

## Détection des polluants métalliques particulaires dans les eaux par spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

Cheikh-Benoît Faye, Christophe Dutouquet, Tanguy Amodeo, Emeric Frejafon, Patrice Delalain, Olivier Aguerre-Chariol, N. Gilon-Delepine

### ► To cite this version:

Cheikh-Benoît Faye, Christophe Dutouquet, Tanguy Amodeo, Emeric Frejafon, Patrice Delalain, et al.. Détection des polluants métalliques particulaires dans les eaux par spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy). 12. Colloque international francophone sur les méthodes et techniques optiques pour l'industrie (CMOI 2011), Nov 2011, Lille, France. pp.NC. ineris-00973646

**HAL Id: ineris-00973646**

**<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973646>**

Submitted on 4 Apr 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.

# Détection des polluants métalliques particulaires dans les eaux par spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

*C.B. Faye<sup>(1)</sup>, C. Dutouquet<sup>(1)</sup>, T. Amodeo<sup>(1)</sup>, E. Frejafon<sup>(1)</sup>, P. Delalain<sup>(1)</sup>,  
O. Aguerre-Chariol<sup>(1)</sup>, N. Gilon-Delepine<sup>(2)</sup>*

*(1) INERIS, Institut National de l'Environnement industriel et des RISques  
Parc Technologique ALATA BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte*

*(2) LSA, Laboratoire des Sciences Analytiques UMR 5180  
Université Claude Bernard - Lyon 1 Bât. Curien (CPE)  
43, Bd du 11 novembre 191869622 Villeurbanne Cedex*

## 1. Contexte et objectifs de l'étude

A l'échelle européenne comme sur le plan national, les pollutions de l'air et des eaux sont des préoccupations majeures. Dans le but de mieux protéger et d'améliorer la qualité des eaux, la communauté européenne s'est dotée d'une directive cadre sur l'eau (DCE). Celle-ci vise d'ici 2015 à veiller à la non-dégradation et au maintien d'un bon état général des eaux. La directive vise une liste de polluants et parmi ceux-ci, les métaux lourds. Elle ne fait pas encore mention des nanoparticules manufacturées considérées comme polluants émergents. Néanmoins, ces dernières doivent être surveillées.

Aujourd'hui l'INERIS engage des actions de recherches axées sur la métrologie de l'environnement dans le but de contribuer à l'amélioration de la mesure des concentrations de polluants dans les eaux, avec comme applications le monitoring environnemental, le contrôle des effluents d'un procédé industriel, etc.

Réduire la pollution implique le suivi de ces polluants à l'état particulaire avec des outils adéquats. Les contraintes imposées par des réglementations de plus en plus strictes sur les métaux lourds et l'émergence de nouveaux polluants (nanoparticules) impliquent le développement de nouveaux outils aptes à répondre aux problématiques de mesurage posées et permettant une analyse in-situ, automatique et en temps réel.

La technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) a été retenue pour la conception de cet outil. Elle permet l'identification chimique élémentaire de l'eau in situ et en temps réel. Elle permet également la détermination de la concentration en masse du polluant aussi bien à l'état dissout qu'à l'état particulaire.

## 2. La technique LIBS à l'INERIS

La LIBS est une technique adoptée par l'INERIS dans le cadre de ses actions de recherche dédiées aux problématiques environnementales. Cette technique appartient à la famille des techniques de spectroscopie d'émission atomique. Elle permet d'obtenir une analyse qualitative et quantitative de la composition chimique élémentaire d'un échantillon (solide, liquide, gaz, aérosols). Elle consiste à focaliser une impulsion laser brève sur un échantillon. L'énergie des photons du rayonnement laser qui arrivent sur la surface de cet échantillon, provoque un échauffement brutal de la matière. Il en résulte une élévation très localisée de la température du matériau. Lorsque la fluence (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 et l'éjection de la matière de la surface du matériau sondé. La température initiale du plasma peut atteindre quelques dizaines de milliers de degrés. Une partie du rayonnement émis par le plasma est ensuite collectée grâce à une fibre optique reliée à un spectromètre couplé à un détecteur. Cette chaîne de collection de photons permet d'enregistrer des spectres de raies dans la gamme de longueurs d'onde du visible étendue du proche ultraviolet UV jusqu'au proche infrarouge IR (200 – 800 nm). Chaque raie renseigne sur la présence et éventuellement, avec calibration préalable, sur la concentration d'une espèce atomique présente dans l'échantillon.

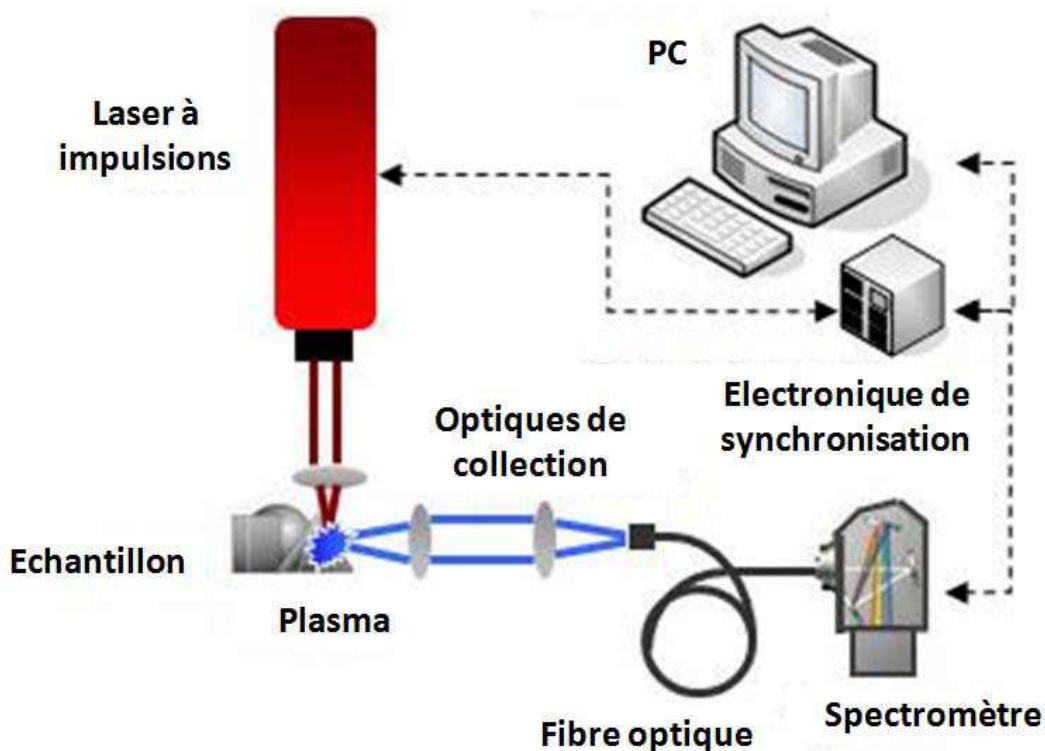


Figure 1  
Schéma d'un montage expérimental d'un LIBS standard [1]

La technique LIBS présente de nombreuses qualités pour des applications industrielles. D'abord, elle permet une détection simultanée de tous les éléments contenus dans un échantillon donné. De plus, l'échantillon n'a pas besoin d'une préparation préliminaire alors que beaucoup de mesures chimiques élémentaires nécessitent le déplacement de personnels sur site afin d'effectuer des prélèvements, la préparation en laboratoire et l'analyse. La LIBS n'est pas intrusive. Elle est potentiellement rapide et adaptée à l'analyse in-situ et à temps réel. Cette vitesse est fonction du nombre de tirs lasers nécessaire pour obtenir des résultats fiables. L'analyse à distance reste encore possible selon les besoins [2]. Ces qualités font de la LIBS, une méthode prometteuse de la chimie analytique.

Les instruments LIBS qui seront développés à l'INERIS auront vocation à fonctionner en automatique sur site, en temps réel selon les problématiques abordées et sans intervention manuelle, sauf maintenance.

### **3. La technique LIBS et l'analyse des particules dans les liquides**

#### **3.1. Choix du dispositif expérimental : Mode d'échantillonnage jet liquide**

La problématique de l'analyse des particules dans les liquides est de plus en plus étudiée. 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 de ces articles donne lieu à plusieurs configurations expérimentales (cuvette, cuvette-surface, jet liquide, dépôt sur substrat, gouttelettes). Le mode d'échantillonnage « jet liquide » (Cf. Figure 2) a été retenu pour le suivi en continu de particules micrométriques en suspension dans un liquide. La configuration « jet liquide » présente plusieurs avantages. D'abord, le volume de liquide interagissant avec le faisceau laser est bien défini. D'après Samek et al. [3], ce volume est représenté par la section du faisceau laser multipliée par l'épaisseur du jet. Ensuite, les éclaboussures sont réduites car la totalité du liquide qui interagit avec le faisceau laser est vaporisée. En outre, la durée de vie du plasma observée sur jet liquide, est beaucoup plus importante que celle obtenue avec l'analyse dans la masse/volume du liquide où les temps d'observation de lumière du plasma sont extrêmement courts, habituellement de l'ordre 1 $\mu$ s ou moins. Enfin, les limites de détections obtenues avec le jet liquide sont meilleures que dans d'autres configurations telles que l'analyse directe du liquide dans une cuvette. Un flux de gaz de gainage peut également être utilisé afin d'améliorer le confinement du jet et obtenir un meilleur rapport signal sur bruit pour la détection des raies atomiques des éléments.

Cependant l'utilisation de ce mode d'échantillonnage n'est pas sans problème. De plus, selon les particules utilisées, il y'a risque d'obstruction de la buse lorsque la charge en particules est importante. Dans ce cas l'échantillon est placé dans un bain à ultrasons pour prévenir des effets d'agglomération de particules afin d'éviter que la buse permettant la sortie du jet ne soit obstruée.

#### **3.2. Dispositif expérimental jet liquide**

Le schéma présenté ci-dessous (Cf. Figure2) expose le dispositif expérimental utilisé pour l'analyse des particules dans les liquides. Un laser Nd : YAG a été utilisé pour obtenir un faisceau laser pulsé de durée 4 ns pour une longueur d'onde de 532 nm avec une fréquence de 20 Hz et une énergie variant de 0 à 100mJ. Le faisceau laser a un diamètre de 6 mm. La trajectoire du faisceau a été orientée vers le jet liquide grâce à un miroir et une séparatrice dichroïque. Une lentille plan convexe de focale 100 mm a été utilisée pour focaliser le faisceau laser sur le jet liquide. Une pompe péristaltique fonctionnant à un débit de 75 mL/min assure l'alimentation en solution d'un capillaire qui garantit la production d'un jet uniforme d'épaisseur 1 mm. Une entrée (buse) est également prévu pour l'arrivée d'un gaz de gainage afin d'assurer d'une part un écoulement laminaire et d'autre part la réduction des éclaboussures sur les optiques. Le signal spectroscopique est obtenu grâce à la collection de la lumière du plasma induit par laser. Cette collection se fait dans l'axe de propagation du plasma à l'aide de la lentille focalisant le faisceau laser, la séparatrice dichroïque et une deuxième lentille plan convexe qui cette fois-ci focalise la lumière du plasma sur l'entrée d'une fibre optique. Cette dernière est montée sur un plateau muni de vis micrométriques permettant un réglage fin dans les trois dimensions. Le signal collecté par la fibre, est alors transmis à un spectromètre couplé à un détecteur, qui le décompose en un spectre de raies d'émission avec l'aide d'un PC qui permet de contrôler les paramètres d'acquisition tels que :

- Le délai d'acquisition ( $t_d$ ) qui représente le temps écoulé entre le tir laser et le début de l'enregistrement du signal avec la caméra
- Le temps d'intégration ( $g_w$ ) qui représente le temps d'exposition de la matrice CCD au signal lumineux du plasma
- Le gain ( $g$ ) qui permet l'amplification du signal

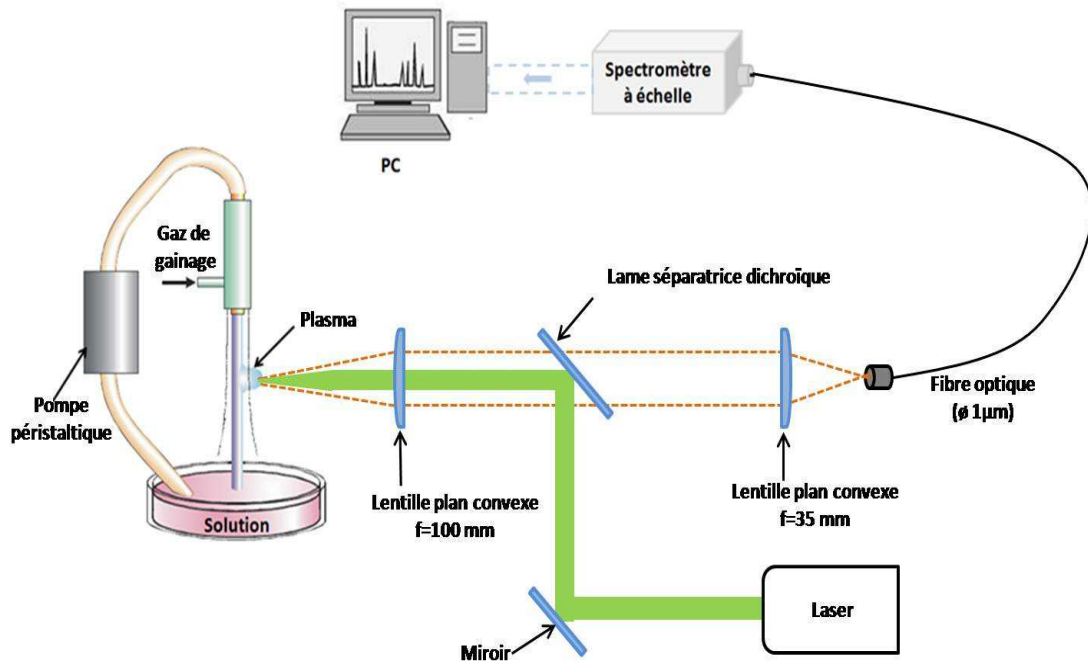


Figure 2

Schéma du montage expérimental utilisé pour l'analyse LIBS sur jet liquide.

## 4. Résultats préliminaires de l'analyse des particules dans un jet liquide par LIBS

### 4.1. Imagerie plasma

Une série d'expériences visant à caractériser les propriétés du plasma tels que la taille et la morphologie a été réalisée. L'initiation, la forme, la stabilité et la cinétique d'un plasma induit par laser sont fonction de plusieurs paramètres. Ils dépendent de l'ouverture numérique du faisceau laser, de la longueur d'onde laser, de l'énergie du laser ainsi que des propriétés du milieu ambiant (nature chimique, pression). Tout d'abord, une calibration spatiale de la caméra CCD a été effectuée afin de pouvoir déduire les tailles de plasma et du jet liquide. Ensuite, de nombreuses images de plasma créé sur le jet liquide sans particules, ont été enregistrées. Les délais, temps d'intégration, gains et valeurs des atténuations des filtres (densités optiques) sont reportés sur la figure 4. Les énergies utilisées pour la création du plasma sont 30, 60 et 100 mJ. Chaque image provient de l'accumulation de 10 tirs laser.

Les courbes montrant l'évolution de la taille du plasma (Cf. figure 3), indiquent que la taille longitudinale de plasma s'accroît avec l'énergie du laser tandis que sa taille transversale suit moins cette évolution et a tendance à rester constante dans le temps. L'augmentation de la taille longitudinale du plasma est aussi fonction du temps. En effet, au delà de 2000 ns, la taille du plasma diminue quelque soit l'énergie du laser. L'augmentation de la taille du plasma

en fonction de l'énergie, entraine la variation de l'intensité du plasma. Si l'intensité du plasma augmente, le signal collecté pourra être optimisé afin d'avoir des raies atomiques plus intenses.

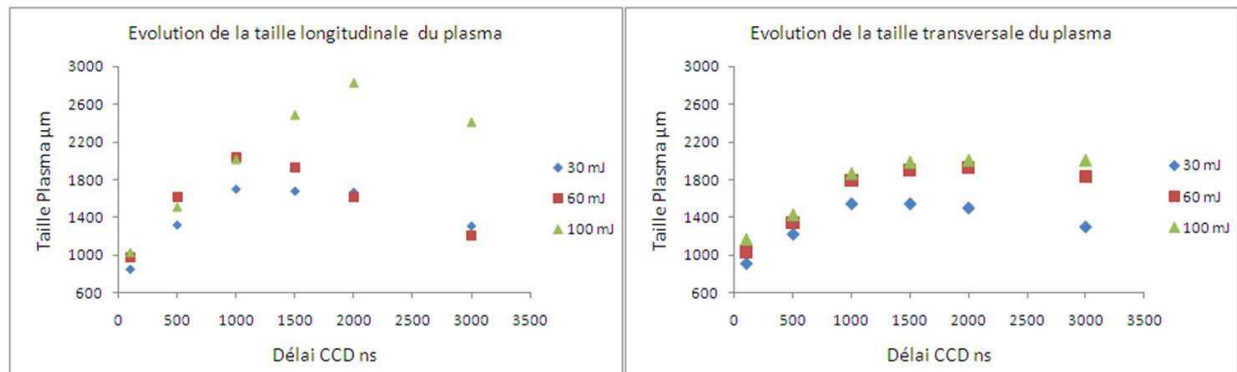


Figure 3  
Evolution de la taille du plasma sur jet liquide sans particules

Les images de plasma obtenues présentent une morphologie proche d'une forme sphérique (Cf. figure 4). En augmentant l'énergie du laser, on s'attend à une augmentation de l'échantillonnage. Cependant, l'augmentation de l'énergie peut créer un claquage du faisceau laser dans l'air. Ceci peut se traduire par une morphologie de plasma en pointe ou de forme conique. Ce phénomène de claquage n'est pas souhaitable et n'a pas été observé. Il favorise un écrantage du signal d'intérêt et conduit à des résultats de répétabilité désastreux [1].

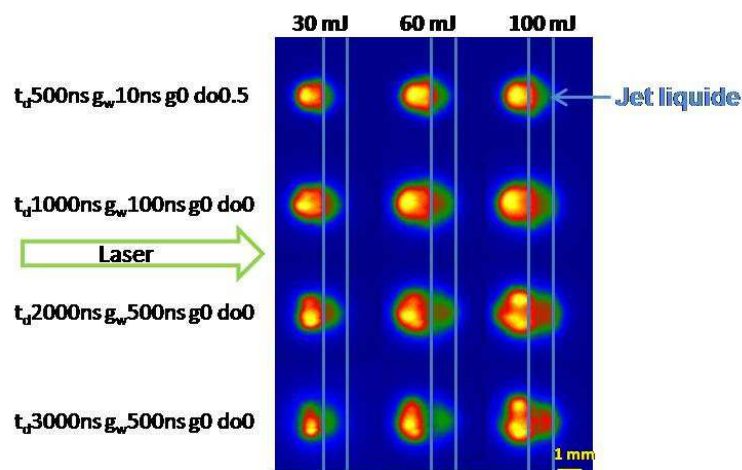


Figure 4  
Morphologie du plasma sur jet liquide sans particules

Comme le signal LIBS est extrait de l'émission du plasma, ce dernier se doit parfaitement stable afin d'obtenir des performances analytiques adéquates. De ce fait, des expériences complémentaires ont été réalisées. L'analyse des images obtenues met en évidence une très bonne reproductibilité des plasmas et il n'y a pas d'évolution de la morphologie avec l'augmentation de l'énergie.

## 4.2. Analyse LIBS

L'interaction du faisceau laser avec le jet liquide est un point clef de l'optimisation du signal LIBS car elle conditionne l'efficacité d'échantillonnage de la technique pour l'analyse des particules. L'analyse des spectres obtenus sur jet avec des particules en suspension, a permis une première évaluation de l'efficacité d'échantillonnage des particules dans le jet. La solution particulaire utilisée a une concentration de 0,24 g/L soit 240 ppm et la taille des particules est de  $5\pm 0,5$   $\mu\text{m}$ . La suspension de particules avec une telle taille a été choisie afin de simuler des agrégats de nanoparticules dans les liquides. Les énergies laser utilisées dans cette expérience sont de 15, 30 et 60 mJ. Le délai d'acquisition du signal varie entre 500 et 6000 ns avec des pas de 500 ns. Le temps d'intégration est de 500 ns et le gain réglé à 150. L'influence de l'ouverture numérique et de l'énergie du faisceau laser sur le taux d'échantillonnage des particules dans le jet liquide, a été évaluée. Le taux d'échantillonnage est estimé égal au rapport du nombre de spectres positifs (présence d'une raie atomique) sur le nombre total de tirs laser effectué.

Ainsi, avec un nombre total de 1000 tirs laser pour chaque délai, un taux d'échantillonnage moyen de 10% est obtenu avec une première ouverture numérique du faisceau laser pour chaque valeur d'énergie citée ci-dessus. En augmentant l'ouverture numérique et en répétant l'expérience une seconde fois dans les mêmes conditions, on obtient un taux d'échantillonnage moyen de 20%. L'augmentation de l'ouverture numérique fait accroître l'échantillonnage.

Ce résultat va permettre le choix des paramètres essentiels à l'optimisation du signal LIBS tels la bonne ouverture numérique et l'énergie adéquate à l'ablation laser. Par la suite, la qualité des mesures sera évaluée par des indicateurs de performances analytiques (sensibilité, répétabilité, courbes de calibration, limites de détection,...) en laboratoire et sur le terrain. Les limites de détection obtenues lors des mesures, seront comparées aux valeurs de la réglementation.

## 5. Bibliographie

- [1] A. MIZIOLEK, V. PALLESCHI & I. SCHECHTER « Laser Induced Breakdown Spectroscopy – Fundamentals and Applications » Cambridge University Press (2006)
- [2] 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)
- [3] O. SAMEK & AL. « Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in-situ analysis of liquid samples » Opt. Eng. 39(8) 2248-2262 (August 2000)