révèle une répartition uniforme des atomes de calcium au sein du plasma créé avec les deux longueurs d'onde utilisées. Finalement, au vu des résultats obtenus, les impulsions à 266 nm ont été retenues pour une première évaluation des limites de détection en raison du léger gain de signal et de *SNR*. Les résultats ont également montré qu'il était inutile de travailler avec des énergies ou fluences très élevées. En effet, augmenter l'énergie / la fluence au-delà d'une certaine valeur seuil ne permet ni d'augmenter le volume d'échantillonnage ni le rapport signal sur bruit. L'augmentation en énergie ne contribue qu'à l'augmentation de l'ablation mécanique du jet liquide au détriment de l'augmentation du volume liquide de suspension évaporé. Ces premiers résultats ne mettent pas en évidence un meilleur volume d'échantillonnage et rapport signal sur bruit en utilisant des impulsions de longueur d'onde 266 nm plutôt que des impulsions à 532 nm. Ainsi, les impulsions à 532 nm pourraient être retenues en pratique pour d'éventuelles applications de terrain, les lasers à ces longueurs d'onde étant plus faciles à gérer que les lasers UV.

Suite à l'optimisation du couplage du jet liquide avec le laser UV, des premières limites de détection (L_D) ont été évaluées sur des suspensions de particules de titane. Avant d'effectuer l'analyse LIBS, la granulométrie des suspensions de Ti a été contrôlée par diffraction et diffusion laser. Il a été constaté qu'au sein des suspensions, cohabitent une population de nanoparticules (*Nps*) avec une taille moyenne de 200 nm et des agrégats de nanoparticules de taille micrométrique (1 – 2 μ m). Deux modes d'analyse LIBS ont été réalisés pour l'évaluation des limites de détection. La première se base sur l'analyse conditionnelle et la seconde sur l'accumulation de toutes les impulsions laser. Les raies utilisées sont le titane une fois ionisé Ti II 334.903 nm et le titane neutre Ti I 498.173 nm. Les limites de détection obtenues suite à l'application de l'analyse conditionnelle sont de 0.48 mg/L pour le titane une fois ionisé et de 0.21 mg/L pour la raie de titane neutre. Des limites de détection de 3.89 mg/L pour le Ti II 334.903 nm et de 4.37 mg/L pour le Ti I 498.173 nm ont été trouvées en appliquant le mode accumulation. Ces résultats sur les limites de détection requièrent cependant un calcul d'incertitude.

Finalement, ces résultats mettent en relief les limitations inhérentes à l'utilisation du jet liquide. Ils mettent en évidence que le volume échantillonné est très limité et que la profondeur sondée est très inférieure à l'épaisseur du jet liquide. De plus, le signal LIBS sature à pour des tailles de particules supérieures à 860 nm [49].

Pour palier à ces limitations, un autre mode d'échantillonnage a été utilisé. Il s'agit d'aérosoliser les suspensions à l'aide d'un générateur de particules (nébuliseur). En effet, le volume d'échantillonnage obtenu avec le jet liquide lorsque la saturation est atteinte, est estimé à $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$. Ce volume a été trouvé très inférieur de 3 à 4 ordres de grandeur en moins par rapport au volume d'échantillonnage des aérosols qui est de 10^{-4} cm^3 [85]. Ainsi, les modes d'échantillonnage jet liquide et aérosolisation de la suspension ont été comparés en calculant la probabilité de détecter une particule et en déterminant une limite de détection dans chaque cas.

Pour commencer, le rendement d'aérosolisation a été évalué. Ce rendement a été défini comme le rapport entre le nombre de particules aérosolisées et le nombre de particules dans le volume liquide aérosolisé. En remplaçant l'expression du nombre par le produit de la concentration et du volume, le rendement a finalement été exprimé en fonction de la concentration de particules dans le volume nébulisé et celle mesurée par un spectromètre APS. En effet la concentration mesurée est proportionnelle à la concentration des particules dans le volume nébulisé. Le coefficient de proportionnalité est le rendement d'aérosolisation. Les évolutions des concentrations mesurées fonction des concentrations dans le volume aérosolisé, l'une en fonction du nombre et l'autre en fonction de la masse des particules, ont été tracées. La pente de l'équation $y = ax$ donnant la droite de tendance de chaque évolution, est égale au coefficient de proportionnalité, donc du rendement d'aérosolisation. Ainsi les rendements obtenus en nombre et en masse sont de 14 et 18 % respectivement. La différence notée serait due au calcul de la concentration en masse par l'APS qui considère le diamètre aérodynamique des particules et non le diamètre réel. Au final nous avons estimé un rendement de 15 % de génération d'aérosols avec le nébuliseur *Palas* utilisé avec les mesures de concentrations en nombre.

Ensuite, les probabilités d'échantillonnage d'une particule ont été calculées dans chaque matrice. Les résultats ont montré que la probabilité d'échantillonnage en jet liquide est supérieure à celle obtenue avec l'aérosol même si ce dernier présente un volume d'échantillonnage plus important. Le nébuliseur utilisé dans la génération des aérosols présente un rendement de 15 % qui n'a pas été suffisant à améliorer l'échantillonnage des particules tel que prévu par rapport au jet liquide. Cependant, l'aérosolisation présente un intérêt pour l'analyse de particules à condition d'avoir un rendement d'aérosolisation supérieur à 50 %. L'utilisation d'un générateur plus performant permettrait d'envisager ce mode d'échantillonnage. Il se trouve que les limites d'utilisation de l'analyse conditionnelle ou statistique, sont atteintes plus rapidement avec le jet liquide. En effet, pour une concentration de suspension supérieure ou égale à 2×10^7 particules/cm³, les particules dans le jet perdent leur nature discrète et l'analyse conditionnelle n'est plus efficace. Cela pourrait également justifier l'adoption d'une configuration aérosol car son volume plus important, rend moins accessible cette saturation.

En comparant les tailles limites de vaporisation complète de particules avec ces deux modes de d'échantillonnage, on note que la configuration aérosolisation est plus adéquate à l'analyse des particules micrométriques car la taille de vaporisation complète des particules est plus grande avec l'aérosol, quelques μm contre 860 nm pour le jet liquide.

Puis, l'étude des variations du rapport signal sur bruit des spectres entre ces deux configurations, a révélé que le *SNR* est quasiment identique d'une matrice à une autre. Cette équivalence du *SNR* dans les deux cas ne permet pas de favoriser l'un ou l'autre des modes d'échantillonnage.

Des limites de détection (L_D) du calcium Ca I 422.672 nm ont été calculées avec les deux configurations et une meilleure L_D du Ca, est obtenue avec le jet liquide (0.73 mg/L) contre 72 mg/L pour l'aérosol. Cependant, Il faudrait un calcul de L_D sur plusieurs éléments afin de pouvoir généraliser ce résultat préliminaire. Aussi pour le jet liquide, même si une similitude a été notée sur les L_D obtenues (0.48 mg/L pour le Ti II 334.903 nm et 0.73 mg/L pour le Ca I 422.672 nm). L'ensemble de ces résultats obtenus avec la comparaison de ces deux modes d'échantillonnage, conduit au choix du jet liquide car plus avantageux du moins pour l'échantillonnage des particules micrométriques. Ce mode jet liquide est favorable à la détection de nanoparticules à condition que la taille des particules ne dépasse pas la limite de vaporisation complète de 860 nm. Cependant, le mode aérosol présente un intérêt pratique pour le suivi d'une suspension de particules en temps réel à condition que le rendement d'aérosolisation dépasse 50 %.

Ce travail peut être davantage approfondi avec plusieurs perspectives en vue.

- D'abord, l'utilisation d'autres configurations d'échantillonnage, reste possible. Par exemple des méthodes de préconcentration des particules sur filtre ou dans une gouttelette peuvent être envisagées dans le cas de l'analyse des particules en suspension dans les liquides.

- Puis calculer des limites de détection (L_D) sur d'autres éléments atomiques (polluants ciblés par la DCE) en utilisant d'autres méthodes de calcul de L_D (Feuille de calcul REPLI_Mermet ou la norme NF XPT 90 – 210, ...).

- Ensuite, concernant le mode d'échantillonnage aérosol, il peut être envisagé un système de contrôle de l'aérosol qui permettra sa détection à chaque impulsion laser.

- Enfin dans la configuration jet liquide où l'interaction laser est de nature surfacique, l'application d'une tension pourrait être utile afin d'orienter la totalité des particules vers la surface d'interaction du jet et favoriser un maximum d'échantillonnage.

Toutes ces propositions doivent évidemment être appliquées avec les meilleures paramètres expérimentaux pour une bonne sensibilité et justesse d'analyse. La technique LIBS est un outil potentiel pour l'analyse des particules mais aussi des substances dissoutes dans l'eau afin de répondre aux NQE (Normes de Qualité Environnementale).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] INERIS, *Qualité des eaux, toutes les expertises sont requises*, INERIS Mag, N°25, décembre 2009
- [2] C. Boudene, *Ces métaux lourds en question*, revue Pollution Atmosphérique, N°139, juillet - septembre 1993
- [3] ANON, *Encyclopedia of chemical science*, Princeton, Van Nostrand, 1964, 533
- [4] N. D. Lapedes, *Dictionnaire of scientific and technical terms*, New York, Mc Graw Hill, 1974, 674
- [5] D. C. Burrell, *Atomic spectrometric analysis of heavy metals pollutants in waters*, Ann. Arbor Mich., Ann. Arbor Science Publisher, 1974, 1945
- [6] L. Domange, *Précis de chimie générale et de chimie minérale*, (2^e édition), Masson, Paris, 1964
- [7] G. Gallou, *Etude et optimisation de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis par les sources fixes*, thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, 2010, 11
- [8] G. Miquel, *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*, Rapport N°261 Sénat, session ordinaire de 2000 - 2001
- [9] <http://sandre.eaufrance.fr>
- [10] Article R1333-1 du code de la défense
- [11] E. Gaffet, *Nano-Argent/Nano-Silver*, Nanoforum, 2 avril 2009, 3
- [12] www.lesechos.fr, repères le cuivre, des mines chiliennes aux puces électroniques, 2 mars 2010
- [13] MATE, *Principaux rejets industriels en France*, Bilan de l'année 1998 février 2000
- [14] Arrêté du 02 / 02 / 1998, article 32 et 34
- [15] Directive Cadre/2008/105/CEE
- [16] T. Hofmann, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Chem. Unserer Zeit 38, 2004, 24 - 35
- [17] E.V. Polyakov, Yu. V. Egorov, *Modern methods for the determination of physicochemical states of microelements in natural waters*, Russian Chemicals Review 72, 2003, 985 - 994
- [18] C. Bitea, *Laser-Induzierte Breakdown Detektion (LIBD): Quantifizierung der Kolloidbildung vierwertiger Actiniden und Homologen*, Wissenschaftliche Berichte, 2005, Forschungszentrum Karlsruhe FZKA7083
- [19] EAWAG news, Institut de recherche de l'eau, Zürich 2009
- [20] M.E. Schimpf, *Tutorial: Field-Flow Fractionation*, 1, 1996
- [21] T. Bundschuh, J. I. Yun, R. Knopp, *Determination of size, concentration and elemental composition of colloids with Laser-Induced Breakdown Detection/ Spectroscopy (LIBD/S)*, Fresenius Journal Analytical Chemistry, 371, 2001, 1063 - 1069

- [22] T. Bundschuh, W. Hauser, J. I. Kim, R. Knopp, F. J. Scherbaum, *Determination of colloid size by 2D optical detection of laser-induced plasma*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 180, 2001, 285 - 293
- [23] T. Bundschuh, T. U. Wagner, R. Köster, *Laser-Induced Breakdown Detection (LIBD) for the highly sensitive quantification of aquatic colloids. Part I: principal of LIBD and mathematical model*, Particle and Particle Systems Characterization 22, 2005, 172 - 180
- [24] T. U. Wagner, T. Bundschuh, R. Köster, *Laser-Induced Breakdown Detection (LIBD) for the highly sensitive quantification of aquatic colloids. Part II: experimental setup of LIBD and applications*, Particle and Particle Systems Characterization, 22, 2005, 181 - 191
- [25] C. Gauthier, *Développement de la technique de double impulsion laser pour améliorer les performances analytiques de l'ablation laser couplée à la spectroscopie d'émission optique (AL/SEO) sur solides. Applications nucléaires et géologiques*, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 2005, 30
- [26] T. Amodeo, *Caractérisation de l'interaction d'aérosols avec un plasma induit par laser : application à la métrologie de nanoparticules manufacturées*, Thèse de l'Université Picardie Jules Verne et de l'INERIS, 2008, 31
- [27] European Strategy for Nanosafety, *LIBS: A possible tools for one-line monitoring and surveillance of nanoparticle production process*, <http://www.nanosafe.org>
- [28] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Springer, 2012, 17 - 46
- [29] B. Le Drogoff, M. Chaker, J. Margot, M. Sabsabi, O. Barthelemy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal, *Influence of the laser pulse duration on spectrochemical analysis of solids by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Applied Spectroscopy, 58, 2004, 122 - 128
- [30] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 67th edn. CRC Pres, Boca Raton, 1986 - 1987
- [31] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Springer, 2012, 26
- [32] J. Vadillo, C. Garcia, S. Palanco, J. Laserna, *Nanometric range depth-resolved analysis of coated-steels using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with a 308 nm collimated beam*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13, 1998, 793 - 797
- [33] L. Peter, R. Noll, *Material ablation and plasma state for single and collinear double pulses interacting with iron samples at ambient gas pressures below 1 bar*, Applied Physics B, 86, 2007, 159 - 167
- [34] L. J. Radziemski and D. Cremers, *Laser-induced plasmas and applications*, New York: Marcel Dekker Ltd. 445, 1989
- [35] T. Fujimoto and R. W. P. Mc Whirter, *Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy*, Physical Reviews A, 42, 1990, 6588 - 6601
- [36] A. S. Alsulmi, *Water analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, Thèse de l'Université de King Saud, Kingdom of Saudi Arabia, 2008, 22
- [37] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, *New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy*, Applied Spectroscopy, 53, 1999, 960 - 964

- [38] M. Baudelet, *Propriétés physico-chimiques du plasma induit par laser en régimes nanoseconde et femtoseconde: applications analytiques aux bactéries et aux produits agro-alimentaires*, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1, 2008, 175
- [39] C. Haisch, J. Lierman, U. Panne, R. Niessner, *Characterization of colloidal particles by Laser-Induced Plasma Spectroscopy (LIPS)*, *Analytica Chimica Acta*, 346, 1997, 23 - 25
- [40] N. Yamaguchi, H. Hotokezaka, S. Nagasaki, S. Tanaka, *Direct quantitative analysis of particulate aluminum suspended in water using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, *Soil Science and Plant Nutrition*, 51, 2005, 911 - 916
- [41] H. Hotokezaka, N. Aoyagi, Y. Kawahara, N. U. Yamaguchi, S. Nagasaki, K. Sasaki, S. Tanaka, *Selective and in-situ determination of carbonate and oxide particles in aqueous solution using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for wearable information equipment*, *Microsystem Technologies*, 11, 2005, 974 - 979
- [42] Y. Ito, O. Ueki, S. Nakamura, *Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy*, *Analytica Chimica Acta*, 299, 1995, 401 - 405
- [43] R Knopp, F. J. Scherbaum J. I. Kim, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions*, *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 355, 1996, 16 - 20
- [44] H Zhang, F. Y. Yueh, J. P. Singh, *Laser-Induced Breakdown Spectrometry as a multimetal continuous-emission monitor*, *Applied Optics*, 38, 1999, 1459 - 1466
- [45] J. P. Singh, H. Zhang, F. Y. Yueh, *Technical report for continuous emission monitor (CEM) test at the Rotary Kiln Incinerator Simulator (RKIS) at the EPA*, Environmental Research Center, Research Triangle Park, Raleigh, NC, 1997
- [46] A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2006
- [47] S. Nakamura, Y. Ito, K. Sone, *Determination of an iron suspension in water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with two sequential laser pulses*, *Analytical Chemistry*, 68, 1996, 2981 - 2986
- [48] S. C. Snyder, W. G. Wickun, J. M. Mode, B. D. Gurney F. G. Michels, *The detection of palladium particles in proton exchange membrane fuel-cell water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, *Applied Spectroscopy*, 65, 2011, 642 - 647
- [49] J. C. D. Rosado, D. L'Hermite, Y. Levi, *Effect of particle size on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of alumina suspension in liquids*, *Spectrochimica Acta Part B*, 74-75, 2012, 80 - 86
- [50] C. Janzen, R. Fleige, R. Noll, H. Schwenke, W. Lahmann, J. Knoth, P. Beaven, E. Jantzen, A. Oest, P. Koke, *Analysis of small droplet with a new detector for liquid chromatography based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, *Spectrochimica Acta Part B*, 60, 2005, 993 - 1001
- [50] A Kumar, F. Y. Yueh, T. Miller, J. P. Singh, *Detection of trace elements in liquids by laser-induced breakdown spectroscopy with a Meinhard nebulizer*, *Applied Optics*, 42, 2003, 6040 - 6046
- [52] J. I. Yun, T. Bundschuh, V. Neck, J. I. Kim, *Selective determination of Europium (III) oxide and hydroxide colloids in aqueous solution by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, *Applied Spectroscopy*, 55, 2001, 273 - 278
- [53] <http://www.watson-marlow.com/fr/1/peristaltic-pumps/120-range/>

- [54] N. Button, *Training on Mastersizer 2000*, NB 2006, 4
- [55] A. Gouron, *Evolution du comportement des nanoparticules en milieu liquide*, Rapport de stage INERIS, 2010, 12
- [56] <http://www.quantel-laser.com/>
- [57] <http://www.horiba.com/scientific/products/optical-spectroscopy/spectrometers-monochromators/ihr/ihr320-imaging-spectrometer-198/>
- [58] Modèle iStar DH 734-18F-03, Users Guide, Version 5.2, August 2008
- [59] <http://palas.de/en/product/agk2000>
- [60] A. Kleitz, D. Boulaud, *Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols*, Techniques de l'ingénieur, 1995
- [61] Model 3321 Aerodynamic particle Sizer ® Spectrometer Instruction Manual, P/N 1930092, Revision E, January 2004
- [62] B. Sallé, *Etude de l'interaction laser-matériau appliquée à l'analyse élémentaire des solides*, Thèse de l'Université d'Orléans, 1999, 95
- [63] http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [64] C.B. Faye, T. Amodeo, E. Frejafon, N. Delepine-Gilon, C. Dutouquet, *Sampling considerations when analyzing micrometric - sized particles in a liquid jet using laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B, 91, 2014, 5 - 11
- [65] J.E. Carranza, D.W. Hahn, *Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B, 57, 2002, 779 - 790
- [66] J.E. Carranza, D.W. Hahn, *Plasma volume considerations for analysis of gaseous and aerosol samples using laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom., 17, 2002, 1534 - 1539
- [67] P.K. Diwakar, K.H. Loper, A.-M. Matiaske, D.W. Hahn, *Laser-induced breakdown spectroscopy, for analysis of micro-and nanoparticles*, J. Anal. At. Spectrom., 27, 2012, 1110 - 1119
- [68] D.W. Hahn, W.L. Flower, K.R. Hencken, *Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy*, Appl. Spectrosc. 51 (1997) 1836–1844
- [69] U. Panne, D. Hahn, in: A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.), *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press, 2006, chapter 5
- [70] B.T. Fisher, H.A. Johnson, S.G. Buckley, D.W. Hahn, *Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals*, Appl. Spectrosc., 55, 2001, 1312 - 1319
- [71] M.E. Asgill, D.W. Hahn, *Particle size limits for quantitative aerosol analysis using laser-induced breakdown spectroscopy: temporal considerations*, Spectrochim. Acta Part B, 64, 2009, 1153 – 1158
- [72] M. Milan, J.J. Laserna, *Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation*, Spectrochim. Acta Part B, 56, 2001, 275 - 288
- [73] S. Hermann, N. P. Harder, R. Brendel, D. Herzog, H. Haferkamp, *Picosecond laser ablation of SiO₂ layers on silicon substrates*, Applied Physics A, 2010, (151 – 158)

- [74] I. Vladoiu, M. Stafe, C. Negutu, I.M. Popescu, *The dependence of the ablation rate of metals on nanosecond laser fluence and wavelength*, J. Optoelectron. Adv. Mater., 10, 2008, 3177 - 3181
- [75] D.W. James, *The thermal diffusivity of ice and water between -40 and +60 °C*, J. Mater. Sci., 3, 1968, 540 - 543
- [76] W.M. Irvine, J.B. Pollack, *Infrared optical properties of water and ice spheres*, ICARUS, 8, 1968, 324 - 360
- [77] J.E. Carranza, D.W. Hahn, *Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Anal. Chem., 74, 2002, 5450 - 5454
- [78] A. Bogaerts, Z. Chen, *Effect of laser parameters on laser-induced plasma formation: A numerical modeling investigation*, Spectrochim. Acta Part B, 60, 2005, 1280 - 1307
- [79] R. Fabbro, E. Fabre, F. Amiranoff, G. Garban-Labaune, J. Virmont, M. Weinfeld, C. E. Max, *Laser wavelength dependence of mass-ablation rate and heat-flux inhibition in laser-produced plasmas*, Phys. Rev. A 26, 1982, 2289 - 2292
- [80] X. L. Mao, O. V. Borisov, R. E. Russo, *Enhancements in laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on laser properties and ambient environment*, Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc., 53, 1998, 731 - 739
- [81] R. E. Russo, X. L. Mao, O. V. Borisov, H. Liu, *Influence of laser fractionation in laser ablation ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom., 15, 2000, 1115 - 1120
- [82] AEROXIDE TiO₂ P25 (Evonik Degussa GmbH, Germany); available from distributors or obtained as a certified reference material from NIST (SRM 1898)
- [83] J. S. Taurozzi, V. A. Hackley, M. R. Wiesner, *A standardized approach for the dispersion of titanium dioxide nanoparticles in biological media*, Nanotoxicology, 2012, (1 - 13)
- [84] Y. L. Chen, J. W. L. Lewis, C. Parriger, *Spatial and temporal profiles of pulsed laser-induced air plasma emissions*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 67, 2000, 91 - 103
- [85] G. Gallou, J. B. Sirven, C. Dutouquet, O. Lebihan, E. Frejafon, *Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources*, Aerosol Sci Tech., 45, 2011, 908 - 916
- [86] N. Arras, S. U. Yesiller, D. A. Ates, S. Yalcin, *Ultrasonic nebulization-sample introduction system for quantitative analysis of liquid samples by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B, 74 - 75, 2012, 87 - 94
- [87] B. R'mili, *Développement de méthodes de caractérisation physico-chimique et morphologique des nano-objets manufacturés*, Thèse de l'Université Picardie Jules Verne et de l'INERIS, 2011, 35

ANNEXES



Sampling considerations when analyzing micrometric-sized particles in a liquid jet using laser induced breakdown spectroscopy



C.B. Faye^a, T. Amodeo^a, E. Fréjafon^a, N. Delepine-Gilon^b, C. Dutouquet^{a,*}

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

^b Institut des Sciences Analytiques, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 May 2013

Accepted 25 October 2013

Available online 9 November 2013

Keywords:

Particle suspension

LIBS

Liquid jet

NOAA (Nano Objects, their Aggregates and their Agglomerates)

ABSTRACT

Pollution of water is a matter of concern all over the earth. Particles are known to play an important role in the transportation of pollutants in this medium. In addition, the emergence of new materials such as NOAA (Nano-Objects, their Aggregates and their Agglomerates) emphasizes the need to develop adapted instruments for their detection. Surveillance of pollutants in particulate form in waste waters in industries involved in nanoparticle manufacturing and processing is a telling example of possible applications of such instrumental development. The LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) technique coupled with the liquid jet as sampling mode for suspensions was deemed as a potential candidate for on-line and real time monitoring.

With the final aim in view to obtain the best detection limits, the interaction of nanosecond laser pulses with the liquid jet was examined. The evolution of the volume sampled by laser pulses was estimated as a function of the laser energy applying conditional analysis when analyzing a suspension of micrometric-sized particles of borosilicate glass. An estimation of the sampled depth was made. Along with the estimation of the sampled volume, the evolution of the SNR (signal to noise ratio) as a function of the laser energy was investigated as well. Eventually, the laser energy and the corresponding fluence optimizing both the sampling volume and the SNR were determined. The obtained results highlight intrinsic limitations of the liquid jet sampling mode when using 532 nm nanosecond laser pulses with suspensions.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Pollution of air and water is a major concern all over the world. At European Union level, the importance of the issue of water pollution is stressed by the adoption of a framework directive aiming at achieving a good ecological and chemical status of waters by 2015. Though the water framework directive does not specifically target particles, these are known to play a major role in pollutant transportation. Furthermore, the issue of particle release in liquids could become even more compelling with the advent of new objects such as NOAA (Nano-Objects, their Agglomerates and Aggregates). Surveillance of pollutants in particulate form possibly released in waste waters by industries involved in nanoparticle manufacturing and processing is a telling example of applications requiring instrumental developments. The above considerations emphasize the need to develop a technique adapted to particle detection allowing in-situ and real-time elemental identification and mass concentration determination of particles suspended in liquids. The LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) technique was deemed as a potential candidate to tackle such issue [1,2].

LIBS consists in focusing a powerful laser pulse on a material (solid, liquid, gas, aerosol, nanoparticle suspensions) whose elemental

composition is to be determined. The strong heating of the sample at the focusing spot leads to the ignition of a hot and luminous transient ionized gas called plasma. Plasma light contains the signature of all the chemical elements the interrogated material is made of. This signature is read by sending the emitted light through a spectrometer equipped with a detector. The LIBS signal presents itself as an optical emission spectroscopy spectrum displaying lines corresponding to the detected elements. The features of LIBS (all optical technique, fast, non-intrusive, no sample preparation, remote and stand-off analyses possible) do make it a promising analytical chemistry technique intended to be operated at industrial or environmental sites. Current elemental analysis techniques require time consuming procedures involving several steps such as on-site sampling, preparation back to the laboratory prior to the analysis itself.

LIBS has already been applied to particle detection in liquids either for environmental or industrial purposes [3–10]. Different sampling modes such as cuvette [4,6–10], liquid jet [3,5,6] and deposition on filters (following ultrafiltration) [6] were coupled with nanosecond duration laser pulses at 532 nm (for most of them) testing various energies, focusing and collection paths. The analyses were carried out on particles of various chemical natures with sizes ranging from a few hundreds of nanometers to a few tens of micrometers. Detection limits were found on average of about a few tens to a few hundreds of micrograms per liters. Continuous monitoring of liquid samples like that needed in the

* Corresponding author. Tel.: +33 3 44 61 81 46; fax: +33 3 44 55 68 72.

E-mail address: christophe.dutouquet@ineris.fr (C. Dutouquet).

abovementioned possible application is facilitated using the liquid jet configuration. Two recent papers have shed light on peculiarities encountered when dealing with particle detection using the liquid jet. Snyder et al. [11] have emphasized the need for a careful data processing and rejection of spectra free of signal where no particles are sampled, thereby highlighting the difference between a supposed homogeneous solution and a suspension of particles with their discrete nature. The upper size limit of complete vaporization was investigated by Diaz Rosado et al. [12] demonstrating incomplete vaporization of micrometric-sized alumina particles above a diameter of around 800 nm.

In this paper, the attention was focused on the volume sampled by the laser pulses and on the SNR (signal to noise ratio) of the LIBS signal. Both sampling volume and SNR evolutions were examined as a function of the laser energy. The obtained sampling volume was compared to the maximum accessible volume calculated considering the liquid jet thickness times the estimated laser beam diameter right where laser pulses strike the liquid jet. A “sampled depth” representing the layer thickness within which the analyte is vaporized thereby contributing to the LIBS signal was estimated. Eventually, a laser energy and an estimation of the corresponding fluence were found that maximize both the sampling volume and the SNR, thereby designating the optimal laser energy/fluence when irradiating a suspension with laser pulses of 5 ns duration at 532 nm. The limitations inherent to the coupling of the liquid jet with the LIBS technique when analyzing micrometric-sized particles are presented and discussed.

2. Experimental set-up

2.1. The liquid sampling mode

The liquid jet sampling mode (designed by IVEA solution French supplier of LIBS systems) has been retained for the experiments on the detection of particles in liquids. The suspension is flowed through a flexible tube connected to a capillary using a peristaltic pump. It is then ejected from the capillary in the form of a stable liquid jet with a 1 mm thickness at a flow rate of 150 mL min^{-1} . Laser pulses were focused on the jet around 10 mm downstream its output. The IVEA system also includes air sweeping in front of the focusing lens to avoid droplet deposition caused by splashing. Micrometric displacements of the liquid jet were assured using two linear translation stages allowing its precise positioning with respect to the focused laser pulses.

2.2. LIBS experimental set-up

The LIBS experimental set-up is presented in Fig. 1. Laser pulses with energies varying from 3 to 60 mJ and durations of 4 ns fired by a 532 nm Q-switched laser (Quantel Brilliant) operating at 20 Hz were first spatially expanded to three times the initial beam diameter (6 mm). They were then directed through a half wave plate and a Glan polarizer for energy attenuation. A dichroic mirror fully reflective at 532 nm but otherwise transparent directed the beam toward a 100 mm focal length lens allowing focusing laser pulses on the liquid jet. The mirror was positioned so as to make a 90 degree angle between the optical axis of the beam expander and that of the focusing lens. Such optical path makes light collection along the focusing axis possible, given that the dichroic mirror is transparent to almost all wavelengths but that of the laser. The LIBS signal was collected along the focusing axis through the 100 mm focal length lens and focused on the entrance of a 1 mm core diameter optical fiber (Ocean Optics) using a 35 mm focal lens. Optical emission spectra were retrieved from a spectrometer (Horiba Jobin Yvon, model iHR320) equipped with a gated intensified CCD camera (Andor iStar model DH734-18F-03). Time resolved measurements are made possible with such detector by triggering signal recording when the laser pulses are fired and recording over the required duration by selecting the appropriate integration time (with accessible time resolution of around 2 ns). Another iCCD camera (same model as above) equipped with UV lens objective (Nikon model 78 mm F/3.8) was positioned on the axis perpendicular to that of laser focusing to allow monitoring of the position of the liquid jet. The focal spot size had to be estimated to evaluate the laser fluence. The estimation was made assuming a perfect Gaussian beam profile and considering the beam section at $1/e^2$ of the maximum pulse intensity using marks drilled in a copper plate for different energies as explained in Section (4.3). Crater diameters were measured using a Zeiss microscope (Axio Imager M1m).

3. Foreword

3.1. Particle features

Duke scientific (dry glass NIST traceable size standards, 9000 Series Borosilicate Glass) certified particle size standards with lots of particles with nominal diameters of 2, 5, 8 and $10 \mu\text{m}$ were used in this work. Four test suspensions containing particles with the aforementioned

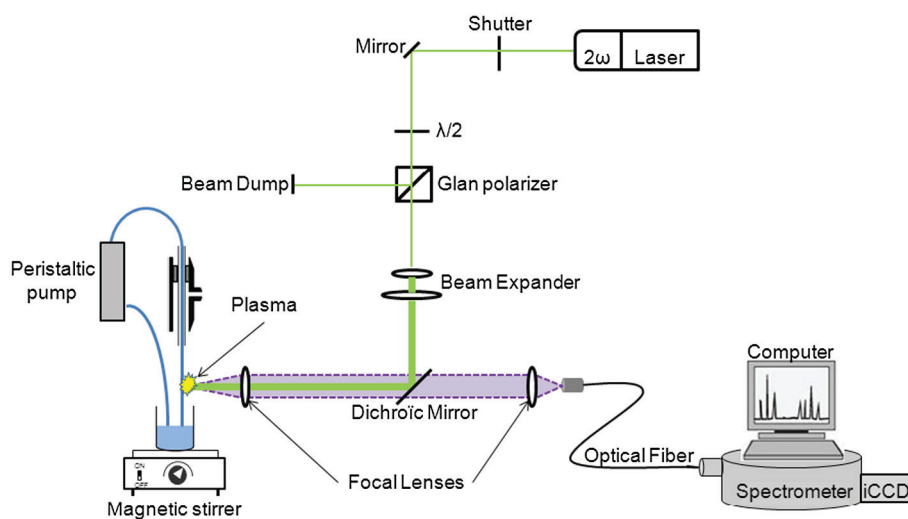


Fig. 1. LIBS experimental setup.

characteristics and concentrations of around 10^{-4} g/cm³ were prepared using ultrapure water (Millipore water purification system Milli-Q Advantage A10) without surfactant. Particle morphology, elemental composition and sizes were controlled using SEM (Scanning Electron Microscopy, FEI Company, model Quanta 400) analysis. Size distributions of the suspensions were obtained using LDS (Laser Diffraction Spectrometry, Malvern Instruments model Mastersizer 2000). It should be noted that these measurements were performed while continuously agitating the suspensions with a magnetic stirrer, the latter being utilized in the course of the LIBS experiments. SEM images of 5 μ m sized particles are presented in Fig. 2. Their nominal diameter was found to be around 5 ± 0.5 μ m with a spherical shape. Their elemental chemical composition was analyzed through EDX (Energy Dispersive X-ray) showing that Si, Ca and Al are elements found with the largest abundance. Size distributions of the four lots are displayed in Fig. 3. Particle features were eventually found in good agreement with the data sheets provided by the manufacturer even after having been stirred.

3.2. Calculation of the sampling volume

As emphasized by Hahn et al. [13] in previous work, the analysis of particles using the LIBS technique requires adapted data processing. Either suspended in the air or in a liquid, particles have a discrete nature. This means that not all the laser shots lead to particle detection. Under these conditions, the usual ensemble-averaging technique aiming at improving the signal-to-noise ratio by systematically adding the signal originating from several laser shots in one final single spectrum is no longer adapted. An alternative method named conditional analysis was proposed by Carranza and Hahn [14,15] in order to improve LIBS signal to noise ratio when dealing with particle detection. It consists in recording individual spectra, each of them corresponding to one unique laser shot. The ratio of the number of spectra having sampled one particle (spectra therefore considered as positive) to that of the total amount of laser shots fired [16] yields the PSR (or Particle Sampling Rate). Spectra free of signal are discarded prior to the addition leading to the final spectrum. The latter is obtained by adding the intensities of all the positive spectra and multiplying the resulting sum by the particle sampling rate (PSR). It was shown by Panne and Hahn [17] that the sampling volume could be estimated from the particle sampling rate provided that the latter was not higher than a value of around 10%. With this condition

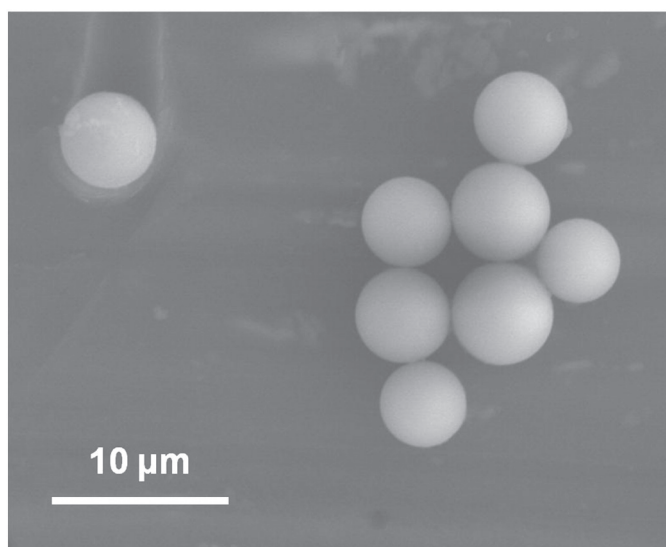


Fig. 2. SEM image of 5 μ m-sized borosilicate glass particles.

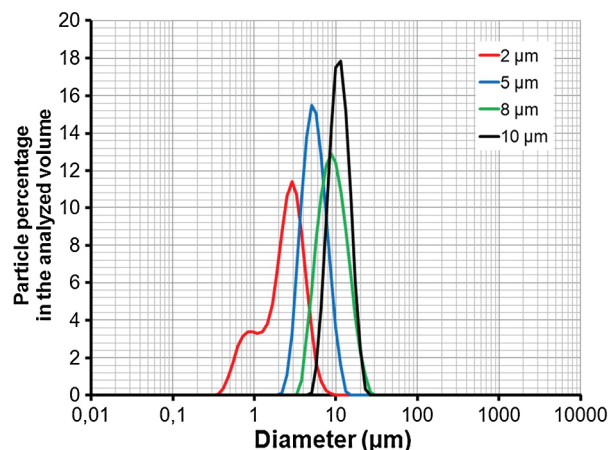


Fig. 3. Size distributions of borosilicate glass particles with sizes of 2, 5, 8 and 10 μ m obtained using Laser Diffraction Spectrometry (LDS).

fulfilled, an estimation of the sampling volume can be inferred from Eq. (1) below:

$$V_s = \frac{PSR}{100 \times C} \quad (1)$$

with V_s the sampling volume, C the number concentration of particles and PSR the particle sampling rate. This approach was applied in order to assess the volume of liquid sampled when analyzing particles using LIBS.

4. Results and discussion

4.1. Line selection and temporal settings

Given the relative abundances of the various elements constituting borosilicate glass particles (see Section 3.1) and the efficiency of the detection system as a function of wavelength, the Ca I line at 422.672 nm ($A_{ki} = 21.8 \times 10^7$ s⁻¹, E_i (eV) = 0.0 and E_k (eV) 2.9325118 [18]) was selected for these experiments. The evolution of the sampling volume and that of the SNR were estimated through the LIBS signal as a function of laser energy. Accordingly, time delays and gate widths were adjusted after having analyzed LIBS temporal evolution recorded when irradiating a CaSO₄ solution for each laser energy. Such procedure was motivated bearing in mind that the plasma volume tends to enlarge when increasing the energy. Such enlargement results in a much slower cooling speed thereby temporally shifting the time delays at which the recording of the given line of an element is optimized [19,20]. The obtained results are presented in Fig. 4. The optimized time delays were indeed found slightly shifted from one laser energy to another with values of 0.25, 1, 1, 2, 3, 4, 5, and 5 μ s for laser energies corresponding to 3, 5, 7, 10, 15, 30, 45, and 60 mJ. The gate width was fixed to 5 μ s.

4.2. PSR calculation

The determination of the PSR prior to that of the sampling volume necessitates appropriate data processing. A two step filtering procedure was utilized as suggested by Asgill and Hahn [21]. A first filtering algorithm was designed to select positive spectra. It was operated using a criterion designating a spectrum as positive when the peak of the line of interest minus its background was found higher than a threshold value defined as n times the noise intensity. The latter is calculated on both sides of the line (in its vicinity) of interest using the standard deviation formula. Several values of n were tested when running the algorithm for a given series of spectra. The selection of the threshold level implying the fixing of the n number was set using the following

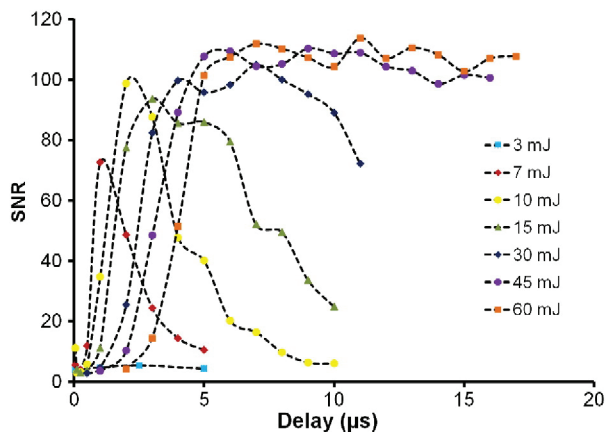


Fig. 4. Temporal evolution of the signal to noise ratio (SNR) corresponding to the Ca I line at 422.672 nm obtained when analyzing a CaSO_4 solution for several energies ranging from 3 to 60 mJ.

approach. Obviously, low values of n lead to select spectra that do not correspond to real lines. The algorithm is very likely to be misled if the accumulation of noise on pixels where the line of interest is expected to emerge happens to be higher than the defined threshold value. This eventually results in the recording of the so called false positives. Contrariwise, some of the real positives may be accidentally discarded when choosing high values for n . Thus, the n values were chosen so as to minimize the amount of false positives found when visually inspecting the retained spectra.

A second filtering algorithm was implemented to refine the selection. Indeed, poor repeatability of PSR calculation was obtained when only applying the above defined criterion. In addition, lots of the selected spectra (though not clearly identified as false positives) happen to display a very low signal to background ratio. They made the PSR increase without contributing much to the final signal. Thus, the intensity of the Ca line normalized to the maximum recorded intensity was plotted as a function of the percentage of spectra marked as positives (Fig. 5). Eventually, the PSR repeatability was found to stabilize when suppressing 30% of the spectra marked as positives whose intensities were below 10% of the highest recorded intensity. This is tantamount to neglecting minor hits corresponding to partial ablation of the particles. The PSR is therefore slightly underestimated by not taking into account minor hits.

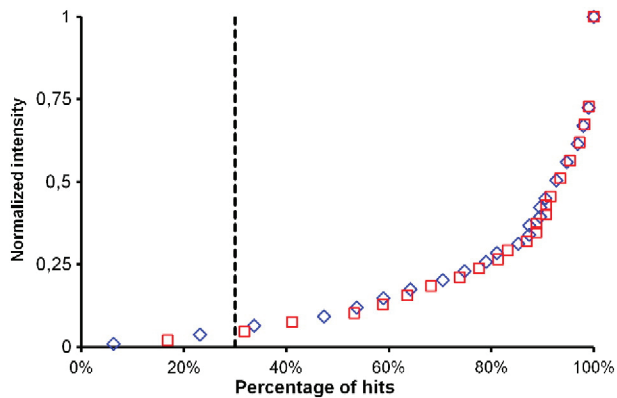


Fig. 5. Distribution of the percentage of spectra as a function of signal intensity normalized to the highest peak obtained when analyzing a suspension of 5 μm -sized particles using an energy of 15 mJ and time delay and gate width of 3 and 5 μs respectively. The vertical line represents the cut-off value under which peaks are no longer taken into account in the PSR calculation.

4.3. Evolution of the sampling volume as a function of laser energy

A first series of experiments was carried out with the aim in view to investigate the evolution of the sampling volume as a function of laser energy. Three series of spectra of 1000 laser shots each were recorded for several energies ranging from 3 to 60 mJ. Sampling volume variations as a function of laser energy is presented in Fig. 6. The particle sampling volume V_s was inferred from the PSR according to Eq. (1) as explained above. The obtained curve can actually be divided into two regions. Up to 15 mJ, the sampling volume is seen to grow larger with increasing energy with a steep slope. Contrariwise, only a very slight expansion is to be observed from 15 up to 60 mJ with a much lower slope. Eventually, the particle sampling volume does not prove to linearly expand from 3 to 60 mJ, almost saturating for a laser energy of around 15–20 mJ.

When analyzing silicon targets under similar experimental conditions by LIBS, namely using laser pulses of 5 ns duration at 532 nm, Milan and Laserna [22] observed a curve of similar shape plotting the evolution of the Si line at 288.158 nm as a function of laser fluence. The LIBS signal was found to saturate reaching a certain fluence value. Plasma shielding was concluded to explain such signal saturation. The same is very likely to apply when interrogating the liquid jet. There exists a laser fluence beyond which the sampling volume does not grow anymore owing to plasma shielding, preventing all of the laser pulses to reach the liquid jet.

The above presented results show how the sampling volume evolves with laser energy. Still, both the sampling volume and the SNR are expected to vary not only as a function of the deposited energy, but also through the laser fluence considering the interaction surface between laser pulses and the liquid jet. A first evaluation of this interaction surface can be made estimating the surface of the laser beam at $1/e^2$ of the peak intensity, assuming that the laser beam has an almost perfect Gaussian profile.

As no craters or marks may actually be printed on the liquid jet surface, the latter was replaced by a copper plate according to the following procedure. Images of the liquid jet were taken using the iCCD camera equipped with an objective and positioned perpendicularly to the laser beam. Position of the side-viewed surface of the liquid jet facing the laser beam was recorded identifying the corresponding vertical pixel row. The liquid jet was then replaced by a copper plate. Its side-viewed surface exposed to the laser beam was positioned aligning it with the same vertical pixel row as that used to spot the exposed face of the liquid jet. Craters were then drilled in copper for laser energies identical to those used when probing the liquid jet. Crater diameter (considering the inner rim of the crater on the material surface)

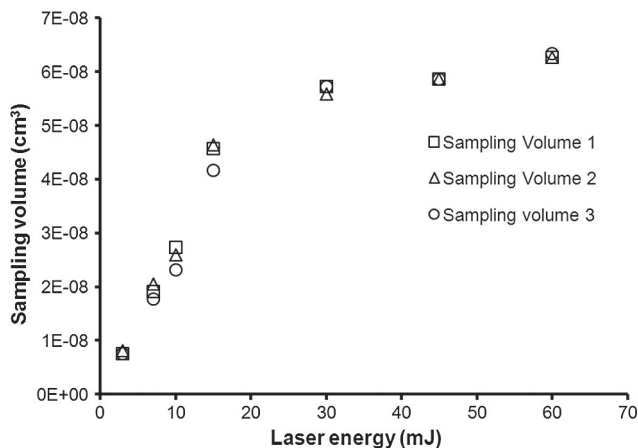


Fig. 6. Evolution of the sampling volume as a function of the laser energy recorded for three series of spectra of 1000 laser shots each.

evolution as a function of laser energy is shown in Fig. 7. The experimental points were found to fit quite well with a logarithmic equation below writing:

$$Y = 3247 \ln X + 2389. \quad (2)$$

Assuming that the laser beam used in this study has a perfect round Gaussian shape, the theoretical formula of the surface of the beam section derived from that of the laser fluence writes:

$$S = \frac{S_0}{2} \ln \left[\frac{2E_{\text{Laser}}}{\pi \omega_0^2} \times \frac{1}{\Phi_{\text{th}}} \right] \quad (3)$$

where S is the crater surface of a particular point in the beam and S_0 is the surface at $1/e^2$. E_{Laser} is the maximum energy at the center of the beam, ω_0 represents the $1/e^2$ radius and Φ_{th} the melting threshold fluence.

Identifying Eq. (2) with Eq. (3) allows determining S_0 whose value was found of about $6500 \mu\text{m}^2$ corresponding to a diameter of around $90 \mu\text{m}$. The applied laser fluence value was therefore estimated of around 235 J cm^{-2} with a laser energy of 15 mJ corresponding to saturation onset in Fig. 6.

4.4. Estimation of the sampled depth

The estimated value of the sampling volume was found to tend to saturate for energies of around $15\text{--}20 \text{ mJ}$ with an estimated laser–jet interaction surface of about $90 \mu\text{m}$. Though it may be difficult to determine a precise value of the sampling depth, it may be envisaged to assess its order of magnitude when probing a liquid jet in the conditions described above with nanosecond laser pulses of wavelength at 532 nm . At least two assumptions must be made to make an approximate calculation. First, the geometry of the sampling volume is not known with accuracy and must therefore be approximated by a cylinder. Second, the surface of the base of the cylinder may be approximated by S_0 assuming that the interaction surface between the laser pulses and the liquid jet is close to that value. Eventually, an estimation of the sampled depth h of around $7\text{--}10 \mu\text{m}$ may be drawn from the above calculated values of V_s (when saturation occurs, see Fig. 6) and S_0 . It proves to be much lower than the liquid jet thickness L ($\approx 1 \text{ mm}$) as $h/L \ll 1$. This indicates that an in-depth sampling is not achieved under such experimental conditions.

Considering estimations of thermal and optical penetration lengths compared with the above sampling depth tends to substantiate the hypothesis of plasma shielding. Indeed, depending on the material nature, the area affected by the laser pulses may be dominated either by

thermal or optical processes [23]. The thermal penetration length may be inferred from the following expression:

$$L_{\text{th}} = \sqrt{\chi \tau} \quad (4)$$

where χ represents the thermal diffusivity and τ the laser pulse duration. Given that the laser pulse duration is of around 4 ns and considering the thermal diffusivity of pure water $\chi \approx 1.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [24], a rough estimation of the thermal penetration length was found of around a few tens of nanometers ($L_{\text{th}} \approx 25 \text{ nm}$). The optical penetration length is contrariwise much higher than the thermal depth given that water is transparent to the laser wavelength at 532 nm (absorption coefficient $\gamma \approx 3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [25] and therefore $L_{\text{opt}} \gg 1 \text{ mm}$). The liquid jet heating is therefore far more dependent on optical properties than on thermal features. Accordingly, volumic heating prevails over surfacic heating given that $L_{\text{opt}} \gg L_{\text{th}}$. Still, the sampled penetration length verifies the following inequality when compared with its thermal and optical counterparts:

$$L_{\text{th}} < h < L_{\text{opt}}. \quad (5)$$

This tends to support the hypothesis that the laser pulses can no longer pass through the liquid jet, being blocked by the nascent plasma growing in the liquid.

4.5. Comparison of the sampling volume with possible maximum sampling volume

Comparing the measured sampling volume with say, the volume corresponding to the intersection of the laser beam with the liquid jet can help getting a better insight of the efficiency of laser sampling. The latter volume delimitates the largest amount of liquid possibly sampled by the laser (assuming that water sampling is only mostly achieved through laser interaction and not assisted by plasma vaporization). This maximum sampled volume may be approximated multiplying the liquid jet thickness ($L \approx 1 \text{ mm}$) by the roughly estimated laser–jet interaction surface S_0 ($6500 \mu\text{m}^2$). The so calculated volume MV_s (possible maximum sampling volume) equaling 10^{-6} cm^3 proves to be much larger than the sampling volume V_s which tends to saturate beyond $15\text{--}20 \text{ mJ}$ with values of around $6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ ($V_s/MV_s \ll 1$). Thus, the estimations of the sampling volume V_s and depth h and their comparison with a possible maximum sampling volume MV_s and the liquid jet thickness L respectively make it clear that the area sampled by the laser remains confined near the liquid jet surface. Such limitation has important consequences for the analysis of particles using a liquid jet in terms of sampling rate. Assuming a homogeneous distribution of particles within the liquid jet volume of cylindrical revolution, these results suggest that a large part of the particles will not be analyzed. Indeed, most of those located beyond the estimated sampling depth are not to be taken into account, thereby limiting the sampling rate using such configuration.

4.6. LIBS signal evolution as a function of particle sizes

When tackling the issue of the evolution of the LIBS signal-to-noise ratio as a function of various experimental parameters, the dependence of signal response as a function of particle sizes was broached first. Four suspensions with the same number concentration of $1.47 \times 10^6 \text{ particles/cm}^3$ containing particles with monodisperse distributions of $2, 5, 8$ and $10 \mu\text{m}$ were prepared. These were probed by LIBS recording series of individual spectra of 1000 laser shots with energy of 15 mJ . Positive spectra or particle hits were identified following the above described procedure (Section 4.2). The same total number of spectra was selected among the positive spectra for each probed suspensions, and therefore each particle size. Four final spectra were obtained by ensemble averaging an equal number of particle hits. The

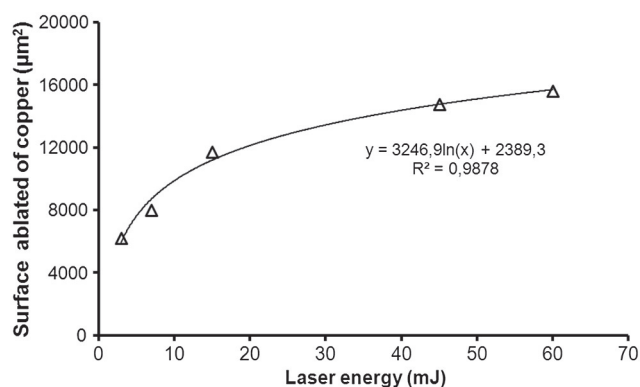


Fig. 7. Evolution of the diameters of craters drilled on copper as a function of laser energy. The curve has been fitted by a logarithmic expression to deduce the laser beam section at $1/e^2$ of the peak intensity.

dependence of peak to base ratio as a function of particle volume is presented in Fig. 8. The obtained graph shows that the LIBS signal does not vary as a function of particle size. As the LIBS signal is known to be proportional to the ablated mass, a linear dependence would be expected when carrying out these experiments. Two possible explanations may be suggested. Either such effect is the consequence of self-absorption or of non-complete vaporization of the particles, like that observed by Carranza and Hahn [26] when analyzing particles in air using LIBS. A similar result has recently been found by Diaz Rosado et al. [12] when analyzing micrometric-sized alumina particles in liquids using LIBS. A careful examination of the recorded data showed that non-complete vaporization was very likely to be the cause of signal saturation. The graph of Fig. 8 shows likewise that borosilicate particles were not entirely vaporized either for sizes ranging from 2 to 10 μm .

4.7. SNR evolution as a function of laser energy

As explained above, the estimation of the sampling volume is of primary importance to pinpoint the intrinsic limitations of the coupling of LIBS with the liquid jet as a sampling technique for particle analysis and therefore the detection limits inherent to such approach. Investigations on the SNR must be carried out along with those on the sampling volume in order to assess the LIBS response. The evolution of the SNR as a function of laser energy (see Fig. 9) was extracted from the very spectra recorded when analyzing the sampling volume (Section 4.2). As already stated when examining the graph of Fig. 6 the curve depicting the evolution of the SNR as a function of laser energy may be divided into two regions. The SNR linearly rises from 3 mJ up to 15–20 mJ. Such rise is likely to be accounted for by the expansion of the sampling volume as depicted in Fig. 6. All like the sampling volume, the SNR happens to saturate for energies beyond 15–20 mJ for the same reason than that mentioned when scrutinizing Fig. 6, namely plasma shielding.

4.8. Optimizing the sampling volume and the SNR through proper laser fluence settings

The optimization of the LIBS signal (under the experimental conditions described in this paper) implies that of the sampling volume along with that of the SNR. Both the SNR and the sampling volume were found to saturate beyond a laser energy of around 15–20 mJ corresponding to an estimated fluence of around 235 J/cm². This result shows that systematically applying high laser fluences is no use, as neither the sampling volume nor the SNR increase with increasing energy. Increasing energy will only enhance mechanical ablation (caused by the action–reaction principle, the expanding plasma pushing back the

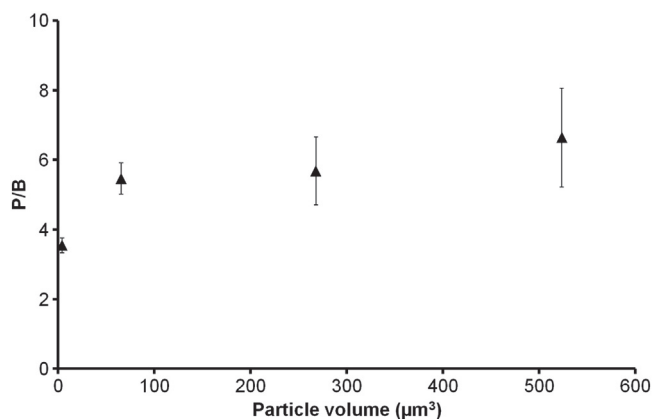


Fig. 8. Evolution of the peak to base (P/B) ratio of the Ca line at 422.672 nm as a function of the particle volume for particulates with sizes of 2, 5, 8 and 10 μm recorded obtained when using a laser energy of 15 mJ.

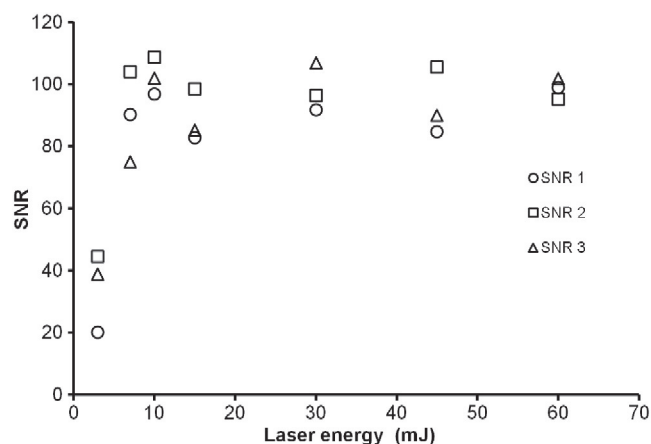


Fig. 9. Evolution of the signal to noise ratio (SNR) as a function of laser energy obtained using the same set of data as that utilized for Fig. 6.

liquid jet) within the liquid jet thereby making the inevitable problem of splashing gaining in importance.

5. Conclusion & perspectives

LIBS is deemed as a possible tool for in-situ analysis of particles for applications such as wastewater monitoring. With the aim in view to evaluate its potentialities in this context, suspensions of monodisperse borosilicate glass particles with sizes of 2, 5, 8 and 10 μm were analyzed coupling a liquid jet and LIBS. Nanosecond laser pulses at 532 nm with energies ranging from 3 to 60 mJ were utilized. The Ca I line at 422.672 nm was selected for spectrum recordings, the latter element being one of the major components of borosilicate particles. Thenceforth, the evolution of the sampling volume and of the SNR as a function of the laser energy was investigated. The dependence of the LIBS signal with different particle diameters was examined as well.

The sampling volume (along with the SNR) has been assessed using a conditional analysis procedure close to that implemented by Asgill and Hahn [21] when dealing with the analysis of micrometric-sized particles in air. It was found to linearly rise with laser energy up to 15 mJ whereas it exhibited saturation beyond this value. Such behavior was attributed to plasma shielding. Assuming an interaction surface equaling that at $1/e^2$ of the laser peak intensity experimentally estimated drilling marks in a copper plate, an estimation of the sampled depth was made. Along with these, a maximum accessible volume for sampling delimited by the interaction of the laser beam with the liquid jet was calculated. The comparison of the sampled volume and depth with the maximum accessible volume and the liquid jet thickness respectively clearly showed the surfacic nature of the interaction of the laser pulses with the liquid jet. Not all of the liquid jet thickness happens to be probed by the laser beam, thereby suggesting that particles positioned beyond the sampling depth are not taken into account for the analysis. The SNR was demonstrated to display the same tendency as that depicted by the sampling volume with signal saturation beyond 15 mJ. Last but not least, the LIBS signal (peak to base ratio) was found constant as a function of particle diameter, suggesting possible non-complete vaporization of particles. The latter explanation was confirmed by Rozado et al. [12] in an article dedicated to size effects occurring when analyzing particles by LIBS with a liquid jet.

Eventually, all these results point out the precautions of use and limitations of the liquid jet applied to particle analysis with LIBS using nanosecond pulse duration lasers at 532 nm. Indeed, laser fluence is to be set with care given that both the sampling volume and the SNR were seen to saturate. Increasing the laser fluence would only lead to increase splashing without improving the LIBS signal, only favoring mechanical ablation over liquid vaporization. Moreover, quantitative

analysis of micrometric-sized particles may be seriously limited by non-complete vaporization of particles. The conclusions drawn from these experiments suggest the use of a liquid sampling technique more adapted to the issue of micrometric-sized particle detection than the liquid jet.

Acknowledgments

This research was supported by the French Ministry of Ecology, Sustainable Development and Energy. We would like to thank M. Patrice Delalain for his assistance when using SEM and LDS instruments.

References

- [1] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 335A–366A.
- [2] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 347–473.
- [3] Y. Ito, O. Ueki, S. Nakamura, Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chim. Acta.* 299 (1995) 401–405.
- [4] R. Knopp, F.J. Scherbaum, J.I. Kim, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996) 16–20.
- [5] S. Nakamura, Y. Ito, K. Sone, Determination of an iron suspension in water by laser-induced breakdown spectroscopy with two sequential laser pulses, *Anal. Chem.* 68 (1996) 2981–2986.
- [6] C. Haisch, J. Lierman, U. Panne, R. Niessner, Characterization of colloidal particles by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), *Anal. Chim. Acta.* 346 (1997) 23–25.
- [7] T. Bundschuh, J.I. Yun, R. Knopp, Determination of size concentration and elemental composition of colloids with laser-induced breakdown detection/spectroscopy (LIBD/S), *Fresenius J. Anal. Chem.* 371 (2001) 1063–1069.
- [8] J.I. Yun, T. Bundschuh, V. Neck, J.I. Kim, Selective determination of Europium (III) oxide and hydroxide colloids in aqueous solution by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 273–278.
- [9] H. Hotokezaka, N. Aoyagi, Y. Kawahara, N.U. Yamaguchi, S. Nagasaki, K. Sasaki, S. Tanaka, Selective and in-situ determination of carbonate and oxide particles in aqueous solution using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for wearable information equipment, *Microsyst. Technol.* 11 (2005) 974–979.
- [10] N. Yamaguchi, H. Hotokezaka, S. Nagasaki, S. Tanaka, Direct quantitative analysis of particulate aluminum suspended in water using laser-induced breakdown spectroscopy, *Soil Sci. Plant Nutr.* 51 (2005) 911–916.
- [11] S.C. Snyder, W.G. Wickun, J.M. Mode, B.D. Gurney, F.G. Michels, The detection of palladium particles in proton exchange membrane fuel-cell water by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 65 (2011) 642–647.
- [12] J.C.D. Rosado, D. L'hermite, Y. Levi, Effect of particle size on laser-induced breakdown spectroscopy analysis of alumina suspension in liquids, *Spectrochim. Acta Part B* 74–75 (2012) 80–86.
- [13] D.W. Hahn, W.L. Flower, K.R. Hencken, Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 1836–1844.
- [14] J.E. Carranza, D.W. Hahn, Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 779–790.
- [15] J.E. Carranza, D.W. Hahn, Plasma volume considerations for analysis of gaseous and aerosol samples using laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1534–1539.
- [16] P.K. Diwakar, K.H. Loper, A.-M. Matiaske, D.W. Hahn, Laser-induced breakdown spectroscopy, for analysis of micro-and nanoparticles, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1110–1119.
- [17] U. Panne, D. Hahn, in: A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.), *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press, 2006, (chapter 5).
- [18] Lines on line, http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [19] B.T. Fisher, H.A. Johnson, S.G. Buckley, D.W. Hahn, Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 1312–1319.
- [20] T. Amodeo, C. Dutouquet, O. Le-Bihan, M. Attoui, E. Frejafon, On-line determination of nanometric and sub-micrometric particle physicochemical characteristics using spectral imaging-aided laser-induced breakdown spectroscopy coupled with a scanning mobility particle sizer, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 1141–1152.
- [21] M.E. Asgill, D.W. Hahn, Particle size limits for quantitative aerosol analysis using laser-induced breakdown spectroscopy: temporal considerations, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 1153–1158.
- [22] M. Milan, J.J. Laserna, Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 275–288.
- [23] I. Vladioiu, M. Stafe, C. Negutu, I.M. Popescu, The dependence of the ablation rate of metals on nanosecond laser fluence and wavelength, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (2008) 3177–3181.
- [24] D.W. James, The thermal diffusivity of ice and water between –40 and +60 °C, *J. Mater. Sci.* 3 (1968) 540–543.
- [25] W.M. Irvine, J.B. Pollack, Infrared optical properties of water and ice spheres, *ICARUS* 8 (1968) 324–360.
- [26] J.E. Carranza, D.W. Hahn, Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Anal. Chem.* 74 (2002) 5450–5454.